

## INFLUENCE DE L'INSATURATION EN SÉRIE BICYCLIQUE PONTÉE

### TRANSPOSITION DE L'ACÉTATE DE *TRANS*-BENZYLIDÈNE-3 ISOBORNYLE

J. KOSSANYI, B. FURTH et J. P. MORIZUR

Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Organique Structurale, 9, Quai St. Bernard,  
Bât. F. Paris (Vème), France

(Received in France 27 March 1969; Received in the UK for publication 10 September 1969)

**Résumé**—La transposition de l'acétate de *trans*-benzylidène-3 isobornyle **2** diffère avec la température de réaction. A 25° il ne se produit qu'une épimérisation de l'acétate *exo* en acétate *endo* **6** ainsi qu'une isomérisation en dérivés *cis*-benzylidéniques **10** et **11** faisant intervenir les ions allyliques **15** et **16**. A température plus élevée (70°), outre les isomérisations précédentes, il se produit un transfert-2,6 d'hydrogène ainsi que les transpositions de Wagner–Meerwein et Nametkin.

Ces transpositions qui affectent le cycle ponté se produisent principalement avec la forme *cis*-benzylidénique (**10** et **11**) et donnent des composés qui conservent cette configuration. Le mécanisme de la réaction est discuté et des arguments sont présentés pour expliquer l'anomalie observée. La structure des différents produits formés dans la réactions est déduite de leurs propriétés spectroscopiques et confirmée par synthèse univoque soit des composés eux mêmes soit d'autres qui en dérivent. Une étude RMN des couplages allyliques et de l'effet d'anisotropie du noyau aromatique est présentée.

**Abstract**—The rearrangement of *trans*-3-benzylidene isobornyl acetate **2** varies with the temperature. Thus, at 25°, the *exo* isomer is epimerized to the *endo* isomer **6**, competitively with an allylic rearrangement which yields, through ions **15** and **16**, a mixture of the *cis*-benzylidene acetates **10** and **11**. At 70°, a 2,6-hydrogen transfer as well as Wagner–Meerwein and Nametkin rearrangements are observed beside the above-mentioned isomerizations. All the isolated acetates are secondary acetates; the expected tertiary acetates undergo a rapid elimination to the corresponding camphene derivatives, in the reaction mixture. These rearrangements, which involve the bridge, occur essentially with the *cis*-benzylidene forms **10** et **11**, the configuration of which is retained in the resulting compounds.

The compounds obtained in the rearrangement or their directly related derivatives have been prepared by independent synthesis.

An NMR study, based on chemical shift differences, confirms the structures proposed.

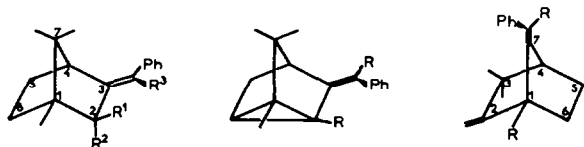
#### INTRODUCTION

DANS le cadre d'une étude générale de l'influence d'une double liaison exocyclique sur la transposition des alcools ou de leurs dérivés (tosylates, acétates, ...) en série bicyclique pontée, nous nous sommes proposé d'étudier le cas de l'acétate de *trans*-benzylidène-3 isobornyle **2\*** obtenu à partir du *trans*-benzylidène-3 isobornéol **1**.

Dans un travail ancien, Rupe décrit<sup>1</sup> la deshydratation du phényl-2 diphénylméthylène-3 isobornéol, **3**, en un mélange du dérivé tricyclénique **4** et du phényl-1 diphénylméthylène-7 camphène **5**. Une étude récente de Kleinfelter<sup>2</sup> sur ce même sujet a permis, en rétablissant les structures exactes de ces deux composés (structures

\* L'étude a été effectuée sur l'acétate de *trans*-benzylidène-3 isobornyle et non sur le tosylate par suite des difficultés d'obtention de ce dernier.

inversées par Rupe) de montrer que le tricyclène **4** est le composé thermodynamiquement le plus stable de la réaction ; ce résultat est l'inverse de celui qui est généralement observé en série bicyclo [2.2.1] heptanique<sup>3-6</sup> et en particulier avec celui du diphenylméthylène-3 isobornéol qui donne surtout le dérivé camphénique sous contrôle thermodynamique.<sup>2</sup>



- 1: R<sup>1</sup> = OH R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
 2: R<sup>1</sup> = OAc R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
 3: R<sup>1</sup> = OH R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 6: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H R<sup>2</sup> = OAc  
 7: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H R<sup>2</sup> = OH

- 4: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 22: R = H

- 5: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 24: R = H

## RESULTATS

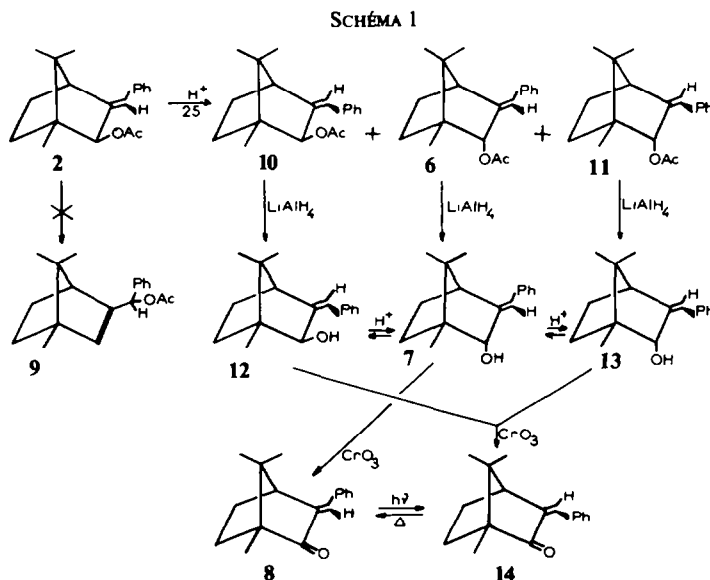
### (1) *Isomerisation a la temperature ambiante*

