

SYNTHESE ET TRANSPOSITION DE COPE-ENOLOGENE DE TRIENE-1,5,6 OLS-3

Alain Doutheau, Geneviève Balme, Max Malacria et Jacques Goré

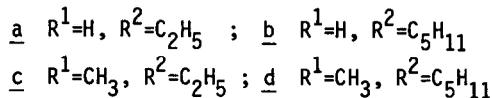
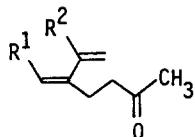
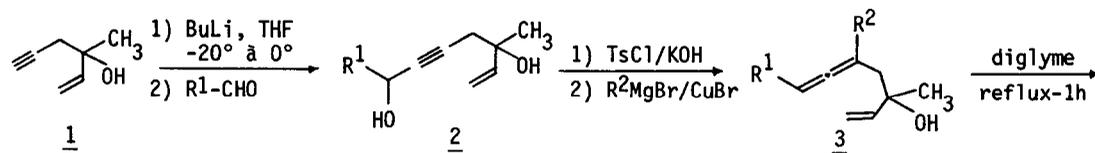
Laboratoire de Chimie Organique - ERA 611 - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

(Received in France 16 March 1978; received in UK for publication 30 March 1978)

Si la transposition de Cope-énologène (Oxy-Cope) des diène-1,5 ols-3 et des ène-1 yne-5 ols-3 a été très étudiée tant dans un axe de synthèse que sur le plan des mécanismes (pour revue voir (1)), celle des triène-1,5,6 ols-3 a donné lieu à notre connaissance à un seul travail dans lequel la transposition d'un tel alcool était intégrée à une séquence permettant l'extension de quatre carbones du cycle de la cyclododécane (2).

L'intérêt de la transposition de ces triène-1,5,6 ols-3 pour effectuer la synthèse de diènes conjugués substitués sur le carbone 2 par une chaîne γ -carbonylée nous a amenés à rechercher une méthode de préparation de ces alcools et à étudier leur transposition thermique. Quatre alcools de ce type ont été obtenus en deux étapes (schéma) à partir du méthyl-3 hexène-1 yne-5 ol-3 1 aisément accessible par réaction du magnésien du bromure de propargyle sur la méthylvinylcétone (3). La première étape (1 \rightarrow 2) met en jeu la réaction du dérivé lithié de 1 sur le polyoxyméthylène ou l'acétaldéhyde. La seconde étape (2 \rightarrow 3) constitue une extension d'une méthode de synthèse d'allènes récemment publiée (4) et consistant en la réaction d'un "magnésio-cuprate" sur un tosylate propargylique ; le réactif est préparé par addition, à basse température, de CuBr à la solution d'un magnésien dans le THF. Les alcools 3 sont ainsi obtenus avec de bons rendements après purification par chromatographie sur colonne de silice.

La transposition thermique de ces alcools 3 a été effectuée par chauffage au reflux de leur solution (conc. 10^{-2} M) dans le diglyme. Elle s'est avérée totale après 1 h dans les quatre séries étudiées et conduit aux cétones 4 isolées par chromatographie. Cette transposition est donc particulièrement aisée et elle constitue une excellente voie d'accès aux diènes fonctionnels 4. Elle est de plus stéréosélective : les alcools 3c et 3d conduisent à un mélange environ 80/20 des isomères Z et E de 4c et 4d séparables par CPV. Les spectres RMN des composés purs ne permettent pas d'attribution sûre de structure. L'examen des modèles moléculaires laissant supposer que la transposition des alcools 3c et 3d devrait préférentiellement conduire aux diènes de configuration Z, cette structure a été attribuée à l'isomère majoritaire.

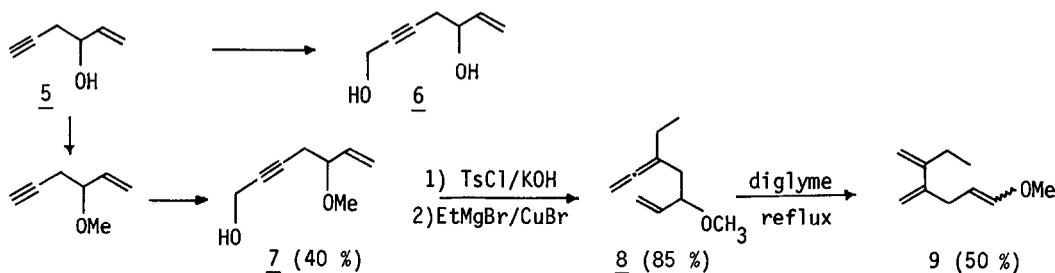


4 (Z ~80 % + E ~20 %)

série	<u>1</u> → <u>2</u>	<u>2</u> → <u>3</u>	<u>3</u> → <u>4</u>
<u>a</u>	82 %	60 %	70 %
<u>b</u>	"	65 %	65 %
<u>c</u>	73 %	67 %	58 %
<u>d</u>	"	74 %	70 %

schéma

La séquence réactionnelle décrite ci-dessus n'a pu être appliquée à l'hexène-1 yne-5 ol-3 5 par suite de difficultés pour obtenir sélectivement le monotosylate du diol 6 ; 5 a donc été préalablement transformé selon (5) en son éther méthylique, à partir duquel 7 a pu être obtenu à côté de l'heptadiène-4,6 yne-2 ol-1 (32 %). Le traitement du tosylate de 7 par le magnésiocuprate issu du bromure d'éthyle conduit à l'éther 8. Le chauffage de ce dernier 1h30 au reflux du diglyme le transpose en diène fonctionnel 9 (mélange Z + E, environ 50/50), ce qui montre de nouveau la facilité de cette transposition de type Cope dans laquelle est engagé un enchaînement allénique.



Références

- 1 - S.J. RHOADS et N.R. RAULINS, Org. Reactions, 22, 1, (1975).
- 2 - R.C. COOKSON et P. SINGH, J. Chem. Soc. (C), 1477 (1971).
- 3 - M. GAUDEMAR, Ann. Chim. (France), 161 (1956).
- 4 - P. VERMEER, J. MEIJER et L. BRANDSMA, Rec. Trav. chim., 94, 112 (1975).
- 5 - A. MERZ, Angew. Chem. Internat. Edn., 12, 846 (1973).