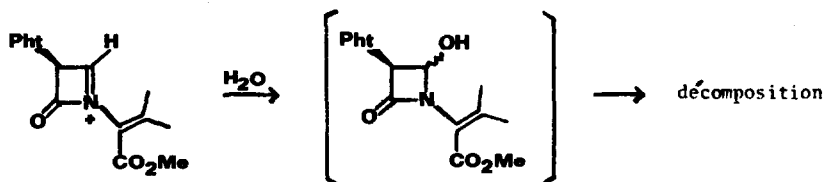


TABLEAU a

XH	Conditions	Rdt. de II ^b	Cis/Trans ^c	Fusion		RMN β -Lactames ^d
				I Ia cis I Ia trans	I Ib cis I Ib trans	
a: MeOH	Reflux 3,5 h; SeO ₂	56%	1/2,5		184-185 ^o	5,32; 5,46 (4 Hz) 5,43; 5,62 (1,5 Hz)
b: EtOH	Reflux 3 h; SeO ₂	62%	1/3		120-121 ^o 150-151 ^o	5,45 ^f 5,26; 5,65 (1,5 Hz)
c: CCl ₃ CH ₂ OH	THF:CCl ₃ CH ₂ OH (5:1); Reflux 14 h; BF ₃ , Et ₂ O	65%	1/4,5		9	5,57; 5,73 (4 Hz) 5,43; 6,02 (1,5 Hz)
d: CH ₂ CHCH ₂ OH	Dioxan:CH ₂ CHCH ₂ OH (10:1); Reflux 2 jours; BF ₃ , Et ₂ O	41%	1/3		9	h
e: CH ₃ CO ₂ H	Reflux 10 min; SeO ₂	72%	1/3,5		146-147 ^o	5,26; 5,68 (1,5 Hz) 5,63; 6,42 (4,2 Hz) 5,40; 6,56 (1,2 Hz)
f: HCO ₂ H	Chauffage 70 ^o 10 min; SeO ₂	74%	1/1,2		183-184 ^o 120-121 ^o	5,66; 6,57 (4,2 Hz) 5,43; 6,68 (1,5 Hz)
	20 ^o ; 5,5 h; SeO ₂	45%	1/0,8 ^j			

^a Les produits II ont été totalement caractérisés par leurs données physiques (RMN, IR, SM). Une analyse satisfaisante a été obtenue pour les produits cristallisés; les autres sont identifiés par SM à haute résolution; ^b Les rendements décrits sont obtenus après chromatographie sur silice; ^c Déterminé par RMN; ^d CDCl₃, TMS, δ ppm; ^e Cristallise avec une faible proportion de l'isomère trans; ^f Spectre pris dans la pyridine-D₅: 5,65 et 5,91 ppm (4,5 Hz); ^g Composés isolés sous forme de mousse cristalline; ^h Les protons du β -lactame sont masqués par les protons vinyliques de l'éther allylique; ⁱ L'isomère I If cis cristallise directement presque quantitativement dans un mélange AcOEt/Ether de pétrole; ^j On récupère dans cette réaction 36% de produit de départ.

Nous croyons que les réactions s'effectuent par voie d'un intermédiaire du genre III, parce que les réactions effectuées sur les composés I cis et trans purs donnent le même mélange d'isomères II. Ce résultat s'oppose à d'autres réactions de déplacement du chlore en C2 décrites auparavant^{1a}.

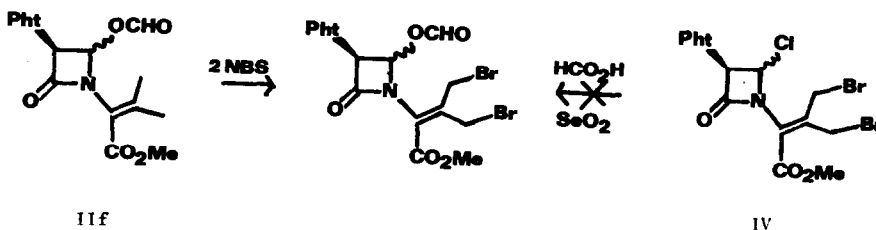


III

De façon générale les alcools et acides utilisés pour ces réactions sont anhydres. La présence d'eau dans le milieu donne lieu à la formation de produits polaires non caractérisés. Ces produits proviennent vraisemblablement d'une addition d'hydroxyle sur l'intermédiaire III. Une étude systématique a été effectuée avec l'acide formique. Avec un mélange acide formique/eau 75/25 les produits Iif ne sont formés qu'à l'état de traces, et pour un mélange 50/50 aucun produit caractérisable n'a pu être isolé.

Signalons que les composés de type II ne peuvent être épimérisés en C2 ni déplacés par un autre acide. Par exemple les composés IIa, traités par l'acide formique en présence de SeO_2 , ne donnent pas les produits Iif.

Les composés II peuvent être fonctionnalisés sur les méthyles du groupe isopropylène selon la méthode déjà décrite^{1b}. De façon surprenante, le groupement formate ne peut être introduit sur le composé dibromé IV^{1b}. On récupère dans cette dernière réaction après 72 h plus de 60% de produit de départ.



Iif

IV

Nous poursuivons à l'heure actuelle nos travaux sur ces azétidinones⁷.

REFERENCES ET NOTES

- 1a. S. WOLFE, W.S. LEE, G. KANNENGIESSER et J.B. DUCEP, Can. J. Chem., **50**, 2894 (1972).
- 1b. S. WOLFE, W.S. LEE, J.B. DUCEP et G. KANNENGIESSER, Can. J. Chem., **50**, 2898 (1972).
- 1c. S. WOLFE, J.B. DUCEP, G. KANNENGIESSER et W.S. LEE, Can. J. Chem., **50**, 2902 (1972).
2. E.G. BRAIN, A.J. EGLINGTON, J.H.C. NAYLER, M.J. PEARSON et R. SOUTHGATE, Chem. Comm., 229 (1972); K. HEUSLER, Helv. Chim. Acta, **55**, 388 (1972).
3. J.C. SHEEHAN, D. BEN-ISHAI et J.U. PIPER, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 3065 (1973).
4. La présence d'acide de Lewis accélère la formation des produits de type II. Avec l'acide formique la réaction nécessite environ 10 h en présence de SeO_2 pour être totale. En absence de SeO_2 on récupère après 12 h 36% de produit de départ pour 27% de produits IIf formés. En présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, cette réaction ne marche pas. Les produits IIf formés, et plus généralement les produits II sont instables dans les conditions de réaction, soit qu'il y ait addition d'une nouvelle molécule d'acide ou d'alcool avec ouverture du β -lactame, soit que ces produits se décomposent.
5. Le dioxyde de sélénium a été utilisé originellement pour tenter d'effectuer une oxydation allylique des méthyles isopropyléniques. Il ne nous a pas été possible d'oxyder ceux-ci, même dans des conditions de réaction plus énergiques ⁶.
6. S. WOLFE, C. FERRARI et W.S. LEE, Tetrahedron Letters, 3385 (1969).
7. Nous remercions le Conseil National de Recherches du Canada pour la subvention de ce travail.