

Isomérisation cis trans régiosélective de doubles liaisons trisubstituées.

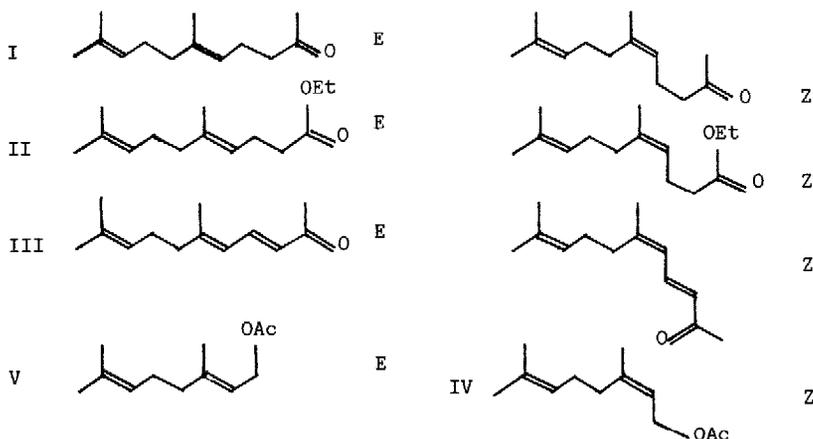
par T. Cuvigny, C. Hervé du Penhoat et M. Julia*

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure

24, rue Lhomond - 75231 PARIS Cedex 05 FRANCE.

Summary : At moderate temperatures aqueous sulphur dioxide equilibrates trisubstituted double bonds.

L'équilibration Z/E sans migration est aisée pour les doubles liaisons C=C disubstituées, mais il n'en est pas toujours de même pour les doubles liaisons trisubstituées¹ : un chauffage de quelques heures à 190-210° en présence d'acétylacétonate de ruthénium sans solvant a été recommandé en 1978 pour effectuer cette isomérisation². D'autre part, Rogic a observé récemment que le dioxyde de soufre sec à température ordinaire provoquait la régio-équilibration d'oléfines alors qu'en présence d'eau lourde il deutérait les positions α sans migration de la double liaison. Le passage par des dérivés allyl sulfoniques rend compte des faits³. Il nous a semblé que ceci pouvait fournir un moyen de réaliser l'équilibration de doubles liaisons trisubstituées dans des conditions très douces.



On a rassemblé dans le tableau suivant le résultat de l'équilibration des couples d'isomères cis-trans par le dioxyde de soufre aqueux. La géranylacétone ^I (essais 1,2) et le géranylacétate d'éthyle ^{II} (essais 3,4) sont équilibrés en quelques heures à 50°. Une température de 40° suffit pour équilibrer les acétates de géranyle ^V ou de néryle ^{IV} en un mélange (60-40) mais la réaction est lente. A 60° la réaction est plus rapide mais des quantités parfois notables d' α -terpinéol se forment. Pour les pseudo ionones ^{III} cis et trans (essais 5 et 6) la réaction devient très lente. Ces vitesses relatives s'expliquent bien s'il s'agit d'une attaque électrophile de la double liaison par le dioxyde de soufre.

Les équilibrations sont possibles à pression ordinaire dans le sulfolane mais elles sont plus lentes (essais 9,10,11,12) pour la géranylacétone et (essai 13) pour l'acétate de néryle .

Certaines de ces équilibrations ont pu être réalisées par chauffage dans le dioxanne à 80° avec un acide arènesulfonique (recommandé ⁽⁴⁾ pour isomériser les doubles liaisons disubstituées). Les résultats portés dans le tableau montrent que cette technique n'est pas plus efficace que l'emploi de SO₂/H₂O et de plus il faut séparer les produits de décomposition de l'acide sulfonique.

Le chlorure de palladium bis benzonitrile (5) isomérisise un peu les acétates de néryle et de géranyle après 24 heures de reflux dans le THF.

Mode opératoire : Exemple typique - Essai 2.

On introduit dans un autoclave de 12,5 cm³ 200 mg de I et 0,5 cm³ H₂O. On refroidit à -40°C. Dans une éprouvette refroidie également à -40°C on condense 3 cm³ de SO₂ que l'on verse ensuite dans l'autoclave. On ramène à température ambiante et chauffe au bain d'huile 5 heures à 50°C. On refroidit de nouveau à -40°C, ajoute du pentane et laisse remonter à température ambiante. On neutralise avec une solution saturée de HNaCO₃ et lave les phases organiques à l'eau. On sèche sur MgSO₄ et détermine par CPV la composition du mélange (tableau 1). On filtre et obtient par évaporation du solvant 200mg du mélange.

Essai	Oléfine	(Z/E) ^(b)	50mg dans 3cm ³ SO ₂ + 0,5cm ³ H ₂ O(a)			100mg avec 10mg PhSO ₂ H dans 2½cm ³ dioxanne sec sous argon ^(b)		
			t, °C	temps, h	Résultat Z/E ^(b)	t, °C	temps, h	Résultat Z/E
1	Géranylacétone	80/20	50	5	38/62			
2	"	3/97	"	"	37/63 (c)	80	4	37/63
3	Géranylacétate d'éthyle	(6) 91/0(d)	"	25	33/58			
4	"	0/75(e)	"	"	27/48			
5	ψ-Ionone	96/4	"	96	84/16			décomp.
6	"	0/100	"	"	13/87			"
7	Acétate de néryle	100/0	40	"	38/54 (f)	80	24	53/47
8	Acétate de Géranyle	0/100	40	"	37/63 (g)	80	"	22/78
						"	48	29/50 (h)

Isomérisation dans le sulfolane

Essai	Oléfines	(Z/E) ^(b)	Oléfine H ₂ Ocm ³ SO ₂ cm ³ sulfolane				t, °C temps, h résultat Z/E		
			mg	cm ³	cm ³	cm ³	t, °C	temps, h	résultat Z/E
9	Géranylacétone	0/100	50	0,5	3	--(a)	20	6	33/67
10	"	0/100	"	"	"	1,5	"	"	23/77
11	"	0/100	"	"	"	"	"	24	35/65
12	"	79/21	"	"	"	"	"	14	50/50
13	Acétate de Néryle	100/0	200	"	10	5	"	216	55/42 (i)

(a) en autoclave (b) par CPV (c) 200mg d'oléfine, produit isolé, rendement quantitatif (d) 9% d'impuretés (e) 25% d'impuretés (f) 200mg d'oléfine, +8% d' α -terpinéol (g) 200mg d'oléfine, +1% seulement d' α -terpinéol (h) 9% d' α -terpinéol et 12% d'impuretés (i) +3% d' α -terpinéol.

Références :

1. E.L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon compounds* McGraw Hill New York 1962 p341.
2. Y. Fujita, *Chem. Letters*, 533(1978).
3. M. M. Rogic et D. Masilamani, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 5219(1977).
- 3b D. Masilamani et M. M. Rogic *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 4634(1978).
4. H. Nozaki, Y. Nisikawa, M. Kawanisi et R. Noyori, *Tetrahedron*, 23, 2173(1967).
T.W. Gibson, P. Strassburger *J. Org. Chem.*, 41, 791(1976).
- 5a P. M. Henry, *Acc. Chem. Res.*, 6, 16(1973).
- 5b L.E. Overmann, F.M. Knoll, *Tetrahedron Letters*, 321(1979) et communication privée
- 6 Y.Fujita, Y. Omura, T. Nishida, et K. Itoi (Kuraray Co).
Ger. Offen. 2548187 ; *Chem. abstr.*; 85 945489(1976).

(Received in France 8 February 1980)