

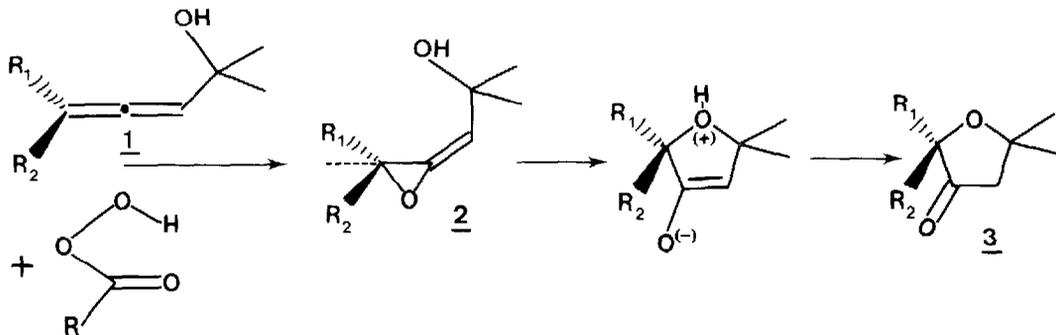
OXYDES D'ALLENES VI (1). MIGRATION-1,4 DE FONCTION LORS DE L'OXYDATION
SELECTIVE DE DERIVES D'ALCOOLS α -ALLENIQUES. SYNTHÈSE DE DIENONES CONJUGUÉES

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

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences et Techniques
Rue Henri Poincaré - F. 13397 MARSEILLE CEDEX 4.

The oxydation of α -allenic acetates affords conjugated dienones whereas α -allenic trimethylsilyl ethers give rise to silyl ethers of unsaturated α -cetois. A -1,4 migration of the function is involved.

Les alcools α -alléniques 1, oxydés par la méthode de PAYNE (2) sont transformés en oxo-3 cyclopentanones 3, la réaction évoluant selon toute vraisemblance, par l'intermédiaire d'un oxyde d'allène 2 formé transitoirement (3), résultat que rappelle le Schéma I.

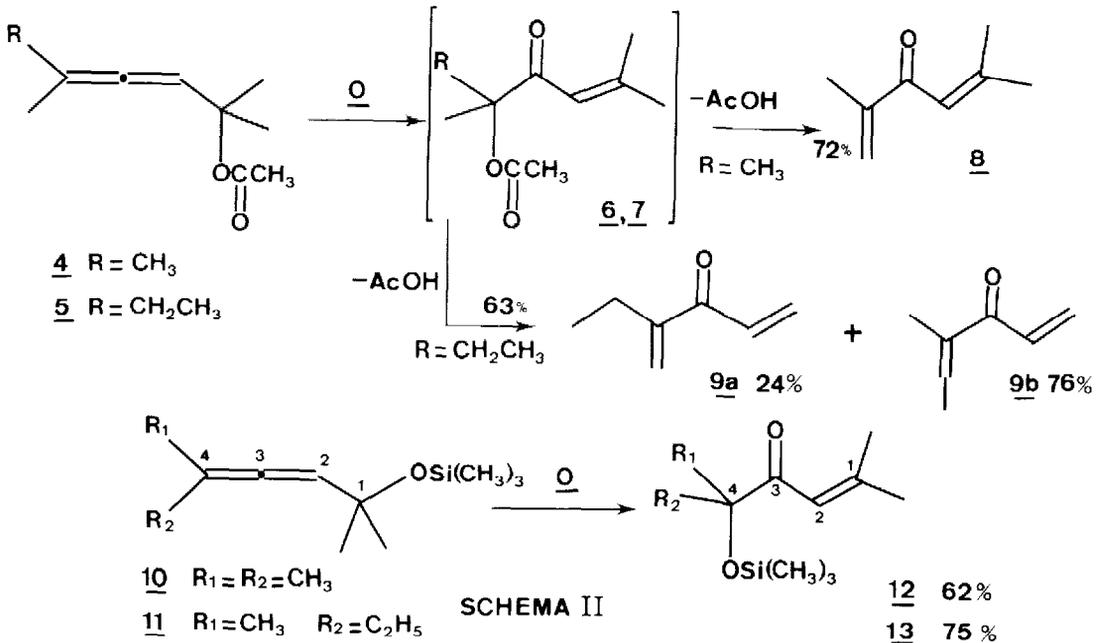


SCHEMA I

On peut se demander quelle voie suivra la réaction lorsque l'atome d'oxygène de l'intermédiaire cyclooxonium ne porte pas d'hydrogène et que l'élimination d'un proton n'est plus possible.

