

L'OXYDATION DES ALCOOLS ALLENIQUES PAR L'EAU OXYGENEE :
UNE NOUVELLE METHODE D'OBTENTION DES OXA-3 CYCLANONES ^x

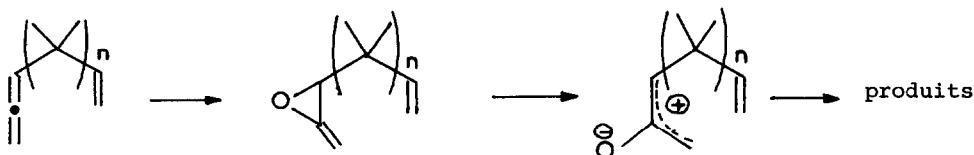
M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL, J. GRIMALDI et P. SYLVESTRE-PANTHET

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences de Saint-Jérôme
Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4

(Received in France 26 February 1976; received in UK for publication 23 March 1976)

L'oxydation des triènes-1,2,4 et des triènes-1,2,5 de structure convenable par les peracides conduit respectivement à des cyclopenténones (1) et à des bicyclo [3.1.0] hexanones-2 (2) obtenues avec de bons rendements.

L'interprétation de ce résultat est aisée si l'on admet l'oxydation sélective du système diénique cumulé et la formation transitoire d'un oxyde d'allène, suivie d'isomérisation en un intermédiaire dipolaire à chaîne ouverte (zwitterion "oxyallyle") capable de s'additionner intramoléculairement à la double liaison résiduelle pour donner le cycle.



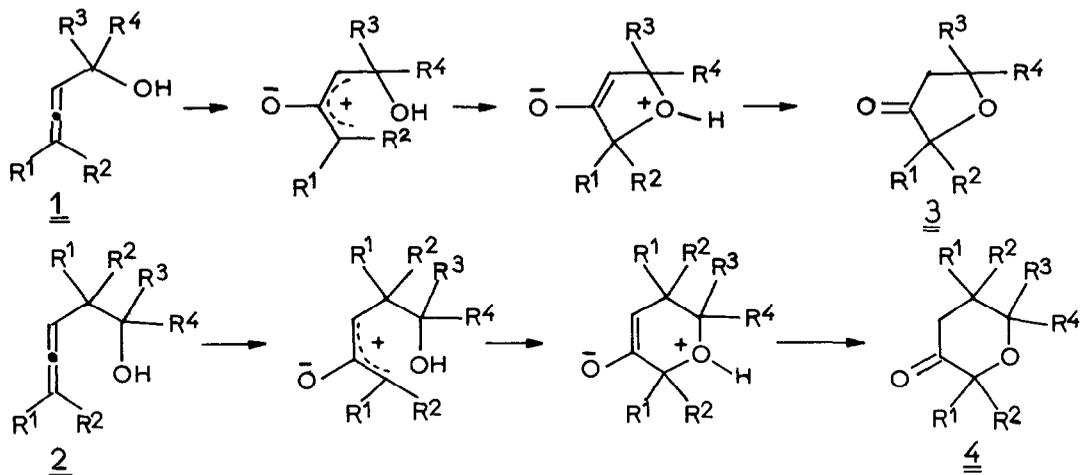
L'intervention d'oxyallyles dans de nombreuses réactions paraît difficile à mettre en doute (3) et de nouvelles applications basées sur leurs réactions intermoléculaires avec d'autres types de fonctions ont été récemment développées (voir 4 et références citées).

Dans la mesure où l'époxydation sélective d'un système allénique ouvre également un accès aux zwitterions "oxyallyle", les allènes fonctionnalisés, porteurs d'une fonction riche en électrons (atomes disposant de doublets libres, groupements insaturés), constituent d'excellents modèles pour évaluer les nouvelles possibilités synthétiques offertes par ces intermédiaires dans des réactions intramoléculaires, donc hautement favorisées.

Nous apportons ici nos premiers résultats concernant l'oxydation d'alcools α et β alléniques 1 et 2. Pour éviter des réactions secondaires dues à l'attaque du zwitterion par l'anion carboxylate dérivant du peracide utilisé (5), nous avons effectué l'oxydation par le système $H_2O_2 - C_6H_5CN$ dans les conditions données par (6).

D'après le schéma jusqu'ici admis, la réaction devrait conduire à la formation d'oxa-3 cyclanones 3 et 4.

^xCe travail est effectué dans le cadre du contrat D.G.R.S.T. n° 75 70132 et avec l'aide financière de la D.G.R.S.T.



a : $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = R^4 = \text{H}$ - b : $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{CH}_3$; $R^4 = \text{H}$
c : $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$

C'est ce que l'expérience confirme pleinement, et dans cinq des six cas examinés on isole les composés 3 et 4 attendus. On note cependant que les rendements en oxa-3 cyclanone sont faibles ou nuls dans le cas des alcools primaires : 3a est obtenu avec un rendement de 10 % et 4a n'est pas isolable. Ils s'améliorent beaucoup lorsqu'on passe aux alcools secondaires (rendements en 3b et 4b = 60 %) et deviennent à peu près quantitatifs avec les alcools tertiaires 1c et 2c, les oxa-3 cyclanones constituant alors le seul produit isolable.

Les produits isolés ont été identifiés sur la base de leurs données spectroscopiques (I.R. et R.M.N.). En R.M.N. ils ne présentent pas de signaux attribuables à un proton vinylique, et en I.R. on note l'absence de bande allénique et la présence d'une forte bande vers 1745 cm^{-1} pour 3 et vers 1715 cm^{-1} pour 4 (vibration $\nu \text{ C=O}$ des cyclanones à 5 ou 6 chaînons).

Les masses moléculaires mesurées par spectrométrie de masse sont conformes aux structures proposées.

L'oxydation des alcools α et β alléniques par le système H_2O_2 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ constitue donc une nouvelle méthode d'accès aux oxa-3 cyclanones, dont l'intérêt réside en ce qu'elle utilise des substrats aisément accessibles (7, 8) et un agent d'oxydation peu onéreux. Son extension à d'autres composés alléniques comportant un hétéroatome autre que l'oxygène est actuellement en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - a) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, *Tetrahedron Letters*, 3269 (1969) ;
 b)..... Ibid *Bull. Soc. chim.*, 957 (1971).
- 2 - a) J. GRIMALDI, M. MALACRIA et M. BERTRAND, *Tetrahedron Letters*, 275 (1974) ;
 b)..... Ibid *Bull. Soc. chim.*, 1725 (1975).
- 3 - H.M.R. HOFFMANN, *Angew. Chem. int. Ed.*, 10, 819 (1973).
- 4 - a) R. NOYORI, S. MAKINO, T. OKITA et Y. HAYAKAWA, *J. org. Chem.*, 40, 806 (1975)
 b) R. NOYORI, T. SOUCHI, et Y. HAYAKAWA, *J. org. Chem.*, 40, 2681 (1975).
- 5 - J. GRIMALDI, M. MALACRIA et M. BERTRAND, *Bull. Soc. chim.*, 1731 (1975).
- 6 - C.B. PAYNE, *Tetrahedron*, 18, 763 (1962).
- 7 - J.J. COWIE, P.D. LANDOR et S.R. LANDOR, *Chem. Comm.*, 541 (1969).
- 8 - R.S. BLY et S.U. KOOCK, *J. amer. chem. Soc.*, 91, 3292 (1969).