

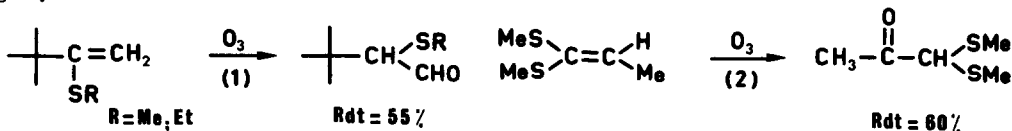
ACTION DE L'OZONE SUR DES DERIVES VINyliQUES ; REACTIONS
 CONSERVANT L'ENCHAINEMENT CARBONE.

Marie-Paule Strobel, Luc Morin et Daniel Paquer.

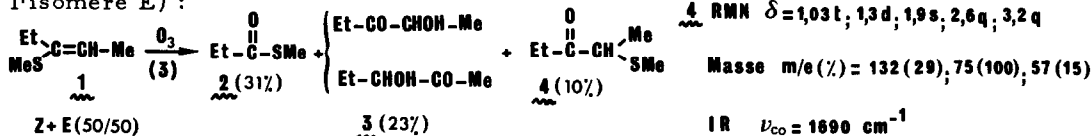
Laboratoire de Structure et de Synthèse organique, ERA 391, Université 14032 CAEN France.

Abstract : Ozone reacts with vinyl derivatives (sulphides, enamines, ethers) and gives abnormal reactions or/and double bond cleavages.

Nous avons récemment montré, que par action de l'ozone sur des dérivés vinyliques sulfurés, il était possible d'observer des réactions conservant l'enchaînement carboné¹ :

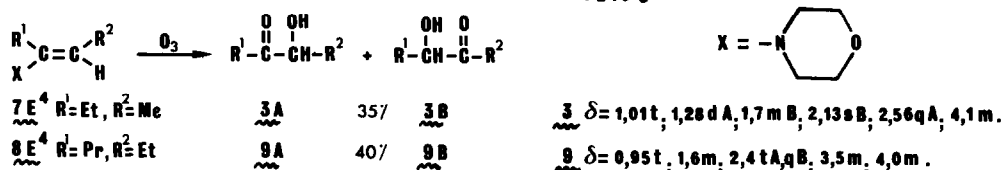
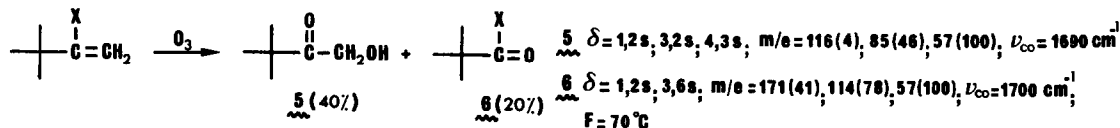


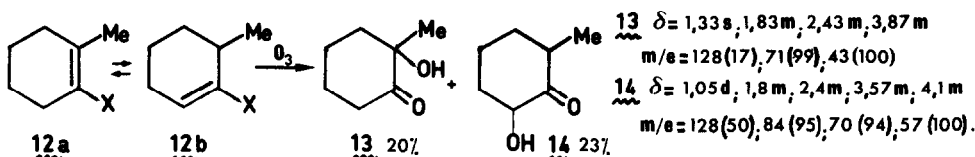
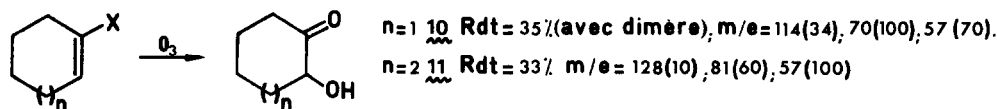
Dans les mêmes conditions d'utilisation de l'ozone (-70°C, CH₂Cl₂, pyridine) le vinyl-sulfure 1 conduit respectivement au composé d'ouverture 2 (à partir de l'isomère Z) et aux composés 3 et 4 qui conservent l'enchaînement carboné du produit de départ (à partir de l'isomère E) :



Ceci confirme notre hypothèse¹ concernant l'importance de la stéréoisométrie du produit de départ : un dérivé E (H et SR en position cis) favorisant la conservation de l'enchaînement carboné, un composé Z (H et SR en trans) conduisant à la rupture de la double liaison². De plus cette dernière réaction (3) met en lumière un phénomène nouveau : la possibilité de migration d'un groupe SR³ (conduisant au composé 4) alors que pour les réactions (1) et (2) seule la migration d'un hydrogène peut expliquer l'obtention des composés isolés. Afin de vérifier le rôle de l'hétéroatome dans ces réactions, nous avons alors étudié l'action de l'ozone sur des dérivés vinyliques de l'Azote et de l'Oxygène.