Lorsque l'acétate **2** est traité à la température ambiante, en milieu acétique, il se forme trois nouveaux composés dont l'un est l'épimère *endo* **6** de l'acétate de départ, facilement caractérisé par sa réduction en *trans*-benzylidène-3 bornéol **7** lui même isolé en faible quantité lors de la réduction du *trans*-benzylidène-3 camphre **8** par les hydrures métalliques. Les deux autres constituent un mélange inséparable d'acétates secondaires de proportions variables, l'un deux étant toujours prépondérant (65-80%). Le spectre de RMN de ce mélange présente quelque intérêt ; en particulier les méthyles de la fonction acétate résonnent à 1.45 et 1.50 ppm (le rapport des intensités des deux raies varie suivant la fraction du mélange) ; un tel blindage de ces méthyles implique qu'ils soient sous l'effet de l'anisotropie magnétique du noyau benzénique. En outre les protons tertiaires se présentent sous la forme d'un doublet ( $\delta = 5.64$  ppm ;  $J = 2.1$  c/s) et d'un doublet de doublets ( $\delta = 5.97$  ppm ;  $J = 2.6$  et 1.4 c/s) ; la différence de déplacement chimique entre ces deux groupes de raies ( $\Delta\delta = 0.33$  ppm) est compatible avec les résultats déjà connus pour les couples d'isomères *endo-exo* ;<sup>7-12</sup> enfin l'intensité relative de ces deux groupes de raies est dans le même rapport que celui des méthyles des groupements acétates et varie dans le même sens. Par suite ce mélange inséparable correspondrait bien à un mélange d'isomères *endo-exo*. La formation d'un acétate **9**, issu d'une simple transposition allylique, est exclue en raison de la présence des deux isomères et de l'absorption ultraviolette qui montre la conservation de la conjugaison des deux chromophores. D'ailleurs, la formation de **9** est peu probable d'après les travaux de Philips<sup>13</sup> sur l'isomérisation du phényl-1 butène-2-ol-1 en phényl-1 butène-1-ol-3. En outre, des travaux sur l'équilibration des isomères, méthylène-2 norbornane et méthyl-2 norbornène<sup>14</sup> et sur l'action du tétracétate de plomb<sup>15</sup> ou sur la bromuration<sup>16</sup> de ces mêmes composés montrent que la double liaison exocyclique est thermodynamiquement la plus stable.

Il semble donc probable que la genèse de ce mélange de deux acétates soit attribuable à une équilibration *cis/trans* des formes benzylidéniques par l'intermédiaire d'un

ion allylique; par suite ce mélange serait constitué par les acétates *exo* **10** et *endo* **11** de la forme *cis*-benzylidénique. Cette hypothèse est confirmée comme suit. La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  du mélange des composés **10** et **11** conduit aux deux alcools isomères correspondants **12** et **13**, dont l'oxydation ne donne qu'une seule cétone; cette dernière est identique au *cis*-benzylidène-3 camphre **14**, obtenu par photoisomérisation du *trans*-benzylidène-3 camphre **8**. Le premier se distingue du second par son absorption ultraviolette [298 nm (17,400) contre 291.5 nm (24,000) pour **8**] et en RMN par la position de la raie de résonance de son proton éthylénique,  $\delta = 6.45$  ppm (singulet) contre  $\delta = 7.40$  ppm (doublet;  $J = 0.6$  c/s) dans le cas de **8**; ce résultat est compatible avec l'effet induit par le cône d'anisotropie magnétique du carbonyle, effet qui se traduit par un blindage du proton éthylénique lorsque la molécule a la forme *cis*-benzylidénique, ainsi que nous l'avons observé dans d'autres cas.<sup>17</sup> Le présent travail confirme d'ailleurs la structure **8** attribuée par Bedos<sup>18</sup> au produit résultant de la condensation du benzaldéhyde sur le camphre sodé.

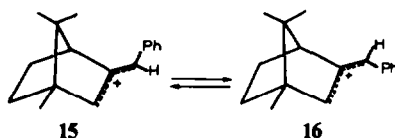
Le même type d'isomérisation est observé pour le *trans*-benzylidène-3 isobornéol **1**, lequel, traité en milieu acide, conduit à 45° à un éther de dehydration, un mélange d'hydrocarbures et d'alcools benzylidéniques *cis* **12** et **13** et *trans* **7**. Ce résultat est à rapprocher de ceux qui ont été obtenus dans d'autres cas par Brown.<sup>19</sup> Les alcools isomères **12** et **13** obtenus de cette manière, mènent également à **14**, lorsqu'on les oxyde par le réactif de Jones.<sup>20</sup> Les différentes réactions observées sont rassemblées dans le Schéma 1:



L'étude de l'équilibre entre les composés **2**, **6**, **10** et **11** a permis de préciser certains points de la réaction. Ainsi la transformation de l'acétate de *trans*-benzylidène-3 isobornyle **2** en ses trois isomères est pratiquement totale (Tableau 2, partie expérimentale); par contre les expériences effectuées à partir de **6** ou du mélange **10** + **11**, conduisent au mélange des trois, le rapport de **6** : **10** : **11** étant de l'ordre de 7/1/2.

Ces résultats sont différents de ceux qui sont généralement observés dans cette

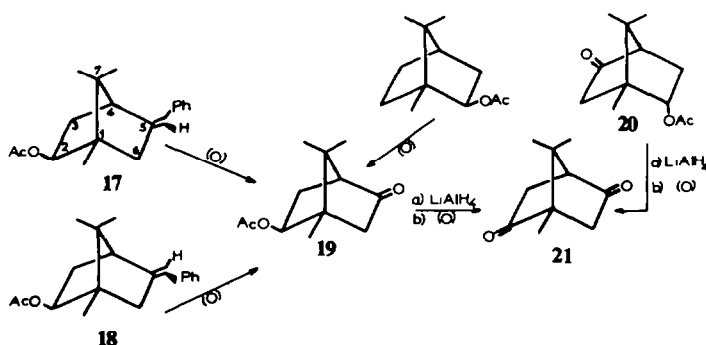
série disubstituée en 7 où l'isomère résultant de la solvolysse correspond surtout à une substitution *exo*. Ainsi, en particulier, la solvolysse des brosylates d'apoisobornyle et d'*exo*-camphényle conduit exclusivement à une substitution *exo*.<sup>21,22</sup> Cette anomalie peut s'expliquer par l'existence d'ions carboniums très stables (benzyliques). Les ions intermédiaires qui conduisent au mélange des trois isomères 6, 10 et 11 présentent une entrave considérable à l'approche du réactif par la face *exo*, entrave résultant du méthyl-7 *syn* et de la rotation du noyau aromatique autour de la liaison fixée en 3. Dans l'équilibre  $15 \rightleftharpoons 16$ , l'ion 15 est certainement favorisé stériquement comme le montre la prépondérance de l'acétate 6 en fin de réaction. Les ions 15 et 16 sont tous deux attaqués par l'acétate par la face *endo*.



