

TRANSPOSITION DE COPE-CLAISEN
SIGMATROPIE (3,3) DE DERIVES VINyliQUES D'ALLENOLS ET D'ENYNOLS

par M. HUCHÉ

Laboratoire de chimie organique de l'ENSCP
11, rue P. et M. Curie, 75231 PARIS Cedex 05

(Received in France 13 March 1976; received in UK for publication 15 June 1976)

Depuis la découverte, par Claisen en 1912 (1), du réarrangement thermique de l'éther d'allyle et de vinyle en un composé carbonylé homoallylique, ce type de réaction a été très étudié (2) et utilisé en synthèse. Il est admis aujourd'hui que de telles transformations entrent dans la famille des sigmatropies d'ordre (3,3).

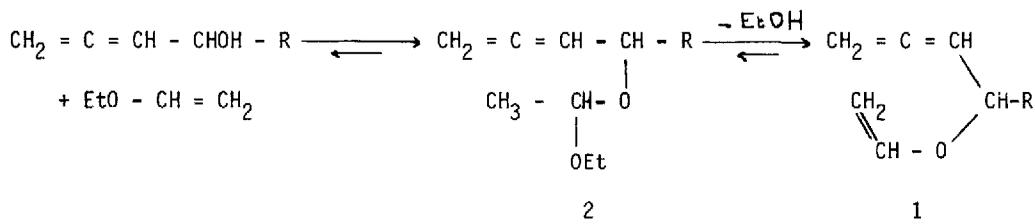
Nos précédents travaux ayant porté sur des molécules pouvant subir ce type de réaction et possédant des structures particulières, alléniques (3, 4) et ényniques (5, 6), nous avons voulu les compléter en apportant quelques résultats nouveaux concernant leurs cinétique et stéréochimie.

Etude cinétique :

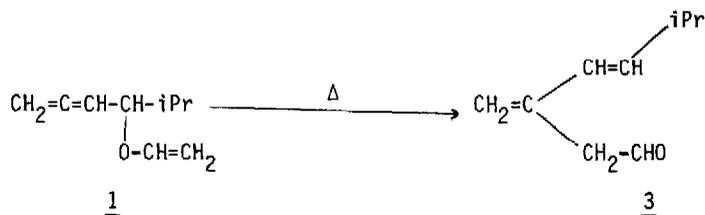
Une publication du laboratoire (4) a décrit le réarrangement (3,3) de quelques éthers vinyliques d'alcools α -alléniques : la vinylation directe, par l'éthoxyéthylène de ces alcools a été rendue possible par l'emploi du trifluoracétate mercurique en présence de phosphate monosodique ; les éthers formés ont conduit thermiquement aux aldéhydes diéniques attendus.

Il nous a paru utile de compléter cette étude en déterminant l'énergie d'activation de la transposition de l'un de ces éthers.

La réaction de vinylation des alcools est particulièrement intéressante pour les composés de formule $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{R}$, ceux-ci donnant de bons rendements en éther vinylique 1 et peu d'acétal 2.



Nous avons fait notre étude cinétique sur le composé 1 possédant R = isopropyle, celui-ci pouvant être obtenu rigoureusement pur (distillation sur colonne à bande tournante). L'alcool α -allénique de départ a été obtenu suivant la méthode de Landor (7).



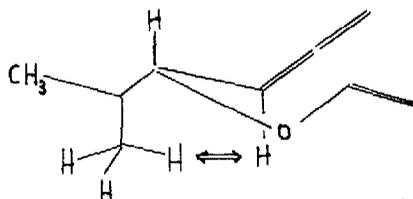
Seul l'isomère trans de l'aldéhyde 3 est obtenu, ce qui correspond à une position équatoriale de l'isopropyle dans l'état de transition pseudocyclohexanique de forme chaise (8). Nous trouvons :

$$E_A = (28,4 \pm 0,6) \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G^* = (29,9 \pm 0,7) \text{ kcal/mole} \quad \Delta H^* = (27,7 \pm 0,6) \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S^* = (-5,64 \pm 3,5) \text{ cal/deg} \times \text{mole} \quad A = 4,27 \times 10^{13} \text{ mn}^{-1}$$

