

OXYDATION DU CAMPHENE PAR LE PERBENZOATE DE t-BUTYLE, CATALYSEE PAR DES SELS DE CUIVRE. SYNTHÈSE DE L'ALCOOL NOJIGIKU.

Marc JULIA, Daniel MANSUY et Patrick DETRAZ

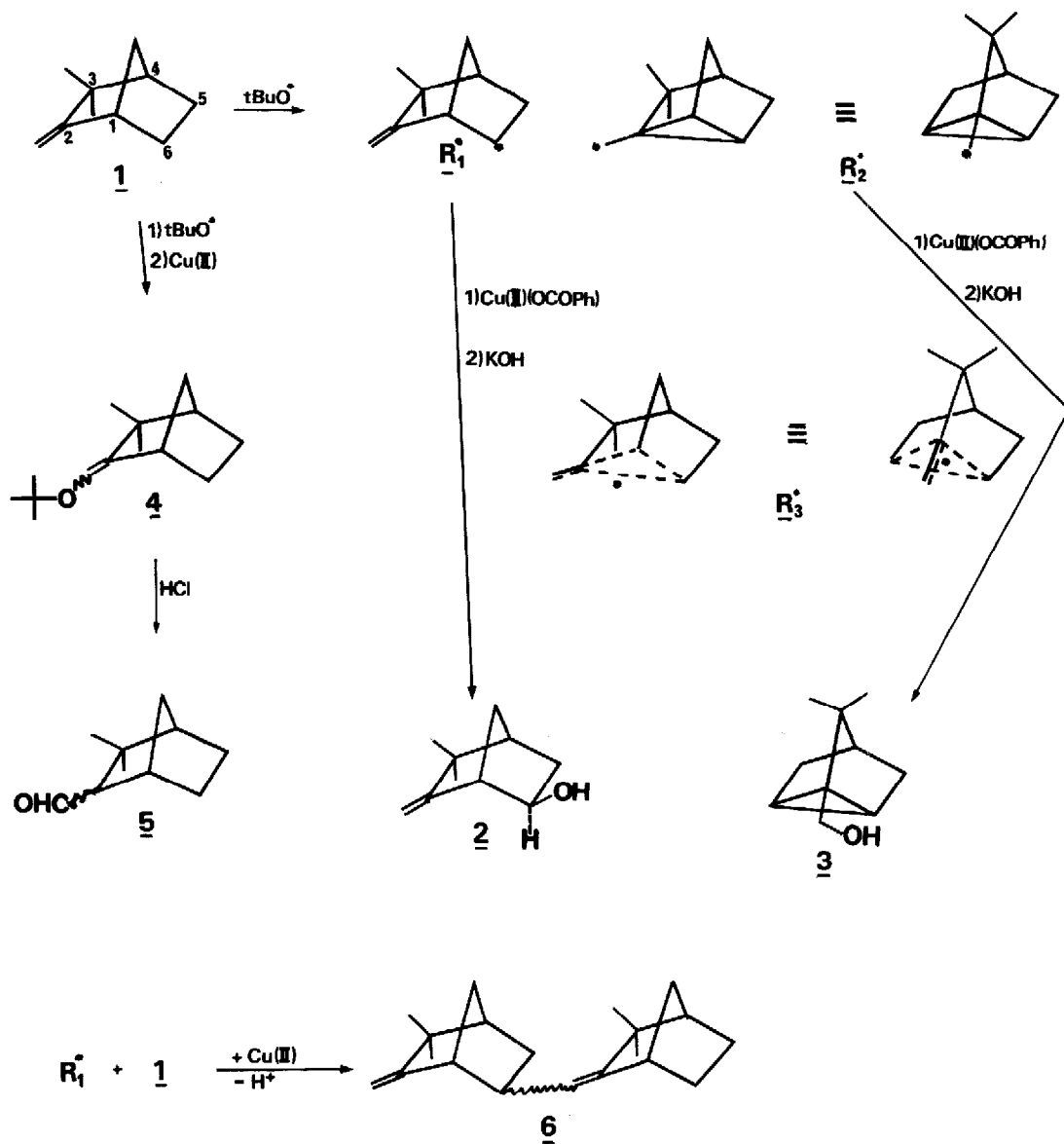
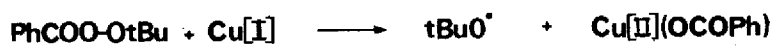
Laboratoire de Chimie de l'E.N.S., associé au C.N.R.S. n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 12 April 1976; received in UK for publication 7 May 1976)