Nous rapportons ici nos résultats concernant deux types de dérivés d'alcools α -alléniques, dont l'oxydation par $C_6H_5CN-H_2O_2$ à 50 % dans le milieu CH_2Cl_2/CH_3OH (2) se traduit par une migration -1,4 de fonction (Schéma II).

Les acétates 4 et 5 conduisent aux diénones conjuguées 8 et 9, dont les précurseurs vraisemblables sont les acétates d' α -cétols insaturés 6 et 7, formés par migration du groupement acétoxy.



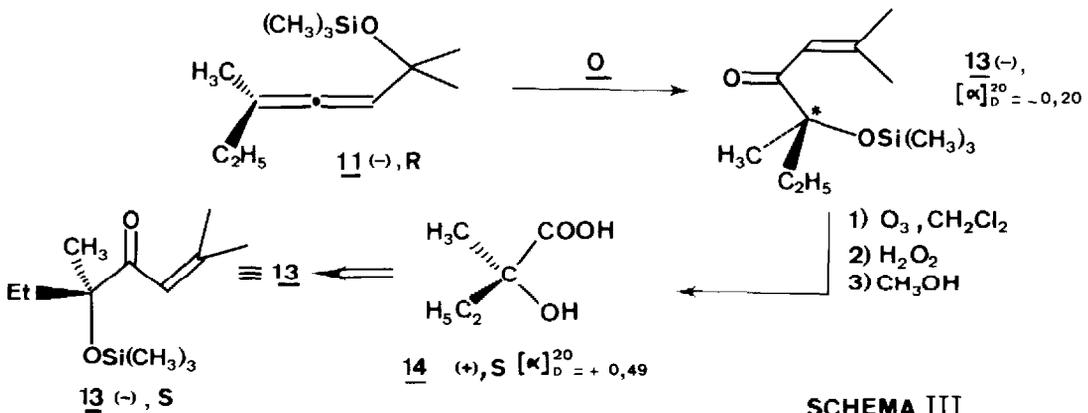
Les éthers silyliques **10** et **11** conduisent par contre à des éthers silyliques stables d' α -cétols insaturés **12** et **13** dont la formation implique la migration du groupement $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ de C₁ en C₄.

Ces réactions surprenantes soulèvent une question, celle de l'intermédiaire impliqué dans la réaction.

Pour y répondre, nous avons soumis à l'oxydation l'éther silylique **11** partiellement dédoublé par hydroboration au moyen d'un borane optiquement actif (4) et d' $[\alpha]_D^{20} = -2^\circ, 59$. Le résultat est un éther silylique transposé **13** non racémique, $[\alpha]_D^{20} = -0^\circ, 20$.

L'éther **11** (-) peut être corrélé par synthèse au méthyl-3 pentyne-1 ol-3 (+) S (**5**) et on peut lui assigner la configuration R.

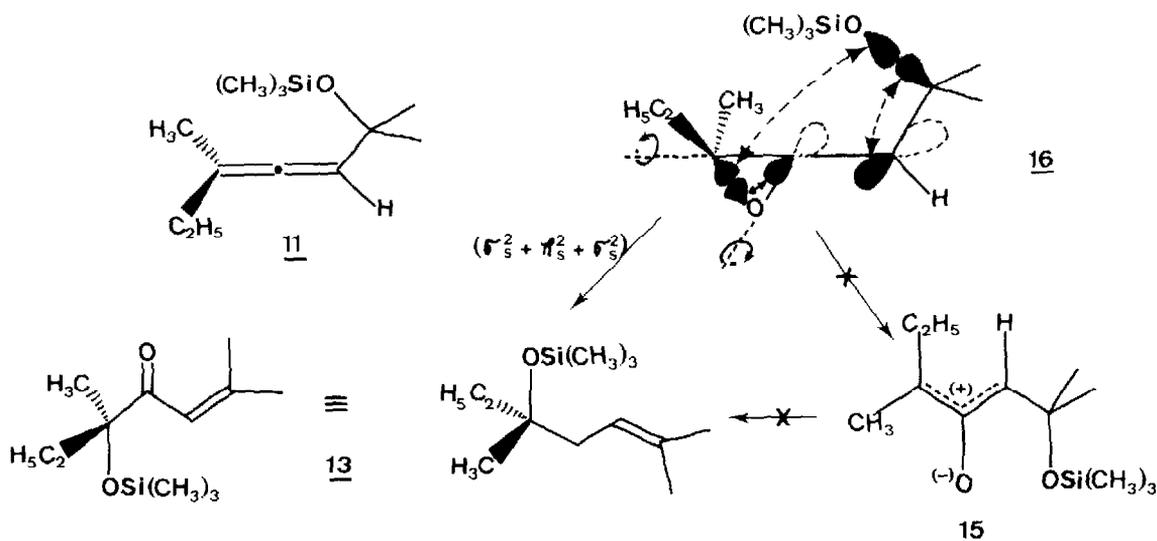
Par ailleurs, l'éther silylique transposé **13** (-) peut être dégradé en acide (+) S lactique **14**; il possède donc la configuration S (Schéma III).