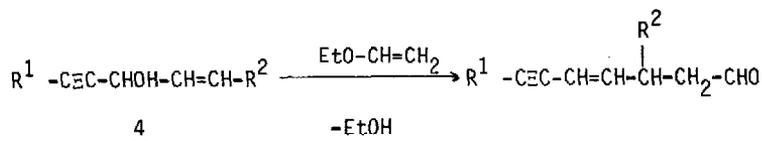
Discussion : Lorsque l'on passe, pour la réaction du type Cope, du composé éthylénique au composé allénique (un seul exemple décrit) (9), on constate une baisse de l'énergie d'activation de 7 kcal/mole, soit 20 % en moins. Nous ne constatons pas la même différence entre la valeur que nous avons déterminée (28,4 kcal) et l'énergie d'activation correspondant à l'oxyde d'allyle et de vinyle (30,6 kcal). On sait que d'après Faulkner (3), l'état de transition peut être assimilé avec une bonne approximation, à un cyclohexane auquel on peut appliquer certaines données de l'analyse conformationnelle. Il est possible que le groupe isopropyle de l'éther allénique 1 gêne la formation de l'état de transition, même s'il est placé en position équatoriale.



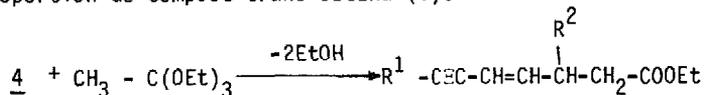
La possibilité d'une interaction 1 - 3 entre le méthyle du groupe isopropyle en position équatoriale et l'hydrogène allénique a été constatée sur modèles moléculaires ; ceci pourrait expliquer la valeur anormalement forte de l'énergie d'activation correspondant à notre éther vinylique. De plus, si l'on considère les résultats obtenus précédemment (3), les compétitivités quasi-identiques d'une double liaison isolée et d'un système allénique semblent bien correspondre à des énergies d'activation voisines.

Sigmatropie (3.3) de dérivés vinyliques d'énynols

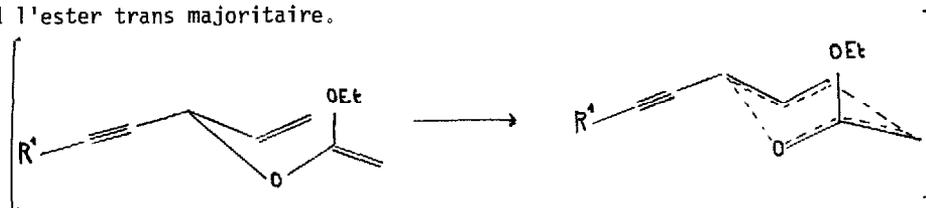
Bancel a montré que les alcools α -acétyléniques α' -éthyléniques 4, transéthérifiés par l'éthoxyéthylène conduisent à un mélange d'énynols cis 40 % et trans 60 % en moyenne (5). Le réarrangement concerne uniquement la double liaison.



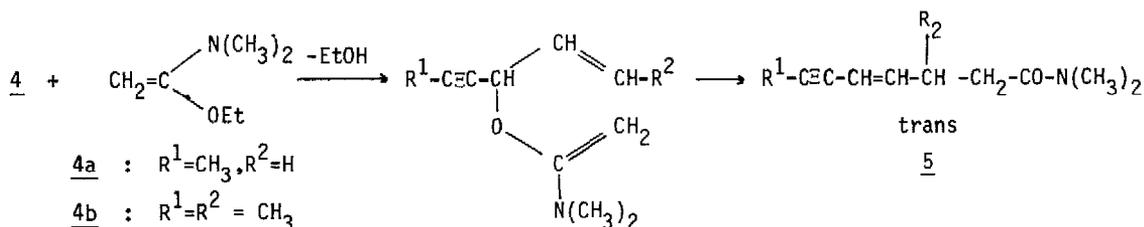
L'orthoacétate d'éthyle que Cresson a fait agir sur les énynoles 4, permet d'augmenter la proportion de composé trans obtenu (6).



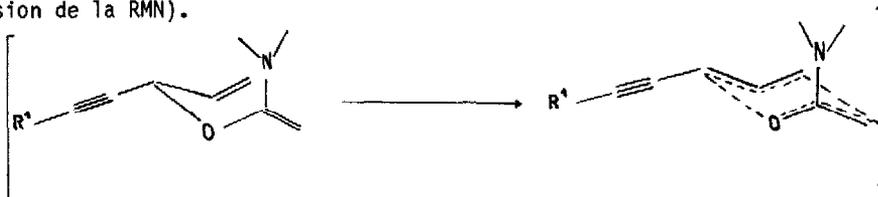
La stéréosélectivité du réarrangement est meilleure, mais reste cependant assez faible. On obtient en moyenne 12 à 15 % de cis, ce qui suppose une interaction 1 - 3 relativement importante entre l'éthynyle et l'éthoxy dans l'état de transition pseudo-cyclohexanique (3) : à la position équatoriale de l'éthynyle dans l'état de transition (qui est la plus stable) correspond l'ester trans majoritaire.