## (2) Isomérisation à chaud

A la température de 70°, l'acétate 2 conduit à un mélange de six hydrocarbures et cinq acétates, résultant de l'isomérisation au niveau de la double liaison ainsi que des transpositions propres au système ponté. Parmi les acétates, trois correspondent aux composés 6, 10 et 11 précédemment décrits. Les deux derniers acétates ont facilement été caractérisés comme étant les acétates des *trans* et *cis*-benzylidène-5 isobornyle (17 et 18 respectivement). En effet leur oxydation permanganique-periodique<sup>23,24</sup> donne un seul et même dérivé, l'acétate d'oxo-5 isobornyle 19. Ce dernier a été obtenu par oxydation chromique de l'acétate d'isobornyle par extension de la méthode de Bredt<sup>25</sup> améliorée par Meinwald.<sup>26</sup> Le céto-ester 19, réduit par LiAlH<sub>4</sub> puis oxydé, donne la camphanedione-2,5 21 identique à un échantillon authentique préparé à partir de l'acétate d'oxo-5 bornyle 20.<sup>27</sup> Le schéma 2 rend compte de ces différentes réactions. La distinction entre les deux acétates 17 et 18, c'est à dire la détermination de l'isomérie au niveau de la double liaison, repose sur les résultats obtenus par RMN, en particulier sur la valeur des déplacements chimiques et des constantes de couplage du proton 4-H en tête de pont et du proton éthylénique (voir paragraphe 4).

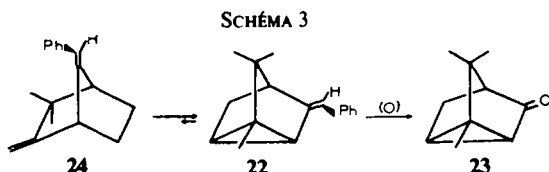
SCHÉMA 2



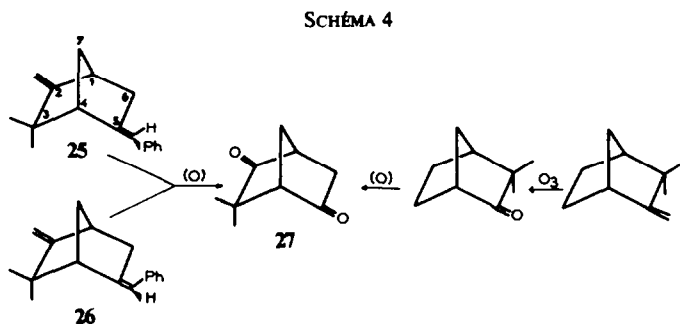
Parmi les six hydrocarbures formés dans la réaction, cinq correspondent à l'élimination d'acide acétique à partir d'acétates tertiaires et comportent une double liaison exocyclique en plus du substituant benzylidénique. Le sixième hydrocarbure a pu être facilement identifié au triméthyl-1,7,7 benzylidène-3 tricyclo [2.2.1.0<sup>2,6</sup>] heptane **22**. En effet son oxydation permanganique-periodique conduit à la triméthyl-1,7,7 tricyclo [2.2.1.0<sup>2,6</sup>] heptanone-3 **23** déjà décrite dans la littérature.<sup>28</sup>

Une tentative de synthèse de **23**, à partir du bornylène par extension de la méthode utilisée par Roberts pour préparer la nortricyclanone,<sup>29</sup> s'est avérée infructueuse.

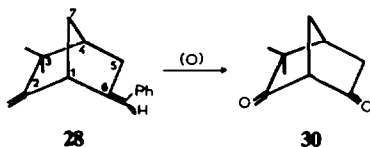
La stabilité thermique en milieu acide (SO<sub>4</sub>HK) de l'un des cinq autres hydrocarbures est faible; à 180° il se transpose en majeure partie (80%) en dérivé tricyclique **22**, c'est donc, sans doute, le benzylidène-7 camphène **24** (Schéma 3).



Deux autres hydrocarbures ne diffèrent l'un de l'autre que par l'isomérisie *cis/trans* du noyau aromatique sur la double liaison. Ainsi, l'oxydation effectuée séparément sur chacun d'eux conduit à la même dicétone identifiée à l'oxo-5 camphénylone **27** déjà connue<sup>21, 30, 37</sup> et ayant des constantes spectroscopiques analogues à celles de la norbornadione-2,5.<sup>32</sup> Ces hydrocarbures sont donc les *trans*-benzylidène-5 camphène **25** et *cis*-benzylidène-5 camphène **26** (Schéma 4). L'attribution de structure résulte en particulier de la différence de déplacement chimique observée en RMN pour le proton 4 en tête de pont et des constantes de couplage allylique du proton benzylidénique (voir paragraphe 4).



Un autre hydrocarbure a pu être caractérisé par son oxydation en oxo-6 camphénylone **30** déjà signalée dans la littérature.<sup>33</sup> C'est donc le *cis*-benzylidène camphène **28**, dont la configuration a pu être déterminée par RMN (voir plus loin). Le dernier hydrocarbure formé a été présumé être l'isomère *trans*-benzylidène **29** du précédent.



## DISCUSSION

La température de réaction est un facteur important qui conditionne le rapport acétates/hydrocarbures. A 50°, l'ion formé **16** donne un faible pourcentage d'hydrocarbures (4% au bout de 16 heures) et des acétates **17** (11%) et **18** (14%). Pour une température plus élevée, 70°, la réaction évolue dans le temps vers la formation des hydrocarbures (23% au bout de 20 heures) et de l'acétate **18** (51%). Ces mêmes pourcentages sont atteints en 1 heure  $\frac{1}{2}$  à 90° et en 15 minutes à 110°. L'ion **16** s'équilibre avec différentes formes isomères; ainsi la transposition de Wagner-Meerwein conduit à l'ion **31** alors qu'un transfert-2,6 d'hydrogène mène à l'ion **32** (Schéma 5). Ce passage de l'ion **16** aux ions **31** et **32** nécessite une énergie élevée puisqu'elle doit déplacer la charge positive de sa position conjuguée avec le système benzylidénique. La genèse d'un ion cyclopropylium intermédiaire **35**, permet de schématiser les trois ions isomères cités et la formation des acétates **17** et **18**, à substitution exclusivement *exo*, peut être considérée comme un argument important dans l'éventualité d'un tel intermédiaire.

