

STEREOCHIMIE DE L'OXYDATION D'ALCOOLS  $\beta$ -ALLENIQUES DIASTEREOISOMERES. ESSAI D'INTERPRETATION

M. BERTRAND, J.P. DULCERE et G. GIL

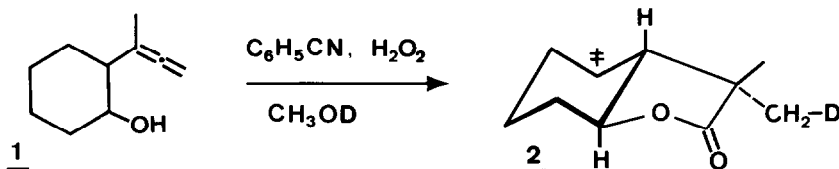
Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Université d'AIX-MARSEILLE III - Rue H. POINCARÉ-

13397 MARSEILLE CEDEX 4

(Received in France 1 July 1977; received in UK for publication 12 September 1977)

Dans un travail précédent (1) l'intervention d'un intermédiaire cyclopropanonique a été invoquée pour rendre compte de l'oxydation de divers alcools  $\beta$ -alléniques en  $\gamma$ -lactones sous l'action du réactif de PAYNE (2)

Toutefois, la deutériation régiospécifique du méthyle le plus blindé, observée au cours de l'oxydation de l'alcool 1 en présence de  $\text{CH}_3\text{OD}$  restait inexpliquée. Or il y a des raisons de penser que ce méthyle est en cis du groupement  $-\text{CH}_2^*$  du cycle à 6 membres de la lactone 2 (3)



Une telle régiospécificité pourrait s'expliquer (schéma 1) :

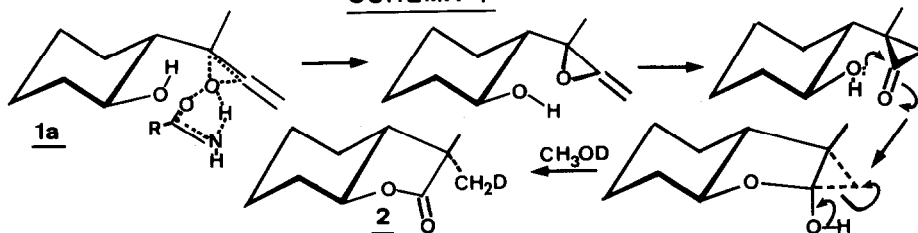
a) Soit par attaque de la double liaison la plus électrophile avec effet syn-directeur du groupement  $-\text{OH}$ , la réaction portant sur la conformation 1a. Un tel effet a déjà été observé dans l'oxydation des alcools insaturés par les acides peroxy-carboxymidiques (4)

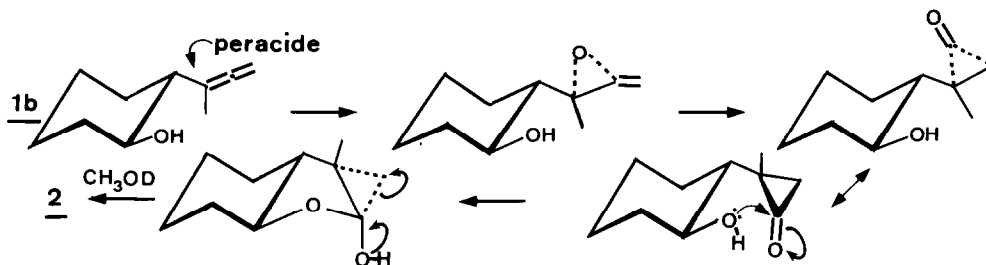
b) Soit par attaque "anti" (côté le moins encombré) sur la conformation 1b, sans participation du groupement  $-\text{OH}$ , hypothèse qui ne peut être rejetée puisque les exigences stériques des acides peroxy-carboxymidiques sont un peu plus grandes que celles des peracides (5 et références citées).