La pureté optique de l'échantillon 14 (+) S obtenu par dégradation d'un échantillon de 13 dont l' $|\alpha|_D^{20} = -0^{\circ},20$ peut être évaluée à $\sim 9\%$ (acide lactique pur : $|\alpha|_D^{20}$ de $5^{\circ},22$ (6)).

La pureté optique de l'éther silylique doit être du même ordre de grandeur puisqu'aucune des réactions utilisées dans la dégradation ne peut modifier la configuration du centre asymétrique.

Les conclusions tirées de cette étude apparaissent dans le Schéma IV.



SCHEMA IV

Le transfert de chiralité axiale en chiralité centrique observé au cours de l'oxydation de 11 \longrightarrow 13 est difficilement compatible avec un mécanisme impliquant un intermédiaire doté d'un plan de symétrie tel que l'oxyallyle 15, isomère ouvert de l'oxyde d'allène 16 primitivement formé.

On peut rendre compte de la corrélation observée 11 (-) R \longrightarrow 13 (-) S en invoquant une réaction péricyclique concertée thermique affectant l'oxyde d'allène chiral 16. Ce dernier résulte de l'attaque du peracide sur la double liaison la plus substituée, l'approche se faisant par la face la moins encombrée. Le processus invoqué est du type $(\sigma^2s + \pi^2s + \sigma^2s)$ -état de transition à $(4n + 2)$ électrons avec $n = 1$, sans changement de phase : système de HUCKEL (7)-.

Des extensions de cette réaction à d'autres systèmes sont en cours.

En définitive, la migration -1,4 de fonction observée dans la réaction d'oxydation sélective des dérivés d'alcools α -alléniques offre deux possibilités selon le groupe protecteur utilisé.

Elle permet d'obtenir soit des α' -silyloxy α -énones conjuguées, avec transfert de chiralité axiale en chiralité centrique, soit des diènonnes conjuguées.

L'obtention particulièrement facile, avec de bons rendements, de ces derniers composés dont la synthèse par des voies plus classiques n'est pas toujours aisée (8), confère à la réaction qui vient d'être évoquée un intérêt préparatif évident, les alcools α -alléniques étant maintenant très accessibles (9).

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

- 1 - Partie V : M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL, Tetrahedron Letters, 1945, (1980).
- 2 - G.B. PAYNE, Tetrahedron, 18, 763, (1969).
- 3 - M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL, J. GRIMALDI et P. SYLVESTRE-PANTHET, Tetrahedron Letters, 1507, (1976).
- 4 - W.L. WATERS, W.S. LINN, M.C. CASERIO, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6741, (1968).
- 5 - M. BERTRAND, G. GIL et A. KUMAR, Nouv. J. Chim., 4, 69, (1980).
- 6 - a) D. DUGAT, M. VERNY, R. VÉSSIÈRE, Tetrahedron, 27, 1715, (1971).
b) D.J. FAULKNER, M.R. PETERSEN, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3766, (1971).
- 7 - KEI-WEI SHEN, J. Chem. Educ., 50, 238, (1973).
- 8 - Voir par exemple :
S. HIRANO, T. HIYAMA, H. NOZAKI, Tetrahedron Letters, 1429, (1974).
P.E. EATON, G. GIORDANO, G. SCHLOEMER et V. VOGEL, J. Org. Chem., 41, 2238, (1976).
- 9 - M. HUCHE, Bull. Soc. Chim. Fr., 2369, (1975).

(Received in France 13 July 1980)