En effet, l'interprétation développée par Winstein<sup>34</sup> concernant l'entrave apportée à l'approche du réactif par la face *endo* d'un tel ion non-classique **35** ou **36**, doit conduire à une substitution stéréospécifique *exo* alors qu'un ion localisé, tel **32** entrainerait obligatoirement la formation d'un mélange *endo* + *exo*, plus ou moins riche en épimère *endo* selon la facilité relative de l'accès à la face correspondante.

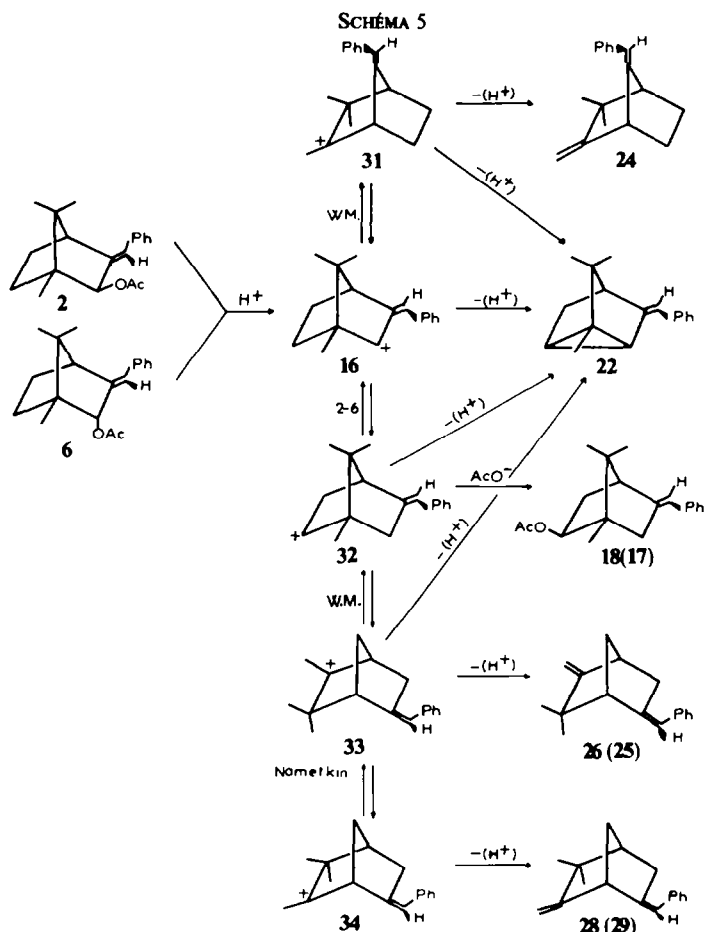


Néanmoins, la polémique<sup>19,21</sup> développée entre l'hypothèse d'un ion non-classique et celle d'un équilibre très rapide entre trois ions classiques isomères oblige à considérer très prudemment les différents facteurs qui déterminent l'inertie de la face *endo* d'un cation bornyle secondaire ou tertiaire.<sup>22</sup>

Les ions **16**, **31** et **32** peuvent tous trois former le carbure tricyclique **22** par perte d'un ion H<sup>+</sup>. La perte d'un atome d'hydrogène différent du précédent conduit au *cis*-benzylidène-7 camphène **24** à partir de l'ion **31**. L'ion **32** peut additionner un anion acétate et former l'acétate de *cis*-benzylidène-5 isobornyle **18**. Ce même ion, par transposition de Wagner-Meerwein, conduit à l'ion **33**, lequel par perte d'hydrogène aboutit soit au *cis*-benzylidène-5 camphène **26** soit au dérivé tricyclénique **22** suivant l'hydrogène impliqué. Nous avons d'ailleurs vérifié que le composé **26** se transforme faiblement en dérivé tricyclénique **22** (12% environ) par catalyse acide (SO<sub>4</sub>HK) à 180°.

Enfin, le transfert d'un méthyle de la position 3 à la position 2 de l'ion **33** (transposition de Namétkin) conduit à l'ion **34**, lequel mène au *cis*-benzylidène-6 camphène **28**. Ce transfert implique probablement le méthyl-3 *exo* ainsi que cela a été montré dans d'autres cas.<sup>35,36</sup>

L'examen des différents composés formés durant la réaction montre que la forme *cis*-benzylidénique (i) prédomine (66%) par rapport à la forme *trans* (ii). Ceci conduit à penser que les deux ions **15** et **16** possèdent des stabilités différentes. L'ion **15** dans lequel le noyau benzénique est en *trans* par rapport au carbocation devrait avoir une



plus grande stabilité que l'ion 16 soit par un meilleur recouvrement de l'orbitale vacante du carbocation avec celles du système conjugué et donc par une plus grande planéité soit par effet stérique, le second effet influant d'ailleurs sur le premier. Dans la mesure où les effets peuvent être comparés, ceci implique que la conjugaison des ions 15 et 16 soit différente de celle qui existe dans les alcools 1, 7, 12 et 13 pour lesquels les absorptions ultraviolettes montrent une plus grande conjugaison de la double liaison avec le noyau aromatique lorsque ce dernier est en *cis* par rapport à l'hydroxyle. Si l'on admet la différence de stabilité invoquée plus haut, le mélange réactionnel évoluera de la façon suivante :

-le rapport des ions 15/16 conserve sensiblement la même valeur. Ceci se vérifie par le rapport des acétates 6/(10 + 11) qui varie entre 3-1 et 2-8 lorsque le temps de réaction passe de 15 minutes à 6 heures (Tableau 3, partie expérimentale).

-l'ion 16 subit plus facilement les différentes transpositions propres au système bicyclique ponté en raison de sa plus faible stabilité, l'équilibre entre les ions 15 et 16 restant le même durant la réaction de solvolyse.