S'il est malaisé de choisir entre ces deux possibilités, on doit néanmoins rappeler que l'alcool 1 est connu pour être fortement associé intramoléculairement par interaction  $\text{OH} \dots \pi$  (6), ce qui devrait favoriser l'attaque "syn" par complexation préalable  $\text{OH}$ -acide peroxy-carboxymidique. L'effet syn-directeur permettrait alors de rendre compte de la régiospécificité du marquage.

L'effet "syn" permettrait également d'expliquer les résultats observés au cours de l'oxydation des alcools  $\beta$ -alléniques 3 érythro et thréo. La lactonisation conduisant à la formation d'un troisième centre asymétrique, la question se posait de savoir si la configuration du nouveau centre serait la même que l'on parte du couple d'énantiomères érythro ou du couple d'énantiomères thréo. En d'autres termes, la configuration du carbone porteur de l'hydroxyle pouvait-elle influencer le déroulement stérique de la réaction ?

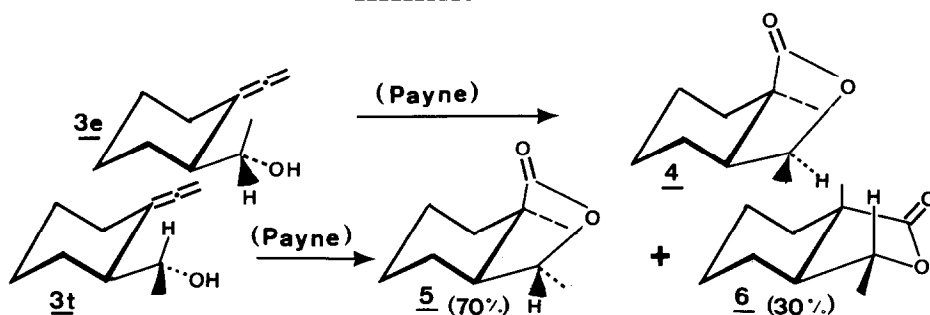
SCHEMA 1





L'oxydation a donc été faite sur les formes érythro 3e et thréo 3t prises séparément, et les conclusions sont présentées dans le Tableau I (un seul énantiomère est présenté).

T A B L E A U I

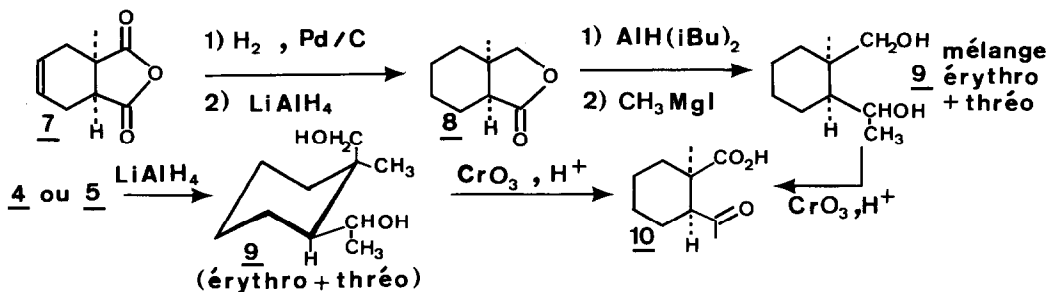


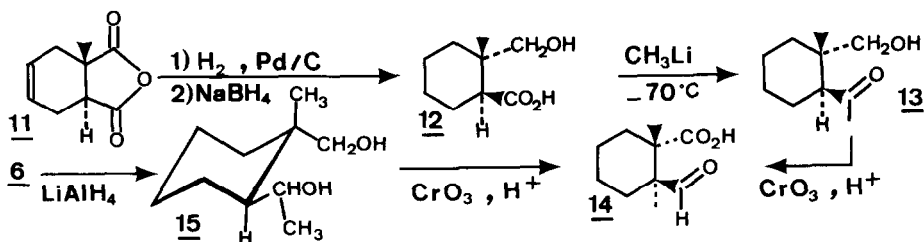
Ces conclusions sont tirées de corrélations chimiques entre produits obtenus à partir des lactones 4, 5 et 6 (ces deux dernières étant séparées par CPV sur trifluorosilicone 15%, sur "CHROMOSORB P<sup>III</sup>" 30/60, 3m, 150 °C, ordre d'éluion : 6 puis 5) et des produits de même structure synthétisés en modifiant les deux adduits 7 et 11, respectivement cis et trans, préparés par cycloaddition des deux formes stéréoisomères de l'acide citraconique au butadiène-1,3 (7). Le principe de ces corrélations est décrit dans le Tableau II.

