

SYNTHESE, EQUILIBRE TAUTOMERE et PYROLYSE  
de L'HYDROXY-6 HEXENE-4 AL CIS

François COLLONGES et Gérard DESCOTES

Département de Chimie Organique, E. S. C. I. L.  
43 Boulevard du 11 Novembre 1918  
69621- VILLEURBANNE (France)

(Received in France 13 February 1973; received in UK for publication 19 February 1973)

La synthèse et la cyclisation d'  $\epsilon$ -cétols insaturés cis ont été précédemment décrites (1). L'obtention de cétones vinylocyclopropaniques cis était expliquée par le passage par un intermédiaire non isolé correspondant à la méthyl-7 dihydro-2,5 oxépine. La publication par RHOADS et COCKROFT (2) d'un équilibre entre les vinylocyclopropane carboxaldéhydes et la dihydro-2,5 oxépine indiquait déjà une certaine stabilité de l'oxépine non substituée et permettait d'envisager l'obtention d'un héli-acétal 8 correspondant à la forme tautomère cyclique d'un  $\epsilon$ -aldol tel que 7.

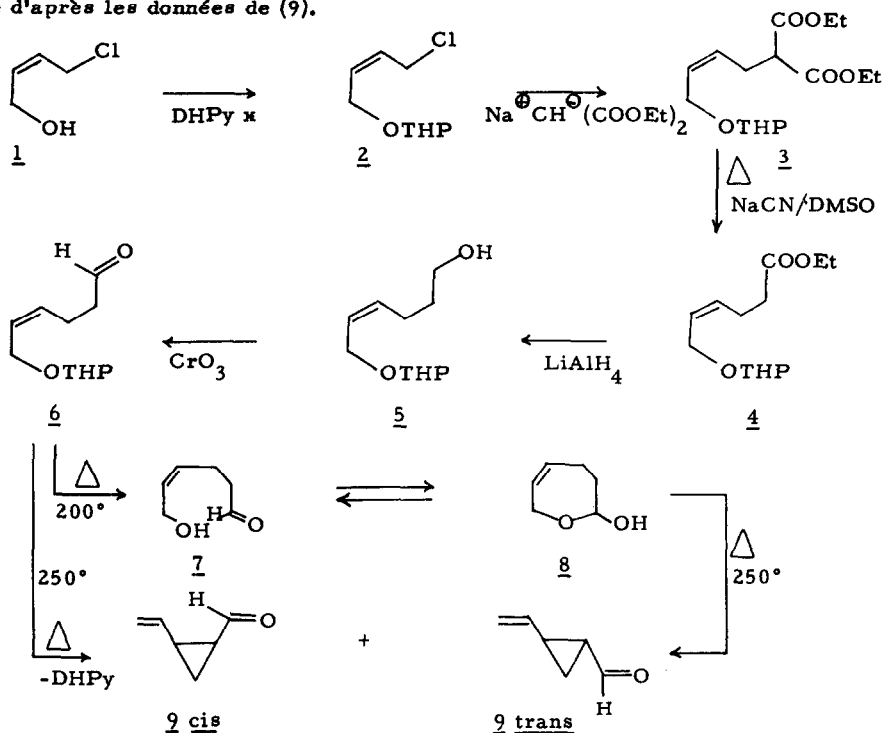
Nous décrivons la préparation d'un  $\epsilon$ -aldol insaturé correspondant à l'hydroxy-6 hexène-4 al cis, étudions l'équilibre tautomère entre la forme linéaire 7 et la forme cyclique 8 et enfin précisons la nature des produits de pyrolyse de cet aldol.

La condensation du chloro-4 butène-2 ol-1 cis 1 avec le malonate d'éthyle sodé conduit aux produits de substitution linéaire attendus, mais également aux diesters de carbocyclisation vinylocyclopropanique et cyclopenténique comme dans le cas du dichloro-1,4 butène-2 (3). Par contre, par blocage préalable de la fonction alcool de 1 avec le dihydropyrane, l'éther 2 donne le diester 3 qui est soumis à une décarbéthoxylation selon KRAPCHO et coll. (4). Ce procédé d'obtention de 4 semble plus facile que celui décrit récemment par COREY et KIRST (5). Après réduction par  $\text{LiAlH}_4$ , l'ester insaturé 4 est transformé en alcool 5, qui est ensuite oxydé par le complexe  $\text{CrO}_3$  - pyridine (6) pour former l'aldéhyde éthylénique 6. L'hydrolyse acide de 6 ne permet pas d'isoler facilement l'aldol insaturé 7, qui est obtenu en mélange avec le tétrahydropyranol-2. Par contre, le passage de 6 sur colonne de Carbowax à  $200^\circ$ , conduit à l'aldol 7 et au dihydropyrane.

L'aldol 7 ( $M = 114$ ;  $\nu(\text{OH}) = 3400$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ) présente un équilibre tautomère décelable par RMN entre 7 et la forme cyclique 8 (62 % dans  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  à  $30^\circ\text{C}$ , par intégration du singulet aldéhydique de 7 ( $\delta_{\text{CHO}} = 10,06 \text{ ppm}$ ) et du triplet héli-acétalique de 8 ( $\delta_{\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}} = 4,45 \text{ ppm}$ ). Une étude en fonction de la température précise les valeurs thermodynamiques de cet équilibre ( $\Delta S^\circ = 14,5 \text{ u. e. s.}$ ,  $\Delta H^\circ = 4,7 \text{ kcal/mole}$ ). Une élévation de température favorise l'obtention de forme linéaire 7, comme dans le cas récemment étudié pour les  $\gamma$  et  $\delta$ -cétols saturés (7).

Les  $\epsilon$ -aldols saturés donnent lieu également à un équilibre tautomère précédemment étudié (8).

Par passage de 6 à 250°C sur colonne de silicone SE-52 à 250°, on observe une carbocyclisation en aldéhydes vinylocyclopropaniques 9 *cis* + *trans*, aisément caractérisée d'après les données de (9).



$\times$  DHPy : dihydropyranne ; THP : tétrahydropyranmyle.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Y. BAHUREL, F. COLLONGES, A. MENET, F. PAUTET, A. PONCET, G. DESCOTES *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 2203.
- (2) S. J. RHOADS et R. D. COCKROFT, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 2815.
- (3) K. C. MURDOCK et R. B. ANGIER, *J. org. Chem.*, 1962, 27, 2395.
- (4) A. P. KRAPCHO, G. A. GLYNN et B. J. GRENON, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 215.
- (5) E. J. COREY et H. A. KIRST, *J. amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 667.
- (6) R. RATCLIFFE et R. RODEHORST, *J. org. Chem.*, 1970, 35, 4000.
- (7) J. E. WHITING et J. T. EDWARD, *Canad. J. Chem.*, 1971, 49, 3799.
- (8) L. COTTIER et G. DESCOTES, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 4557.
- (9) G. OHLOFF et W. PICKENHAGEN, *Helv. chim. Acta.*, 1969, 52, 880.