Les pouvoirs rotatoires, et en particulier celui de l'oxo-5 camphénylone 27 ( $-29^\circ$  au lieu de  $-90^\circ$ ) montrent qu'il se produit une racémisation partielle (67%) durant

l'acétolyse. Le taux de racémisation du *cis*-benzylidène-3 tricyclane **22** n'a pu être déterminé, la pouvoir rotatoire de la tricyclanone **23** n'ayant pas été reporté, à notre connaissance, dans la littérature.

### Etude par RMN

De nombreux travaux concernant les facteurs qui influent sur les déplacements chimiques des protons en série bicyclique pontée ont déjà été publiés;<sup>7-12</sup> ils nous ont été particulièrement utiles pour déterminer la substitution *endo* de la substitution *exo* d'un certain nombre de couples d'isomères (**2** et **6**; **1** et **7**; **10** et **11**; **12** et **13**) les protons situés en position *exo* subissant un déblindage de 0.3 à 0.5 ppm par rapport aux protons *endo* (Tableau 1).

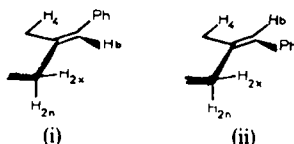
TABLEAU 1. (les  $\delta$  sont en ppm et les  $J$  en c/s)

Composé	H <sub>b</sub>		H <sub>2</sub>		H <sub>6</sub>		H <sub>4</sub>		H <sub>1</sub>	
	$\delta$	$J$	$\delta$	$J$	$\delta$	$J$	$\delta$	$J$	$\delta$	$J$
<b>8</b>	7.40	D 0.6					3.07	D 3.8		
<b>14</b>	6.45	S					2.51	D 3.5		
<b>1</b>	6.48	Q $\begin{cases} 1.4 \\ 0.6 \end{cases}$	n 3.93	D 1.4			2.74	D 3.8		
<b>7</b>	6.40	Q $\begin{cases} 1.6 \\ 0.6 \end{cases}$	x 4.20	T 1.6			2.72	D 3.9		
<b>12</b>	6.34	D 2.0	n 4.32	D 2.0			2.25	D 3.8		
<b>13</b>	6.27	D 2.5	x 4.57	Q $\begin{cases} 2.5 \\ 1.4 \end{cases}$			2.25	D 3.8		
<b>2</b>	6.33	Q $\begin{cases} 1.5 \\ 0.6 \end{cases}$	n 5.24	D 1.5			2.77	D 3.7		
<b>6</b>	6.31	Q $\begin{cases} 1.6 \\ 0.6 \end{cases}$	x 5.58	T 1.6			2.76	D 3.8		
<b>10</b>	6.36	D 2.1	n 5.64	D 2.1			2.31	D 3.7		
<b>11</b>	6.29	D 2.6	x 5.97	Q $\begin{cases} 2.6 \\ 1.4 \end{cases}$			2.31	D 3.7		
<b>17</b>	6.17	O $\begin{cases} 1.7 \\ 1.8 \\ 0.6 \end{cases}$	n 4.82	Q $\begin{cases} 7.0 \\ 4.9 \end{cases}$	x 2.20	Q $\begin{cases} 10.0 \\ 1.8 \end{cases}$	2.80	D 3.8		
<b>18</b>	6.18	Q $\begin{cases} 2.6 \\ 2.1 \end{cases}$	n 4.78	Q $\begin{cases} 6.8 \\ 5.0 \end{cases}$			2.30	?		
<b>22</b>	6.17	?					1.91	?		
<b>24</b>	6.19	?					3.50	D 3.6	2.10	D 3.6
<b>25</b>	6.20	?					2.77	?	2.92	?
<b>26</b>	6.30	T 2.4					2.44	?	2.91	?
<b>28</b>	6.32	Q $\begin{cases} 2.8 \\ 2.4 \end{cases}$					?	?	3.21	S ?

Remarque. Les couplages allyliques étant négatifs, le tableau n'en donne que la valeur absolue. x proton *exo*, n proton *endo*, S singulet, D doublet, T triplet, Q quadruplet, O octet.

L'avantage de cette structure rigide a également été exploitée pour l'étude des couplages lointains.<sup>37</sup> La présence de la double liaison benzylidénique, par contre, introduit des couplages allyliques peu connus dans cette série et que nous avons pu utiliser pour un bon nombre de composés.





Ainsi pour les composés de structure *trans*-benzylidénique (i) il existe un très faible couplage  ${}^4J_{b,4} = 0.6$  c/s, visible surtout sur le proton éthylénique, tandis que les constantes  ${}^4J_{b,2x}$  et  ${}^4J_{b,2n}$  varient respectivement de 1.6 à 1.8 c/s et de 1.4 à 1.7 c/s. Avec la structure *cis*-benzylidénique (ii) le couplage  ${}^4J_{b,4}$  devient nul tandis que  ${}^4J_{b,2x}$  varie entre 2.5 et 2.6 c/s et  ${}^4J_{b,2n}$  entre 2.0 et 2.1 c/s. Ces résultats sont en bon accord avec la théorie qui prévoit que le couplage au travers de la liaison  $\pi$  est d'autant plus faible que le proton allylique est voisin du plan de la double liaison.<sup>38</sup> Ils montrent également qu'il existe une légère distorsion de la double liaison dans les composés à structure *cis*-benzylidénique (ii).

Pour les acétates **17** et **18** le proton tertiaire situé sur C-2 apparaît comme un doublet de doublets qui correspond à la partie X d'un système ABX avec  $J_{2n,3n} = 6.9$  c/s et  $J_{2n,3x} = 4.9$  c/s, valeurs compatibles avec celles déjà observées par Marquet pour des composés voisins.<sup>39</sup>

Enfin, certains protons subissent des variations sensibles de leur déplacement chimique par suite de l'influence de cône d'anisotropie diamagnétique du noyau benzénique.<sup>40</sup> A l'aide de quelques couples d'isomères pris comme référence, la configuration d'autres composés a pu être élucidée. Ainsi lorsqu'on passe de la forme *trans*-benzylidénique (i) à la forme *cis*-benzylidénique (ii), l'effet se traduit par un blindage (a) de 0.56 ppm du proton 4 en tête de pont pour le couple de cétones **8** et **14** (b) de l'ordre de 0.46 ppm pour les couples suivants: **1** et **12**, **2** et **10**, **6** et **11**, **7** et **13**; pour ces mêmes couples cet effet se reflète également sur le déplacement chimique du proton en 2 par une différence  $\Delta\delta$  de l'ordre de 0.39 ppm.

