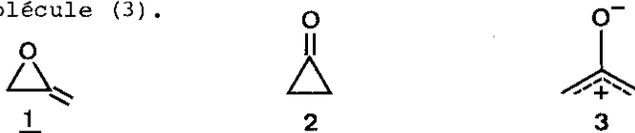


L'OXYDATION SELECTIVE DES ALCOOLS β ALLENIQUES :
UNE NOUVELLE METHODE D'OBTENTION DES γ LACTONES.

Par M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL, J. GRIMALDI et P. SYLVESTRE-PANTHET
Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Université d'AIX-MARSEILLE III -
rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4

(Received in France 18 May 1976; received in UK for publication 27 July 1976)

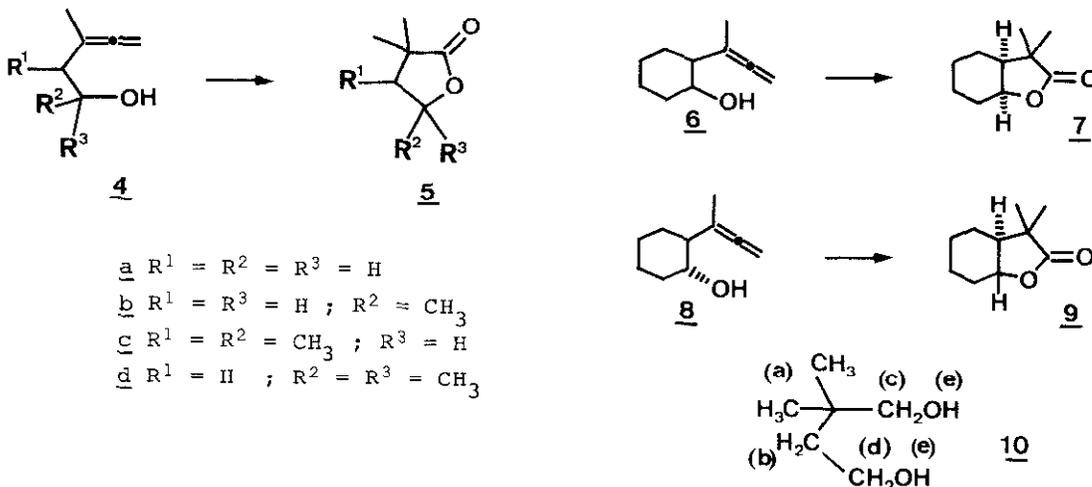
L'isomérisation spontanée (1) ou thermique (2) des oxydes d'allènes en cyclopropanones est maintenant bien établie, et des calculs théoriques récents indiquent que le passage 1 \rightarrow 2 ne se fait vraisemblablement pas par l'intermédiaire d'un "oxyallyle" 3 mais évolue plutôt par déformation continue de la molécule (3).



Toutefois, un intermédiaire du type 3 peut être invoqué pour rendre compte des faits observés dans l'oxydation sélective des β -allènes par les peracides (4,5) et des alcools α et β alléniques dialkylés en 1,1 par H_2O_2 - C_6H_5CN (6).

Les résultats décrits ici concernent une autre série d'alcools β alléniques. Ils suggèrent que la cyclopropanone isomère de l'oxyde d'allène primitivement formé pourrait être "piégée" intramoléculairement dans certains cas, la réaction conduisant alors à des γ lactones (schéma 1).

SCHEMA 1



Les alcools 4, 6 et 8 ont été oxydés par $\text{H}_2\text{O}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$ dans les conditions de (7). La réaction donne un produit unique (Rdt > 80 % estimé par CPV) qui est isolé par chromatographie préparative en phase vapeur.

L'établissement des structures repose sur les arguments suivants :

- La réduction de 5a par LiAlH_4 donne le diol 10 (schéma 1) identifié par son spectre de RMN [δ en ppm : 0,90, singulet, 6H_a ; 1,54, triplet, 2H_b ; 3,30, singulet, 2H_c ; 3,64, triplet, 2H_d ; 3,70, 2H_e] et par oxydation en acide α , α diméthylsuccinique (fusion : 143°C ; littérature (8) 144°C).