En vue de compléter ces travaux, nous avons fait agir l'O-N acétal du cétène sur les énynoles 4. On obtient les dérivés vinyliques des composés 4 qui ne sont pas isolés mais se réarrangent pour donner les amides correspondants 5.

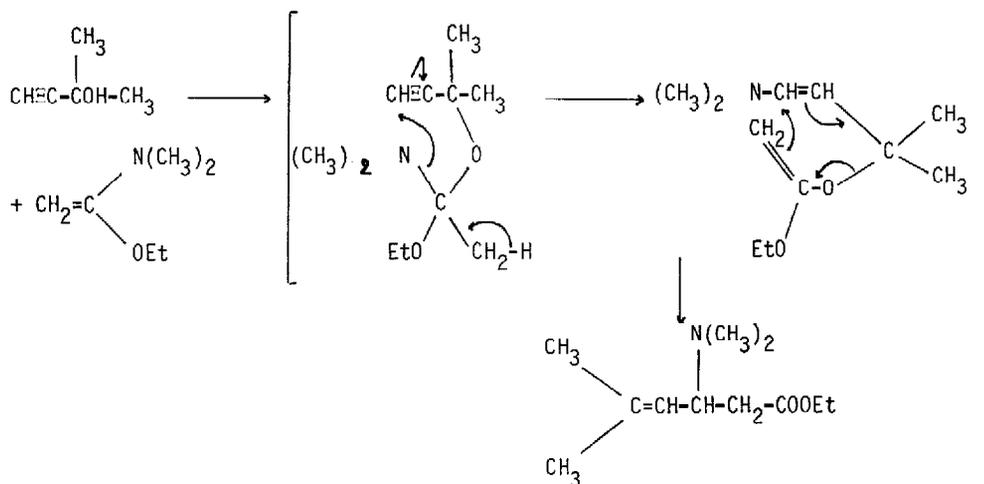


Ici, l'interaction 1 - 3 d'un éthynyle et d'un diméthylamino dans l'état de transition, conduit à l'amide énynique 5 trans. La stéréosélectivité du réarrangement est élevée (100 % à la précision de la RMN).

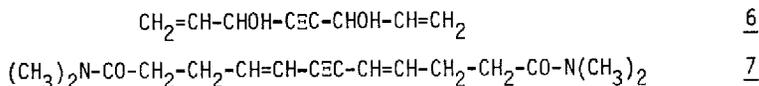


Remarque : Tout ceci suppose une non-reversibilité du phénomène et non une équilibration entre les deux composés cis et trans.

Les alcools 4 acéthyléniques vrais (4c : $R^1=R^2=H$; 4d : $R^1=H, R^2=CH_3$) conduisent à des mélanges complexes contenant un peu d'amide 5. Nous avons supposé que les sous-produits provenaient de la réaction décrite par Parker (10) sur les composés voisins ; de plus le méthyl-2 butyne-3 ol-2, que nous avons fait agir sur l'O-N acétal du cétène donne uniquement cette dernière réaction.



Le glycol 6, par contre, fournit normalement le diamide 7 provenant d'un double réarrangement avec extension de la chaîne de quatre carbones ; les deux doubles liaisons sont exclusivement trans.



Bibliographie

- 1) - Voir D.S. Tarbell, Org. Reactions, 1944, 2, 2.
- 2) - S.J. Rhoads et N.R. Raulins, Org. Reactions, 1975, 22, 1.
- 3) - P. Cresson, C.R. Acad. Sci., 1974, 279C, 859.
- 4) - M. Huché et P. Cresson, Bull. soc. chim., 1973, 2040.
- 5) - S. Bancel et P. Cresson, C.R. Acad. Sci., 1970, 270C, 2161.
- 6) - P. Cresson, C.R. Acad. Sci, 1971, 273C, 2161.
- 7) - J. Cowie, S.R. Landor, P. Landor, J. Chem. Soc. Perkin 1, 1973, 720.
- 8) - Ch. Perrin et J. Faulkner, Tetrahedron Letters, 1969, 2783.
- 9) - H.M. Frey et R. Walsch, Chem. rev., 1969, 69, 103.
- 10) - K.A. Parker et R. W. Kosley Jr, Tetrahedron Letters, 1975, 3039.