Il avait déjà été relevé (paragraphe 2) que le méthyle des groupements acétoxyles subit un blindage de 0.5 ppm environ lorsque le noyau benzénique est dans son voisinage c'est à dire pour une structure benzylidénique *cis* (composés **10** et **11**).

Cette variation du déplacement chimique du proton en tête de pont permet les attributions suivantes:

Pour le composé bicyclénique **22** ce proton en tête de pont (non cyclopropanique) résonne à 1.91 ppm; en prenant la valeur de 0.4 ppm pour l'influence du cyclopropane on aboutit à 2.3 ppm c'est à dire à la valeur observée pour la forme *cis*-benzylidénique; par ailleurs les résultats de Kleinfelter<sup>2</sup> dans le cas du composé **4** ( $\delta = 2.3$  ppm) sont en accord avec la différence de  $\Delta\delta = 0.4$  ppm indiquée pour ce proton suivant les formes (i) et (ii).

Dans le cas du composé **24** une comparaison avec les résultats obtenus<sup>2</sup> pour le diphenylméthylène-7 camphène (3.22 ppm pour le proton situé entre les deux doubles liaisons et 2.35 ppm pour le second proton en tête de pont) milite en faveur de la structure **24** indiquée pour ce composé (Schéma 3).

Les hydrocarbures **26** et **25** qui donnent la même dicétone **27** par oxydation, ne diffèrent donc l'un de l'autre que par simple isomérisation au niveau de la double liaison éthylénique. La distinction entre les deux se fait facilement car ils possèdent un proton qui résonne à 2.77 ppm pour l'un **25** et à 2.44 ppm pour l'autre **26**. En outre tous deux

présentent un proton vers 2.90 ppm. Par suite **25** a la structure *trans*-benzylidénique (i) et **26** une structure *cis*-benzylidénique (ii).

La distinction entre les hydrocarbures **28** et **29** résulte des constantes de couplage allylique entre le proton benzylidénique et les protons en 5 ( $^4J = 2.3$  et  $2.6$  c/s pour **28** et  $^4J = 1.7$  et  $2.0$  c/s pour **29**) et des déplacements chimiques du proton 1 en tête de pont (3.22 ppm pour **28** et 3.67 ppm pour **29**) qui confèrent la forme *trans* pour **29** et la forme *cis* pour **28**.

### CONCLUSION

La présence d'une double liaison exocyclique en  $\alpha$  de l'acétate stabilise la molécule pontée et limite partiellement la réaction d'acétolyse à une isomérisation *cis-trans* au niveau de la double liaison. Par un apport suffisant d'énergie on observe les transpositions usuelles du système ponté mais ces transpositions affectent surtout la forme *cis*-benzylidénique (ii), la plus encombrée, en la relevant de sa contrainte stérique. Cette particularité s'explique par une isomérisation de la forme *trans*-benzylidénique (i) de départ en forme *cis* (ii) suivie des différents réarrangements propres aux bicycles pontés et dont le résultat est la conservation de la forme *cis* au niveau de la double liaison dans la majeure partie des produits formés.

D'autres travaux qui font intervenir des substitutions variées et une double liaison exocyclique localisée en des sites différents de la molécule sont en cours dans cette série.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 21, les spectres ultraviolets sur un spectrophotomètre Unicam modèle SP-800, les spectres RMN ( $\text{CCl}_4$ ) à l'aide d'un appareil Varian A-60 (abréviations utilisées singulet: s; doublet: d; triplet: t; quadruplet: q; octet: o; multiplet: m) et les spectres de masse avec un appareil Hitachi RMU 6D à simple focalisation et un appareil A.E.I. modèle M.S.9 à double focalisation.

Les pouvoirs rotatoires\* ont été pris en solution dans l'alcool ou le chloroforme à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer modèle 141.

Les points de fusion, déterminés au microscope (Leitz) ne sont pas corrigés.

#### *trans*-Benzylidène-3 isobornéol **1** et benzylidène-3 bornéol, **7**

Le *trans*-benzylidène-3 camphre **8** [IR 1730, 1650, 1602, 1495, 1260, 1060, 865 et  $855\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +418^\circ$  (alcool)] est préparé à partir du camphre,  $[\alpha]_D^{20} = +44^\circ$  (alcool) par la méthode de Haller.<sup>41</sup> Sa réduction par  $\text{LiAlH}_4$  conduit au *trans*-benzylidène-3 isobornéol (Rdt = 85%) **1** et à son épimère *endo* (15%) **7**. Par recristallisation dans l'éther de pétrole, on isole l'isomère *exo* F =  $92.5^\circ$ - $93.5^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +368^\circ$  (chloroforme); UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 250\text{ nm}$  (16,000); IR 3585, 3425, 1660 (faible), 1600, 1495, 1270, 1066, 875 et  $848\text{ cm}^{-1}$ . (Analyse  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ . Calc: C, 84.25; H, 9.15. Tr: C, 84.74; H, 9.12%).

Les eaux-mères, enrichies en épimère *endo* sont chromatographiées sur florisil (isomère *exo* **1** élution par le benzène-éther (19/1) et l'isomère *endo* **7** par un mélange de benzène-éther (9/1); isomère *endo* **7** F =  $68-69^\circ$   $[\alpha]_D^{20} = +338^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 255\text{ nm}$  (17,500); IR: 3600, 3420, 1645, 1603, 1495, 1230, 1065, 1050 et  $855\text{ cm}^{-1}$ ; (Analyse Tr: C, 84.13; H, 9.13%).

Les alcools ainsi obtenus sont estérifiés par l'anhydride acétique dans la pyridine (6 h à reflux).

Acétate de *trans*-benzylidène-3 isobornyle, **2**. Rdt = 95% liquide  $\text{Eb}_{0.05} = 147-151^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +117^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 251\text{ nm}$  (19,300); IR: 1741, 1660 (très faible), 1603, 1238, 1040 et  $860\text{ cm}^{-1}$ . (Analyse  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Calc: C, 80.24; H, 8.51. Tr: C, 80.19; H, 8.63%).