- Les masses moléculaires mesurées par spectrométrie de masse sont celles que l'on attend, et les spectres présentent tous le pic M-48 (perte de CO_2).

- Dans tous les spectres IR on observe une très forte absorption vers 1780 cm^{-1} (vibration ν (C=O) des lactones à 5 chaînons).

- Les structures sont également en accord avec les spectres de RMN décrits dans le Tableau récapitulatif.

Les alcools 4c érythro et thréo (9) donnent respectivement les lactones 5c cis [$J_{de} = 10,3\text{ Hz}$; angle dièdre voisin de 0° (10)] et 5c trans [$J_{de} = 7,2\text{ Hz}$, angle dièdre voisin de 130° (10)] .

L'alcool cyclique 6 (11) conduit à la lactone 7 à jonction cis, tandis que son isomère trans 8 (11) fournit la lactone 9 à jonction trans. Cette attribution, basée sur les largeurs à mi-hauteur du signal de H_d [environ 2 fois plus large dans le trans que dans le cis (11_b et ref. citées)] est confirmée par RMN du ^{13}C [blindage de C(4) dans le dérivé 7 de configuration cis, conséquence de l'effet stérique γ ; blindage des carbones de jonction C(8) et C(9) dans l'isomère cis, comme c'est le cas pour la décaline (12)]

Le schéma 2 qui tient compte à la fois de la réactivité particulière des cyclopropanones vis-à-vis des alcools (13) et de l'orientation de l'ouverture des hémiacétals de cyclopropanones (ou des anions correspondants) en carbanions (13) permet de justifier les résultats décrits.

Il rend compte également du marquage isotopique de l'un des méthyles géminés de 9 lorsque l'oxydation est effectuée en présence de CH_3OD ($\delta\text{ CH}_3 = 1,15\text{ ppm}$; $\delta\text{ CH}_2\text{-D} = 1,05\text{ ppm}$).

SCHEMA 2

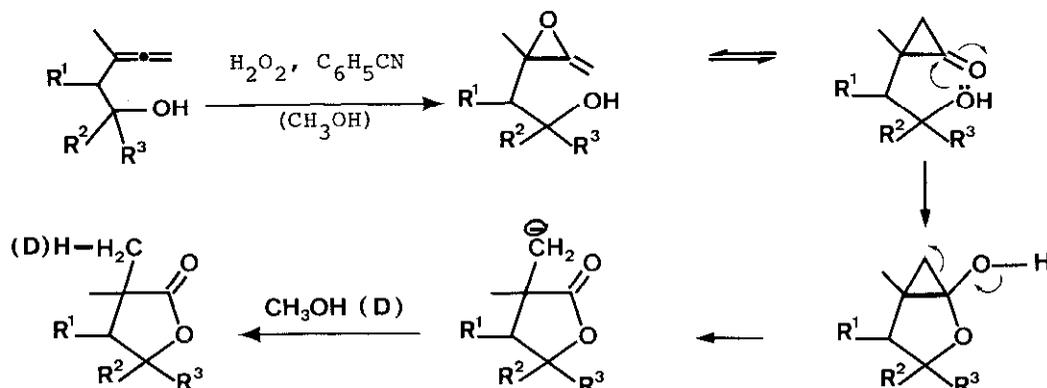


TABLEAU RECAPITULATIF DES DONNEES R.M.N.