L'anhydride 7 est d'abord converti en lactone 8 à jonction cis (7). Cette lactone est ensuite transformée par des réactions bien connues en céto-acide 10 (-CO<sub>2</sub>H et -CO-CH<sub>3</sub> cis). Ce même cétoacide peut également être préparé en deux étapes à partir de la lactone 4 ou de la lactone 5 en effectuant une réduction par LiAlH<sub>4</sub>, suivie d'oxydation par CrO<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, d'où il découle que la jonction des cycles est cis dans 4 et 5.

L'anhydride 11 est réduit en acide-alcool 12 selon (8). L'addition de méthyllithium à basse température, suivie d'oxydation donne le céto-acide 14 qui peut lui-même être obtenu en deux étapes à partir de la lactone 6, résultat qui démontre la jonction trans des deux cycles dans cette lactone.

T A B L E A U I I

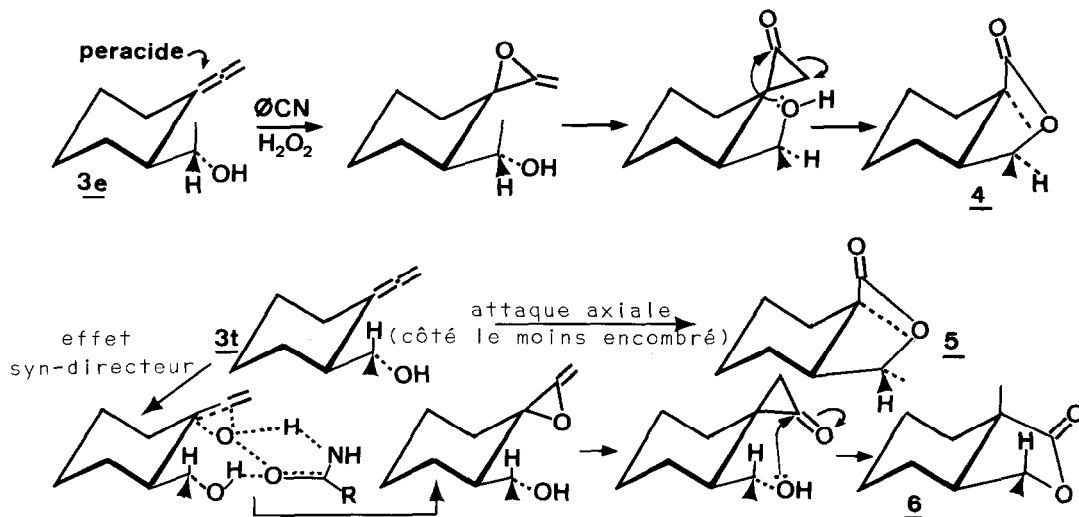




On doit alors se demander pourquoi l'alcool  $\underline{3e}$  donne exclusivement la  $\gamma$ -lactone à jonction cis  $\underline{4}$ , alors que son isomère  $\underline{3t}$  donne un mélange de lactones à jonction cis et trans. Une explication qui pourrait être avancée repose sur le fait que l'alcool  $\underline{3t}$  est beaucoup plus associé intramoléculairement par interaction OH ...  $\pi$  que son isomère  $\underline{3e}$  (6)