La substitution directe d'un hydrogène lié à un carbone sp_3 par un groupe acyloxy a été réalisée sur un grand nombre de substrats par action d'un perester en présence d'une quantité catalytique de sels de cuivre (réaction de Kharasch-Sosnovsky) (1). Les rendements de ces réactions dépendent essentiellement de la mobilité radicalaire de l'hydrogène à substituer ; c'est ainsi que diverses oléfines, notamment le cyclohexène, sont fonctionnalisées en position allylique de façon quasi quantitative. Nous avons appliqué cette réaction au camphène, 1, qui présente la particularité de ne posséder qu'un hydrogène allylique situé d'une façon qui ne permet pas à la conjugaison de s'exercer, ainsi que 11 hydrogènes en position homoallylique. Sa réaction avec l'hypochlorite de t-butyle conduit au chloro-6 camphène exo avec un rendement faible (2).

On chauffe à 80°C le camphène, 1, avec le perbenzoate de t-butyle en présence de chlorure cuivreux et de benzoate cuivrique dans l'acétonitrile (proportions molaires : 4/1/2.10⁻³/10⁻²/1,5). La disparition de la bande IR du carbonyle du perester n'est totale qu'après 48 h, alors que la réaction du cyclohexène est terminée en 1 h environ. Après saponification, le mélange réactionnel est constitué de trois types de composés :

- des alcools (Rdt total : 23%) : les deux principaux constituants sont le camphénol-6 exo, 2, (Rdt : 10%, F = 60°C, Litt.(3a) F = 58-59°C, Litt.(3b) F = 59,5-60°C ; RMN (Varian A60) : δ = 4,85ppm (1H,s), 4,62(1H,s), 3,75(1H,dd, J=3 et 6,8Hz), 2,6(1H,m), 2,17(1H,q,J=6,8,13 et 1Hz), 1,87(1H,m), 1,66(2H,m), 1,17(1H,J=3,13 et 2,5Hz), 1,05 et 1(2x3H,s)) et le tricyclol, 3 (Rdt=7%, F=110-112°C, Litt.(4) F = 111-112°C). Le camphénol-6 endo, 2', n'a pu être détecté (CPV) dans le mélange réactionnel. Des échantillons authentiques des alcools 2 et 2' ont été obtenus respectivement par transposition du tricyclol 3, préparé selon (4), par HClO₄ 1N, et par réduction par LiAlH₄ de la camphénone-6 (5). Les attributions de la stéréochimie en 6 des alcools 2 et 2' précédemment indiquées (2, 3a, 5, 6, 7) ont été confirmées par comparaison de leurs spectres



RMN ^1H et ^{13}C ainsi que de leur spectre IR (ν_{OH} pour 2 et 2', 10^{-3}M dans CCl_4 , respectivement 3610 et 3540 cm^{-1} , l'abaissement de 70 cm^{-1} pour 2' étant dû à une liaison hydrogène intramoléculaire avec la double liaison).

- des éthers (Rdt total : 8%) : les deux constituants très majoritaires de cette fraction (Rdt : 4 et 1,5%) sont les éthers éthyléniques isomères 4, Z et E : pour les deux isomères : IR : $\nu_{\text{C}=\text{C}}=1680\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}}=1240\text{ cm}^{-1}$, spectre de masse (70 ev) $M/e = 208(\text{M}^+)$, $152(\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8)$, $137(\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3)$, 123, 109, 57, 41 ; pour l'isomère majoritaire : RMN (CCl_4) : 5,75ppm(1H,s), 3,05(1H,m), entre 1,9 et 1,3(7H,m), 1,2(9H,s), 1,05 et 1,01(2x3H,s) ; pour l'isomère minoritaire : RMN : 5,95ppm(1H,s), 2,55(1H,m), entre 1,9 et 1,35(7H,m), 1,2(9H,s), 1,15 et 1,10(2x3H,s). Une coupure acide de ces éthers (HCl 6N à 0°C , sous N_2 , 24h) conduit aux aldéhydes 5 endo et exo qui ont été identifiés à des échantillons authentiques (CPV, IR, RMN, spectre de masse) préparés selon (8).