Acétate de *trans*-benzylidène-3 bornyle, **6**. Rdt = 93% F =  $98-99.5^\circ$  (éther de pétrole);  $[\alpha]_D^{20} = +440^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 247$  (19,600), 253 (19,800) et  $260\text{ nm}$  (19,600); IR: 1737, 1660, 1601, 1245, 1036 et  $858\text{ cm}^{-1}$ . (Analyse Tr: C, 79.90; H, 8.34%).

\* Nous remercions le Professeur H. Kagan d'avoir eu l'amabilité de mettre son appareil de mesure des pouvoirs rotatoires à notre disposition.

*Isomérisation à température ambiante de l'acétate de trans-benzylidène-3 isobornyle, 2*

De l'acétate **2**, (5.69 g; 0.02 mole) dans 40 cm<sup>3</sup> d'AcOH, contenant 0.95 g d'acide sulfurique concentré sont agités à la température ambiante; l'évolution de la transposition est suivie par prélèvements de fractions de 2 cm<sup>3</sup> qui sont traitées de manière usuelle et analysées à 195° par chromatographie en phase vapeur (CPV; colonne de 3 m, cyano-silicone sur Chromosorb W). Les constituants de la réaction séparés par cette même technique sont ensuite dosés par RMN. Les composés **2** et **6** ont même temps de rétention; par ailleurs les acétates **10** et **11** ont aussi un temps de rétention identique.

TABLEAU 2. ISOMÉRISEMENT DE L'ACÉTATE DE *trans*-BENZYLIDÈNE-3 ISOBORNYLE **2** À 24°

Temps	Pourcentages			
	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
5 min	83.0	12.5	1.5	3.0
15 min	76.0	17.0	2.0	5.0
30 min	66.0	26.0	2.5	5.5
1 heure	48.0	43.0	3.0	6.0
2 heure	21.0	68.0	4.0	7.0
5 heure*	4.0	82.5	4.0	9.0
10 heure*	0	83.0	4.5	11.5
40 heure*	0	75.0	6.0	17.5

\* La différence avec 100% correspond à la formation d'hydrocarbures.

*trans-Benzylidène-3 bornéol, 7*

L'acétate **6** (853 mg; 0.003 mole; F = 96–98°), obtenu dans l'isomérisation à température ambiante est réduit dans l'éther anhydre par un excès de LiAlH<sub>4</sub>. Après hydrolyse acide et traitement usuel, on isole 665 mg (92%) de l'alcool **7**. Deux sublimations et deux cristallisations successives (éther de pétrole) donnent F = 67–68.5°; les spectres IR et RMN sont identiques à ceux du composé obtenu par réduction du *trans*-benzylidène camphre, **8**.

*cis-Benzylidène-3 camphre, 14*

(a) 370 mg (0.0013 mole) du mélange des acétates *cis*-benzylidéniques **10** et **11**, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +8° (CHCl<sub>3</sub>), obtenus lors de l'isomérisation précédente, sont réduits par un grand excès de LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther anhydre à reflux (24 h). Après traitement usuel le résidu, dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'acétone, est oxydé par le réactif de Jones.<sup>20</sup> Le mélange réactionnel est étendu par 60 cm<sup>3</sup> d'eau, extrait à l'éther et les fractions organiques réunies sont neutralisées (CO<sub>2</sub>HNa, 5%) lavées à l'eau et séchées. Après évaporation du solvant le résidu (228 mg, 73%) est dissous dans 4 cm<sup>3</sup> d'alcool à 80% et mis à cristalliser. On isole ainsi la cétone **14**. F = 71–73°; IR: 1725, 1628, 1575, 1060, 1010, 865 et 820 cm<sup>-1</sup>; UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{c}}$  = 298 nm ( $\epsilon$  = 17,500). (Analyse C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O. Calc: C, 84.95; H, 8.39. Tr: C, 84.81; H, 8.20%).

(b) 3 g (0.0125 mole) de *trans*-benzylidène camphre **8**, dissous dans 180 cm<sup>3</sup> d'éther, sont irradiés (lampe Hanovia moyenne pression de 450 Watts; filtre en pyrex) pendant 8 h. Après évaporation sous vide du solvant le résidu est chromatographié sur 120 g de florilil; le *cis*-benzylidène-3 camphre **14** est élué par l'éther de pétrole à 5% de benzène, le produit de départ l'étant avec 10% de benzène. La cétone **14** obtenue (325 mg; Rdt = 11%) fond, après 2 recristallisations à 72–73°. Ses spectres IR et de RMN sont superposables à ceux du composé obtenu par la méthode précédente.

*Isomérisation à partir de l'acétate de trans-benzylidène-3 bornyle, 6*

De l'acétate **6**, (20 mg) dans 2 cm<sup>3</sup> d'une solution préparée à partir de 10 cm<sup>3</sup> d'AcOH et 0.24 g d'acide sulfurique concentré, sont laissés 1 h à 50° et analysés (après traitement usuel) par CPV. On obtient les pourcentages suivants: **6** 74% et **10** + **11** 23%, le complément à 100% étant constitué par d'autres composés (hydrocarbures en particulier).

*Isomérisation à partir des acétates cis-benzylidéniques, 10 et 11*

Un mélange des acétates **10** + **11** (1/3, (100 mg), dans 1 cm<sup>3</sup> de la solution préparée précédemment, est laissé une h à 50° puis analysé comme précédemment. Les pourcentages suivants d'isomérisation sont obtenus: **6** 70%; **10** + **11** 26%.

*Isomérisation du trans benzylidène-3 isobornéol, 1*

Le *trans*-benzylidène-3-isobornéol **1**, (1 g; 4.1 . 10<sup>-3</sup> mole), est dissous dans un mélange constitué par 10 cm<sup>3</sup> d'acétone, 2 cm<sup>3</sup> d'eau et 0.1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et porté 20 h à 45°. Le mélange réactionnel est versé dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau, extrait 5 fois par 20 cm<sup>3</sup> d'éther; les fractions organiques réunies sont lavées par une solution saturée de bicarbonate de sodium puis par de l'eau et enfin séchées. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur silice: éluions successives par l'éther de pétrole (80 mg d'hydrocarbures et 330 mg d'éther de déshydratation sont élués) puis par des fractions de plus en plus riches en benzène: 9/1-8/2-7/3... L'alcool *cis*-benzylidénique **12** (96 mg) est élué le premier par le benzène pur puis son isomère *endo* **13** (37 mg) par le même solvant: l'alcool *endo* **7** (200 mg) est élué en dernier par un mélange benzène-éther (9/1).