γ lactones	Ha	Hb	Hc	Hd	He
 5a	1,26 s (6H)	2,14 t (2H)	4,26 t (2H)		
 5b	1,24 s (6H)	1,4 d (3H) $J_{bd} = 7$	1,92 m (2H)	4,56 m (1H) Largeur à mi-hauteur = 14	
 5d	1,26 s (6H)	1,43 s (6H)	1,95 s (2H)		
 5c cis	0,99 d (1H) $J_{ad} = 6,9$	1,05 s (3H)	1,38 d (3H)	1,80 q. d. (1H) $J_{ad} = 6,9$ $J_{de} = 10,3$	4,09 q. d. (1H) $J_{ce} = 6,0$ $J_{de} = 10,3$
 5c trans	0,93 d (3H) $J_{ad} = 7,2$	1,16 s (3H) 1,28 s (3H)	1,31 d (3H) $J_{ce} = 7,2$	2,23 qui. (1H) $J_{de} = 7,2$ $J_{ad} = 7,2$	4,72 qui. (1H) $J_{ce} = 7,2$ $J_{de} = 7,2$
 9 trans	1,01 s (3H) 1,15 s (3H)			3,77 = (1H) Largeur à mi-hauteur = 22	
 7 cis	1,15 s (3H) 1,28 s (3H)			4,68 m (1H) Largeur à mi-hauteur = 10	
R.M.N. ^{13}C	lactone <u>7</u> : C(4) 27,79 ; C(8) 75,16 ; C(9) 44,83 ; lactone <u>9</u> : C(4) 30,75 ; C(8) 80,31 ; C(9) 54,31.				

Les δ sont donnés en ppm, par rapport au TMS, les J en Hz.

Les symboles : s, d, t, m, q.d., qui., signifient respectivement : singulet, doublet, triplet, multiplet, quadruplet dédoublé, quintuplet.

Les auteurs remercient le Prof. E.J. VINCENT et le Dr. J.P. ZAHRA pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues avec eux.

En conclusion, l'oxydation sélective des alcools β alléniques par $H_2O_2-C_6H_5CN$ permet d'obtenir, suivant la structure des alcools traités, soit des oxa-3 cyclohexanones (6), soit des γ lactones. Ces faits montrent à quel point l'évolution des réactions intramoléculaires impliquant des tautomères de valence des oxydes d'allènes est influencée par la position des substituants apportés par le système cumulé.

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

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - J.K. CRANDALL et W.H. MACHLEDER, J. Amer. Chem. Soc., 90, 7347, (1968).
- 2 - R.L. CAMP et F.D. GREENE, J. Amer. Chem. Soc., 90, 7349, (1968).
- 3 - M.E. ZANDLER, Ch.E. CHOC et C.K. JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc., 96, 3317, (1974).
- 4 - a) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, Tetrahedron Letters, 3269, (1969).
b) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, Bull. Soc. Chim., 957, (1971).
- 5 - a) J. GRIMALDI, M. MALACRIA et M. BERTRAND, Tetrahedron Letters, 275, (1974).
b) J. GRIMALDI, M. MALACRIA et M. BERTRAND, Bull. Soc. Chim., 1725, (1975).
- 6 - M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL, J. GRIMALDI et P. SYLVESTRE-PANTHET, Tetrahedron Letters, 1507, (1976).
- 7 - G.B. PAYNE, Tetrahedron, 18, 763, (1969).
- 8 - RODD'S Chemistry of Carbon Compounds, Vol. ID, 2è Ed., Elsevier Publishing Company, 1965, p. 314.
- 9 - Les alcools 4c érythro et thréo sont obtenus en appliquant des réactions bien connues en synthèse allénique [addition de $CBBr_2$, puis réduction par $MeLi$, voir (11_a)] aux précurseurs monooléfiniques érythro et thréo préparés selon H. FELKIN, Y. GAULT et G. ROUSSI, Tetrahedron, 26, 3761, (1970).
- 10 - N.S. BHACCA et D.H. WILLIAMS, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Holden Day Ed., 1964, p. 50-51.
- 11 - a) M. SANTELLI et M. BERTRAND, Bull. Soc. Chim., 2326, (1973).
b) M. SANTELLI et M. BERTRAND, Bull. Soc. Chim., 2337-38, (1973).
- 12 - J.B. STOTHERS, Carbon 13 NMR Spectroscopy, Organic Chemistry, Academic Press, Vol. 24, p. 62, (1972).
- 13 - H.H. WASSERMAN, G.M. CLARK et P.C. TURLEY, Topics in Current Chemistry, 47, 73, (1974).