

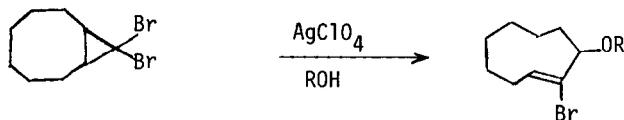
UNE METHODE SIMPLE ET ORIGINALE D'ACCES AU SQUELETTE DU TRANS-CYCLONONENE

Michel LAGUERRE, Jacques DUNOGUES et Raymond CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au CNRS (n° 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 TALENCE CEDEX -FRANCE-.

(Received in France 21 October 1977; received in UK for publication 8 November 1977)

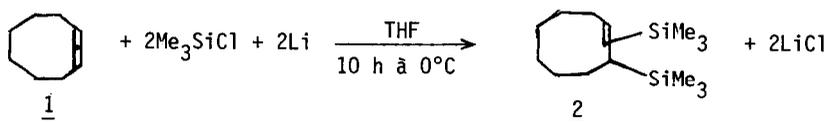
Les dérivés possédant le squelette du trans-cyclononène sont aujourd'hui recherchés puisque, bien qu'ils soient relativement stables en raison de la dimension du cycle, ils sont réactifs à cause de la tension amenée par la structure trans (qui les rend généralement thermodynamiquement moins stables que leurs homologues cis) et qu'ils entrent dans la composition de produits naturels, (caryophyllène par exemple). Aussi diverses voies d'accès à ce type de dérivés ont-elles été proposées, la méthode la plus pratique consistant en l'ouverture disrotatoire de bicyclo-[6,1,0] nonanes catalysée par un sel d'argent (1-4), ex. :



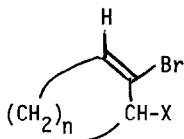
alors que l'ouverture thermique donne de moins bons résultats en raison de la fragilité à la chaleur de l'enchaînement trans (5,6).

L'étude de la silylation d'oléfines cycliques ayant montré que le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ réagissait avec des composés peu tendus tels que le cyclopentène et le cyclohexène, mais avec de faibles rendements (7), nous avons pensé que la silylation pourrait avoir lieu dans de bien meilleures conditions avec le cyclononadiène-1,2 (1) : en effet, ce composé, facile à obtenir à partir du cyclo-octène (8) est très réactif en raison de la tension de son cycle (il est le premier terme stable dans la série des cycloallènes (9)). En outre, les réactions d'addition aux allènes cycliques ont été peu étudiées et ont donné des résultats contestés (10) : ceci apportait donc une motivation supplémentaire à notre étude (puisque, dans la plupart des cas, la silylation s'effectue par addition de groupes silyles à l'insaturation).

En fait, en utilisant le processus de silylation que nous avons décrit précédemment (11) nous observons le résultat suivant :



2 a été obtenu avec un rendement de 75 % après distillation. Il possède en IR une bande d'absorption à 1612 cm^{-1} (à rapprocher de celle de $\text{C}=\text{SiMe}_3$ à 1615 cm^{-1}) et, en RMN, on observe notamment un doublet de doublets (1 H) ($J = 5,5$ et 11 Hz) centré à $5,73\text{ ppm}$ (δ). Pour déterminer la configuration du produit obtenu, nous avons comparé son spectre RMN (au niveau du proton éthylénique) à celui de cycloalcènes du type :



précédemment étudiés (1,2,5,12). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

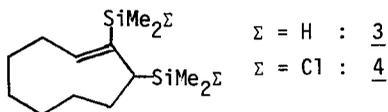
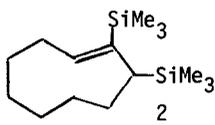
n	X	CIS				TRANS			
		multipli- cité	δ ppm	J en Hz	Réf.	multipli- cité	δ ppm	J en Hz	Réf.
3	Br	triplet	6,20	-	(12)				
5	OMe	"	6,22	8,5	(1)	doublet de doublets	6,11	4-11,5	(1)
6	OMe	"	6,22	9	(5)	"	6,20	5,5-10,5	(1)
						"	6,01	5,5-10	(2)
6	Br	"	6,07	9	(1)	"	6,60	6,6-10	(1)
						"	6,03	6 - 9	(1)

Il est à remarquer que pour les dérivés du trans-cyclononène, il y a 2 diastéréoisomères possibles : en effet ces dérivés possèdent un carbone asymétrique et une double liaison trans qui est un élément de chiralité. En général, les 2 diastéréoisomères sont en interconversion lente à température ambiante (décoalescence des signaux RMN).

Du tableau précédent, on peut conclure que les dérivés 2,3 disubstitués du cis-cyclononène-1 donnent habituellement un triplet vers $6 - 6,20\text{ ppm}$ avec $J \approx 8-9\text{ Hz}$. De même, pour les dérivés 2,3 disubstitués du trans-cyclononène-1, le motif $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ donne un doublet de doublets vers $5-6,6\text{ ppm}$ avec $J \approx 5-6\text{ Hz}$ et $J \approx 9-11\text{ Hz}$. Ces conclusions viennent d'être confirmées très récemment par LOOZEN et al. (4).

Or 2 donne un doublet de doublets centré à $5,73\text{ ppm}$ avec $J \approx 5,5$ et 11 Hz .