- des carbures (Rdt total : 7%) : nous n'avons isolé (CPV préparative) que le constituant très majoritaire (Rdt : 5%) dont les spectres de masse ($M/e : 270(\text{M}^+)$, $255(\text{M}^+-\text{CH}_3)$, 227, 187, 149, 133), IR (1655 et 875 cm^{-1} : vinyle $\alpha\alpha'$ disubstitué) et RMN (4,7-5ppm(1H,m), 4,67 et 4,5(2x1H,s), entre 2 et 3ppm(2H,m), entre 2 et 1,2(12H), entre 1,05 et 0,97(12H, plusieurs singulets), indiquent qu'il s'agit d'un mélange des quatre isomères possibles du composé 6.

La formation des alcools 2 et 3 s'explique bien par l'arrachement d'un hydrogène en position 6, conduisant au radical R'_1 . On constate que le transfert de coordinat benzoate par Cu(II) s'effectue exclusivement par la face exo probablement par suite de l'encombrement de la face endo et la conjugaison homoallylique. La transposition du radical R'_1 en R'_2 suivie du transfert de coordinat par Cu(II) conduit au benzoate de l'alcool 3.

Il est intéressant de noter que l'alcool 2 obtenu à partir du camphène actif $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +70^\circ$ (Litt. (9) $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +103,5^\circ$) conduit à un alcool 2 actif $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9^\circ$ (12) (Litt. (7) $[\alpha]_{\text{D}} = +12^\circ$) Cette rétention d'activité optique permet d'exclure l'intervention du radical non classique symétrique R'_3 . L'augmentation de la concentration en ions Cu(II) du milieu (par addition de naphte-nate de cuivre : 1 mole par mole de perbenzoate) augmente la proportion 2/3 (de 1,3 à 2,4) ce qui est en accord avec l'intervention d'un radical discret R'_1 et son piégeage par Cu(II).

Ceci constitue une synthèse simple (malgré le faible rendement) de l'alcool 2 récemment isolé du "chrysanthemum japonense" (7). La relation ainsi établie avec le camphène en confirme la configuration absolue.

La formation des éthers 4 s'explique au mieux par une addition du radical tBuO^\cdot sur la double liaison du camphène 1. Cette réaction qu'on n'observe en général que sur des oléfines activées (10) est ici en compétition avec l'arrachement lent de l'hydrogène en 6. La réaction d'élimination oxydante

(11) de Cu(II) sur le radical intermédiaire conduit normalement aux éthers 4.

Les carbures 6 résultent vraisemblablement de l'addition de R'₁ sur une deuxième molécule de camphène (en compétition avec le transfert de coordinat benzoate par Cu(II)) suivie d'une oxydation avec élimination d'un proton en β par Cu(II).

REFERENCES

- (1) D.J. Rawlinson et G. Sosnovsky, Synthesis, 1 (1972)
- (2) B.H. Jennings et G.B. Herschbach, J. Org. Chem., 30, 3902 (1965)
- (3a) H.G. Richey, T.J. Garbacik, D.L. Dull et J.E. Grant, J. Org. Chem., 29, 3095 (1964)
- (3b) P. Lipp, Ber., 80, 165 (1947)
- (4) M. Hanack et H. Eggenesperger, Ann., 648, 3 (1961)
- (5) M. Gaitonde, P.A. Vatakencherry et Sukhdev, Tetr. Letters, 30, 2007 (1964)
- (6) H.G. Richey, J.E. Grant, T.J. Garbacik et D.L. Dull, J. Org. Chem., 30, 3909 (1965)
- (7) A. Matsuo, Y. Uchio, M. Nakayama, Y. Matsubara et S. Hayashi, Tetr. Letters, 48, 4219 (1974)
- (8) P. Hirsjarvi, P. Eenila, J. Peltonen, L. Pirila et A. Paallysaho, Suomern Kemistilehti, 36B, 126 (1963) ; Chem. Abstr., 59, 15313c (1963)
- (9) W.R. Vaughan et R. Perry, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3168 (1953)
- (10) J.M. Surzur et M.P. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 1861 (1973)
- (11) J.K. Kochi, Free radicals, vol. II, Wiley-Interscience, 590 (1973)
- (12) Pouvoir rotatoire d'un échantillon de pureté $\geq 97\%$ (CPV) obtenu après 2 chromatographies sur colonne et une CCM préparative.

Nous remercions M. Babin pour l'aide expérimentale et les Professeurs P.v.R. Schleyer et J.K. Kochi pour d'intéressantes discussions.