

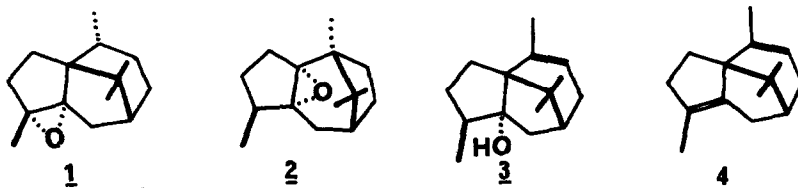
TRANSPOSITIONS A ETAPES MULTIPLES DE L'EPOXYDE DU β -PATCHOULENE

LUU Bang, Ian G. GUEST et Guy OURISSON

Laboratoire Associé au C.N.R.S., Université Louis Pasteur
Institut de Chimie, Esplanade, 67-Strasbourg, France.

(Received in UK 6 April 1972; accepted for publication 12 April 1972)

Nous avons décrit précédemment l'action de l'acide formique (1) et celle de SnCl_4 (2) sur l'époxyde de cypérène 1, dont les produits découlent de transpositions à étapes multiples. Le mécanisme de ces transpositions a ceci de particulier que la première étape au moins est une transposition non-concertée. Nous décrivons maintenant une autre série de transposition à étapes multiples, dont la première étape est également non-concertée.



L'époxyde du β -patchoulène 2 (3) traité par l'éthérate de BF_3 dans l'éther éthylique, donne l'alcool éthylénique 3 (rdt. 60%) déjà décrit par Büchi et coll. (3); en plus, nous isolons un produit nouveau, un éther 5 (rdt. 30%).

L'époxyde 2, traité par l'éthérate de BF_3 dans le benzène pendant 10 min. ou par SnCl_4 dans le benzène pendant 5 min., donne le même éther 5 (rdt. 50%) et un mélange d'hydrocarbures contenant essentiellement le diène 4 [R.M.N.: δ 0.82 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.56 (m, 3H), 1.72 (m, 3H) et 5.11 (m, 1H)].

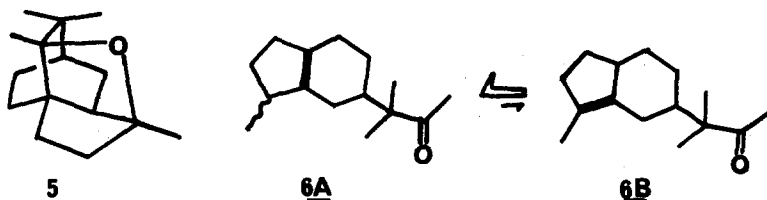
L'époxyde 2, traité par SnCl_4 dans le benzène pendant 6 h, donne une cétone 6 (rdt. 40%) et un mélange d'hydrocarbures.

L'alcool 3 ne donne dans aucune condition l'éther 5 (et vice versa), mais, dans tous les cas, il fournit le diène 4. Par contre l'éther 5 traité par SnCl_4 donne exclusivement la cétone 6.

Le produit 5, $[\alpha]_D -135^\circ$ (4), est un isomère de l'époxyde 2. Le spectre I.R. et l'inertie vis-à-vis de l'hydruure de lithium et d'aluminium et du diéthylamidure de lithium, de même que l'inertie vis-à-vis des réactifs courants d'ouverture d'éthers, font penser à un éther bi-tertiaire.

Dans son spectre de R.M.N., tous les signaux des groupes méthyles sont des singulets dont deux sont attribuables à des groupes $\text{CH}_3\text{-C-}$ ($\delta = 0,87$) et deux à des groupes $\text{CH}_3\text{-C-O-}$ ($\delta = 1,03$ et $1,13$). Par addition du complexe $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (5), un des signaux de $\text{CH}_3\text{-C-}$ reste peu déplacé ($\Delta\delta = 0,12$); les trois autres groupes de méthyles sont déplacés rapidement vers les champs faibles ($\Delta\delta = 0,36$; $0,35$ et $0,32$). Nous proposons d'après ces propriétés spectrales et des considérations mécanistiques [vide infra], la structure hypothétique 5 pour cet éther.

Une confirmation radiocristallographique de cette structure est en cours, sur l'adduit cristallisé obtenu par traitement de l'éther 5 avec l'acide ferrocyanhydrique (6).



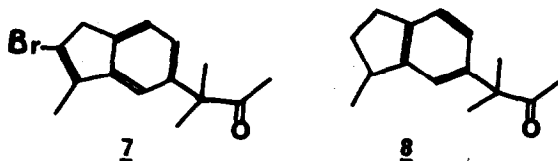
Le produit 6 est en fait un mélange séparable de deux isomères, équilibrables en milieu acide. Ce sont des isomères de l'époxyde 2 et de l'éther 5.