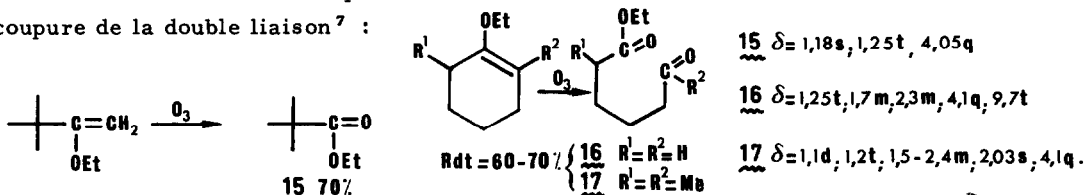
Avec les énamines, l'ozone donne les réactions suivantes :



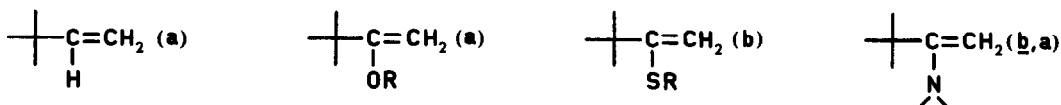


On constate de nouveau que les énamines utilisées, qui possèdent toutes⁵ un hydrogène en position cis de l'hétéroatome, conduisent de façon prioritaire à des composés qui ont conservé l'enchaînement carboné du produit de départ ; alors que pour une réaction analogue décrite dans la littérature⁶, où l'énamine utilisée ne possédait aucun hydrogène sur la double liaison, on observait une coupure de cette dernière.

Dans les mêmes conditions opératoires, les éthers d'énol conduisent à des réactions de coupure de la double liaison⁷ :



Ces diverses réactions mettent en lumière le rôle de l'hétéroatome dans les réactions de l'ozone sur des systèmes vinyliques car pour un même enchaînement de base on observe soit une coupure de la double liaison (a) soit une conservation de l'enchaînement carboné (b)



En ce qui concerne le mécanisme des réactions exposées, nous sommes encore au début de nos recherches. Nous pensons toutefois que pour les vinylsulfures on passe par un intermédiaire époxyde qui s'ouvre ensuite avec migration d'un hydrogène ou d'un groupe SR pour donner les produits isolés. Pour les énamines nous pensons que le mécanisme est soit identique, soit proche de celui proposé par Kuehne *et al*⁸ lors de l'action de l'acétate de Thallium sur ces composés. En effet les produits isolés dans ces deux cas sont les mêmes à une fonction près [OH/OAc] .

Références et notes

- 1 R. Chaussin, P. Leriverend et D. Paquer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1032 (1978)
- 2 Un vinylsulfure ne possédant aucun hydrogène sur la double liaison, donne également une coupure de cette dernière.
- 3 La migration d'un groupe SR avait déjà été observée : D. Lecadet, D. Paquer et A. Thuillier, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 276 C, 875 (1973).
- 4 Nous avons vérifié la présence d'une seule forme isomère E par RMN ¹³C ; ceci correspond aux résultats décrits : M.G. Ahmed et P.W. Hickmott : *J. Chem. Soc. Perkin-II* 838 (1977).
- 5 Pour l'énamine **12** l'équilibre entre les formes a et b fait que l'on peut considérer qu'il y a un H en cis de l'azote.
- 6 M.E. Herr et F.W. Heyl, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3627 (1952).
- 7 U. Schmidt et P. Grafen, *Ann.* 656, 97 (1962).
- 8 M.E. Kuehne et T.J. Giacobbe, *J. Org. Chem.* 33, 3359 (1968).