L'effet syn-directeur pourrait jouer un rôle déterminant dans la deutériation régiospécifique observée dans l'oxydation de 1. Cet effet devrait intervenir beaucoup plus efficacement dans d'oxydation de  $\underline{3t}$  que dans celle de  $\underline{3e}$ , les faits observés pouvant alors être justifiés sur la base des réactions du schéma 2 (9)

## SCHEMA 2



Pour l'alcool  $\underline{3e}$  l'attaque se fait axialement par la face la moins encombrée. Dans le cas de l'alcool  $\underline{3t}$ , plus associé par interaction OH ...  $\pi$ , l'attaque axiale est concurrencée par l'attaque "syn", orientée par complexation préalable OH-peracide, attaque qui conduit à la lactone à jonction trans  $\underline{6}$ .

En conclusion, l'effet syn-directeur permet de rendre compte de la deutériation régiospécifique observée dans l'oxydation des alcools de type 1 dans  $\text{CH}_3\text{OD}$ , et de la stéréochimie de l'oxydation cyclisante d' alcools  $\beta$ -alléniques diastéréoisomères érythro ou thréo de type 3. La stéréospécificité de la réaction dans le cas des formes érythro est à noter.

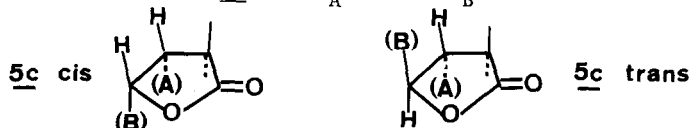
Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat n° 75.7.0132 avec l'aide financière de la D.G.R.S.T.

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

1 - M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL, J. GRIMALDI et P. SYLVESTRE-PANTHET, *Tetrahedron Letters*, 3305, (1976)

2 - G.B. PAYNE, *Tetrahedron*, 18, 763, (1962)

3 - On notera tout d'abord que les données de RMN relatives aux composés 5c cis et 5c trans décrits dans la référence (1) ont été inversées. Compte tenu de cette correction, les données relatives aux composés 5c cis et 5c trans montrent que les méthyles (A) et (B) sont plus blindés dans le composé 5c cis ( $\delta_A = 0,93$  ;  $\delta_B = 1,31$ ) que dans l'isomère



5c trans ( $\delta_A = 0,99$  ;  $\delta_B = 1,38$ ). Deux substituants  $\text{CH}_3$  vicinaux cis dans un cycle  $\gamma$  lactone ont un effet de blindage réciproque, d'où la conclusion qu'un- $\text{CH}_3$  en cis d'un- $\text{CH}_2$ - sera plus blindé qu'un- $\text{CH}_3$  en cis d'un atome -H. Ces résultats peuvent être interprétés en envisageant comme Gagnaire et coll. (11), des déformations importantes de cycle dans les tétrahydrofurannes substitués.

4 - P. CHAMBERLAIN, M.L. ROBERTS et G.H. WHITHAM, *J.Chem. Soc.,B*, 1374, (1970).

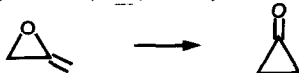
5 - G. BERTI, *Topics in Stereochemistry*, J. Wiley, New York, Vol.7,p.164-166, (1973).

6 - M. SANTELLI et M. BERTRAND, *Bull. Soc. chim.*, p.2335, (1973).

7 - J.J. BLOMFIELD et S.L. LEE, *J. Org. Chem.*, 32, 3919. (1967).

8 - D.M. BAILEY et R.E. JOHNSON, *J. Org. Chem.*, 35, 3574, (1970).

9 - On admet ici que l'isomérisation



évolue par déformation continue de la molécule (10) et que l'oxygène du  $\text{>C=O}$  cyclopropanonique se retrouve à peu près dans la position de l'oxygène oxirannique.

10- M.E. ZANDLER, Ch.E. CHOC et C.K. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 3317, (1974)

11-D. GAGNAIRE et P. VOTTERO, *Bull. Soc. chim.*, p. 2779, (1963).