Le produit majeur (80%) est l'isomère 6A : I.R. $\nu_{\text{C=O}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$, $[\alpha]_{\text{D}} + 69^\circ$, D.C. $\Delta\epsilon_{294} = +0,21$. R.M.N. un $\text{CH}_3\text{-CH}$ $\delta = 0,95$ (d) $J = 6,5 \text{ Hz}$, deux $\text{CH}_3\text{-C}$ $\delta = 1,05$ (s, 3H), $1,08$ (s, 3H) et un $\text{CH}_3\text{-CO-C-}$ $\delta = 2,12$ (s). Par addition du complexe $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (7), le signal du méthyle secondaire se déplace peu ($\Delta\delta = 0,9$), contrairement aux signaux des deux méthyles singulets ($\Delta\delta = 8,1$ et $7,4$) et du signal de $\text{CH}_3\text{-CO-C-}$ ($\Delta\delta = 11,5$).

Le produit mineur (20%) est l'isomère 6B : I.R. $\nu_{\text{C=O}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$, $[\alpha]_{\text{D}} - 8^\circ$, D.C. $\Delta\epsilon_{292} = +0,22$. R.M.N. deux $\text{CH}_3\text{-CH-}$ $\delta = 1,09$, un $\text{CH}_3\text{-C=C-}$ $1,58$ (m), et un $\text{CH}_3\text{-CO-C-}$ à $2,1$ (s). Par addition du complexe $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, le signal du méthyle sur double liaison se déplace peu ($\Delta\delta = 0,5$), contrairement aux signaux des deux méthyles quaternaires ($\Delta\delta = 8$ et $8,3$) et de celui du méthyle de la méthyl cétone ($\Delta\delta = 12$).

Traitées par NaBH_4 , les produits 6A et 6B donnent des alcools secondaires dont le proton H-C-OH donne un quartet. $\delta = 2,8$ ($J = 6,5 \text{ Hz}$).

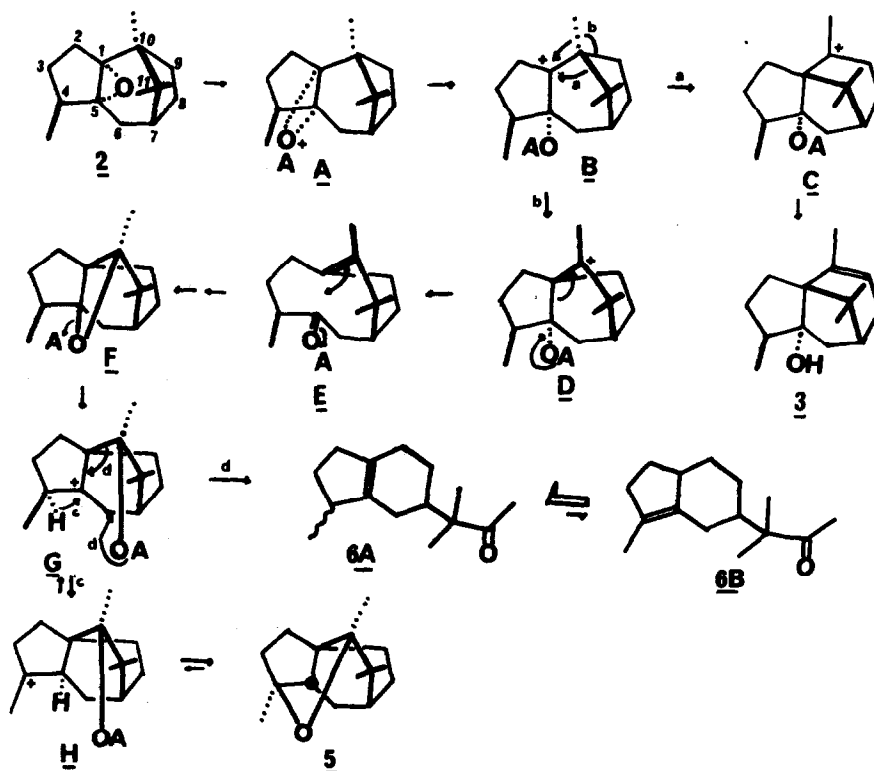
L'action du perbromure de triméthyl phényl ammonium sur le mélange 6 donne un mélange de bromocétone avec aromatisation de l'un des cycles (rdt. 60%) et bromation incomplète en α du carbonyle. Traité par LiI (8), ce mélange de bromocétone donne un produit homogène 7. I.R. $\nu_{\text{C=O}} = 1710$, U.V. $\epsilon_{266} = 13\,700$. Son spectre de R.M.N. révèle deux $\text{CH}_3\text{-C-}$ ($\delta = 14,8$ (s, 6H), un $\text{CH}_3\text{-C=C-}$ ($\delta = 2,06$ (m)), un méthyle de méthyl cétone ($\delta = 1,89$ (s)), un méthylène ($\delta = 3,5$ (m, 2H)), et trois protons aromatiques ($\delta = 7,12$ (m)).