Nous en concluons qu'il possède la structure trans représentée ci-après :

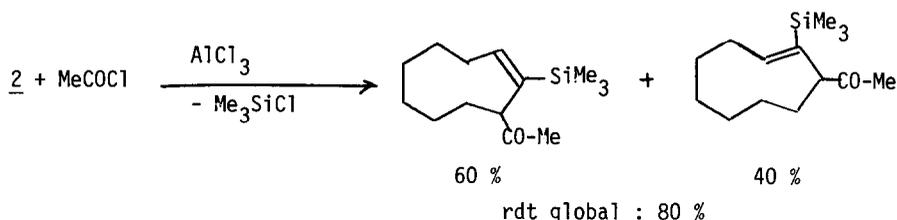


De plus, la RMN à 270 MHz n'indique la présence que d'un seul diastéréoisomère alors qu'habituellement les deux diastéréoisomères sont présents (3) : la réaction serait donc ici stéréospécifique. Ceci pourrait être dû à l'encombrement stérique des groupes triméthylsilyles qui gênerait l'interconversion.

Nous avons donc effectué la synthèse univoque d'un trans-cyclononène (disubstitué) à partir du cyclononadiène-1,2 selon un processus simple et rapide.

Précisons qu'en utilisant HSiMe_2Cl au lieu de Me_3SiCl nous avons synthétisé 3 (rdt : 20 %) facilement transformable en dérivé chloré correspondant 4 (rdt 100 %) par le système $\text{CCl}_4/\text{palladium}$ sur charbon (13).

L'acétylation de 2 par une méthode mise au point au Laboratoire (14) nous a conduits à un mélange de deux cétones stéréoisomères 5 et 6.



5 et 6 ont été identifiés par IR (des bandes d'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1710 cm^{-1} et $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1610 et 1600 cm^{-1}), RMN (dans la région des protons éthyléniques on observe un triplet centré à $5,97\text{ ppm}$ $-J = 8\text{ Hz}$ - et un doublet de doublets centré à $5,72\text{ ppm}$ $-J = 6$ et 10 Hz - dans le rapport 60/40 (15).

Compte-tenu de ce qui précède, la RMN permet de déduire que la cétone majoritaire est la cétone cis et ce résultat confirme les conclusions de la silylation.

La stéréoisomérisation peut s'expliquer par le passage par un carbocation favorisant le passage de la structure trans à la structure cis thermodynamiquement plus stable pour un cycle à 9 chaînons.

La présence des deux groupes silyles en position allylique et vinylique dans le composé 2 permet d'espérer de nouvelles applications dans la synthèse de cyclononènes disubstitués puisque les allylsilanes et vinyilsilanes sont très réactifs vis-à-vis des réactifs électrophiles (14, 16).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.B. REESE et A. SHAW, J.Amer.Chem.Soc. 92, 2566 (1970).
- (2) C.B. REESE et A. SHAW, J.C.S.Chem.Comm., 1365 (1970).
- (3) C.B. REESE et A. SHAW, J.C.S. Perkin Trans I, 2422 (1975).
- (4) H.J.J. LOOZEN, J.W. de HAAN et H.M. BUCK, J.Org.Chem., 42, 418(1977).
- (5) H.S. BAIRD et C.B. REESE, J.Chem.Soc. (C), 1803 (1969).

- (6) H.S. BAIRD et C.B. REESE, J.Chem.Soc. (C), 1808 (1969).
- (7) La silylation classique (11) du cyclopentène par $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ donne un taux de conversion de 15 %, les produits formés étant le cyclopentyltriméthylsilane et trois produits disiliciés saturés alors que le cyclohexène fournit un mélange de cyclohexyltriméthylsilane et de deux dérivés disiliciés saturés (rdt global 7 %).
- (8) Organic Syntheses vol. n° 49, p. 35.
- (9) J.F. LIELMAN et S. GREEN, Chem.Rev. 76, 311 (1976).
- (10) D.K. WEDEGAERTNER et H.J. HILLAM, J.Org.Chem. 33, 3943 (1968).
- (11) M. LAGUERRE, J. DUNOGUES, R. CALAS et N. DUFFAUT, J.Organometal.Chem., 112, 49(1976).
- (12) H.S. BAIRD, D.G. LINDSAY et C.B. REESE, J.Chem.Soc.(C) 1173(1969).
- (13) J.D. CITRON, J.E. LYONS et L.H. SOMMER, J.Org.Chem. 34, 638(1969).
- (14) R. CALAS, J. DUNOGUES, J-P. PILLOT, C. BIRAN, F. PISCIOTTI et B. ARREGUY, J.Organometal Chem. 85, 149, (1975).
- (15) On observe également un massif à allure de triplet centré à 3,54 ppm (pour le produit majoritaire) et un massif plus complexe à 3,18 ppm (pour le produit minoritaire ($>\text{CH}-\text{CO}-$) et les singulets correspondants aux groupes $-\text{CO}-\text{Me}$ et SiMe_3 des deux cétones respectivement à 1,94 et 1,91, et à 0,12 et 0,05 ppm), CPV (colonnes silicones SE 30 3m/10 % sur chromosorb P ; 1/8 inch ; débit He = 20 ml/mm) qui permet de mettre en évidence deux composés dans le rapport 60/40.
- (16) J-P. PILLOT, J. DUNOGUES et R. CALAS, C.R.Acad.Sci. 278 sér.C, 1974, 789 ; J-P. PILLOT, J. DUNOGUES et R. CALAS, Bull.Soc.Chim.Fr., 1975, 2143 ; J-P. PILLOT, J. DUNOGUES et R. CALAS, Tetrahedron Lett. 1871(1976).