La cétone 7, hydrogénée avec PtO_2 , donne la cétone 8. I.R. $\nu_{\text{C=O}}$ 1710, U.V. $\epsilon_{270} = 2140$, ϵ_{277} et $265 = 1860$. Le spectre de R.M.N. de 8 révèle un méthyle secondaire ($\delta = 1.27$, $J = 6.5$ Hz), deux méthyles ($\delta = 1.47$, s) et un méthyle de méthyl cétone ($\delta = 1.91$, s) et trois protons aromatiques vers $\delta = 7.1$. Nous avons réalisé une synthèse totale non-ambigüe du produit 8, et l'identité des deux échantillons (R.M.N., I.R., S.M.) confirme la structure des cétones 6A et 6B.

Mécanisme.

La configuration relative du cycle oxyrannique de l'époxyde 2 et de l'hydroxyle de l'alcool 3 est déterminée comme étant trans par rapport au méthyle secondaire en C-4, par l'emploi des complexes d'Eu (III). Par conséquent, le cycle oxyrannique de 2 est α (9), ce qui impose un départ non-concerté au mécanisme de transposition, qui pourrait être le suivant :



Le cation A pourrait subir une migration éventuellement concertée de la liaison C-10/C-11, de C-10 à C-1, ce qui donnerait l'alcool 3. Le même cation pourrait subir la migration de la liaison C-10/C-9 de C-10 à C-1 et la transposition ne peut alors plus être concertée.

Une réaction de "rétro-Prins" sur le carbocation D suivie d'une réaction de Prins interne (10) donne éventuellement l'oxétane E dont l'ouverture, suivie d'une migration en 1,2 de l'ion hydrure de C-4 à C-5 et une cyclisation nouvelle donnent l'éther 5. L'ouverture de ce dernier fournit avec une migration d'hydrure le mélange 6.

La transposition globale 2 → 6 fait intervenir 4 transpositions au moins. Elle s'accompagne certainement d'une réduction des tensions du système.

Remerciements.

Nous remercions le Prof. D. Goldsmith et les Dr. A. Greene et Y. Tanahashi pour de très utiles discussions, la Royal Society pour une bourse à I.G.G. et les Ets Roure-Bertrand et Justin Dupont (Grasse) pour la fourniture de produits de départ, et une aide matérielle ayant facilité la réalisation de ce travail.

Notes et références

- (1) LUU Bang, M.A. DIAZ-PARRA et G. OURISSON, Tetrahedron Letters, 1969, 227.
- (2) LUU Bang et G. OURISSON, Tetrahedron Letters, 1969, 3761.
- (3) G. BUCHI, W.D. Mac LEOD et J. PADILLA, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 4438.
- (4) Tous les nouveaux composés ont fourni des analyses centésimales satisfaisantes. Les propriétés spectrales (I.R., R.M.N., U.V.) sont en accord avec les structures indiquées. $[\alpha]_D$ dans CHCl_3 , R.M.N. dans CDCl_3 avec TMS comme référence interne (60 MHz, unités), I.R. dans CCl_4 , U.V. dans EtOH et D.C. dans dioxane.
- (5) R.E. RONDEAU et R.E. SIEVERS, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1522.
- (6) A. BAEYER et V. VILLIGER, Ber., 1902, 35, 1201.
- (7) P. BELANGER, C. FREPPEL, D. TIZANE et J.C. RICHER, Chem. Comm., 1971, 266; Z.W. WOLKOWSKI, Tetrahedron Letters, 1971, 821.
- (8) J.M. TOWNSEND et T.A. SPENCER, Tetrahedron Letters, 1971, 137.
- (9) M. DOBLER, J.D. DUNITZ, G. GUBLER, H.P. WEBER, G. BUCHI et J. PADILLA, Proc. Chem. Soc., 1963, 383.
- (10) B.N. BLACKETT, J.M. COXON, M.P. HARTSHORN et K.E. RICHARDS, Tetrahedron, 1969, 25, 4999; I.G. GUEST et B.A. MARPLES, J. Chem. Soc. (C), 1970, 1626.