*cis-Benzylidène-3 isobornéol, 12*

F = 93-96° M = 242 (spectrométrie de masse; calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O: 242); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +89° (CHCl<sub>3</sub>); IR: 3575, 3475, 1660 (très faible), 1601, 1070 et 870 cm<sup>-1</sup>; UV: λ<sub>max</sub><sup>alc</sup>(e): 254 (20,100); 261.5 (21,170) et 271 nm (14,200).

*cis-Benzylidène-3 bornéol, 13*

F = 44-47°. M = 242 (spectrométrie de masse); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +103° (CHCl<sub>3</sub>); IR: 3560, 1660 (faible), 1597, 1052, 865 et 810 cm<sup>-1</sup>. UV: λ<sub>max</sub><sup>alc</sup>(e): 254 (22,300), 260.5 (23,700) et 270 nm (16,800).

*Isomérisation à chaud de l'acétate de trans-benzylidène-3 isobornyle, 2*

L'acétate **2**, (21.3 g; 0.075 mole), est étendu par 180 cm<sup>3</sup> de solution 2 N d'acide sulfurique dans AcOH, puis porté une h à 70°. La solution est refroidie, réduite sous vide à 40 cm<sup>3</sup> puis versée dans une solution de soude N/10. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau des fractions organiques jusqu'à neutralité et évaporation du solvant, le résidu est analysé par CPV (190°, cyanosilicone sur "Chromosorb W"). Les hydrocarbures sont séparés des acétates par filtration rapide sur alumine (force 2). Puis les acétates sont séparés par CPV (190°, cyanosilicone) répétée plusieurs fois. Les hydrocarbures sont isolés de la même manière à 165° (après 18 enrichissements successifs pour trois d'entre eux).

*Acétate de trans-benzylidène-5 isobornyle, 17.* F = 78-81° [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +92° (CHCl<sub>3</sub>); IR: 1730, 1655, 1601, 1237, 1035, 847 et 695 cm<sup>-1</sup>; UV: λ<sub>max</sub><sup>alc</sup>(e): 250 (22,200), 255.5 (23,700) et 265 nm (15,600); PM: = 284 (spectrométrie de masse; calculé pour C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: 284); RMN: 0.86 ppm (3H, s), 0.90 ppm (3H, s), 1.00 ppm (3H, s), 1.60 à 1.90 ppm (1H, m), 2.00 ppm (3H, s), 2.05 ppm (1H, m), 2.20 ppm (2H, q), 2.80 ppm (1H, d), 4.82 ppm (1H, q), 6.17 ppm (1H, o), 7.19 ppm (5H, s).

*Acétate de cis-benzylidène-5 isobornyle, 18.* Liquide [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +37° (CHCl<sub>3</sub>); IR: 1735, 1662, 1601, 1240, 1035, 845 et 692 cm<sup>-1</sup>; UV: λ<sub>max</sub><sup>alc</sup>(e): 250 (18,600), 256 (22,100) et 265.5 nm (13,700); PM: 284 (spectrométrie de masse); RMN: 0.85 ppm (3H, s), 0.92 ppm (3H, s), 1.03 ppm (3H, s), 1.95 ppm (2H, m), 1.99 ppm (3H, s), 2.30 ppm (3H, m), 4.78 ppm (1H, q), 6.18 ppm (1H, q), 7.17 ppm (5H, s).

*cis-Benzylidène-3 triméthyl-1,7,7 tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptane, 22.* Liquide [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +18° (CHCl<sub>3</sub>); IR: 1675, 1603, 1596, 1260, 1075, 870, 853 et 844 cm<sup>-1</sup>; UV: λ<sub>max</sub><sup>alc</sup>(e): 247 (11,300), 253 (14,200), 258.5 (15,800) et 261 nm (15,700); PM: = 224 (spectrométrie de masse). (Analyse C<sub>17</sub>H<sub>20</sub> Calc: C, 91.01; H, 8.99. Tr: C,

(2H, m), 1.91 ppm (1H), 6.17 ppm (1H).

*trans-Benzylidène-7 camphène, 24.* Liquide [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +49° (CHCl<sub>3</sub>); IR: 1658, 1603, 1492, 1260, 1096, 1082, 1072, 880 et 856 cm<sup>-1</sup>; UV: λ<sub>max</sub><sup>alc</sup> = 248 nm (ε = 12,700); PM: = 224 (spectrométrie de masse). (Analyse C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>. Calc: C, 91.01; H, 8.99. Tr: C, 91.23; H, 8.95 %); RMN: 1.08 ppm (3H, s), 1.18 ppm (3H, s); (m, 4H) entre 1.35 et 1.90 ppm; 2.10 ppm (1H, d), 3.50 ppm (1H, d), 4.58 ppm (1H, s); 4.80 ppm (1H, s); 6.19 ppm (1H, s) et 7.22 ppm (5H, s).

*trans-Benzylidène-5 camphène, 25.* Liquide [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -60° (CHCl<sub>3</sub>); IR: 1658, 1603, 1492, 1260, 1105, 1080, 1070, 880 et 870 cm<sup>-1</sup>; UV: λ<sub>max</sub><sup>alc</sup> = 250 nm (ε = 21,000); PM: 224 (spectrométrie de masse); RMN: 1.03 ppm (3H, s) 1.15 ppm (3H, s), 1.45 ppm (1H, d), 1.6 à 1.9 ppm (3H, m), 2.77 ppm (1H, q), 2.92 ppm (1H, d) 4.55 ppm (1H, s), 4.76 ppm (1H, s), 6.20 ppm (1H, s) et 7.22 ppm (5H, m).

TABLEAU 3. EVOLUTION DE L'ISOMÉRISATION POUR 3 TEMPÉRATURES DIFFÉRENTES

Température	Temps (minutes)	% hydrocarbures	% 10 + 11	% 6	% 17	% 18
50°	15		19	81		
	30		21	79		
	60	1	24	75		
	120	1	25	74		
	360	3	21.5	67.5	5	3
	960	4	17	53	11.5	14.5
70°	15		24.5	75.5		
	30	2	24.5	69.5	3	1
	60	4	22	60	7.5	6.5
	120	8	16	41	15	20
	240	11	10	27	17	35
	360	13	7	19.5	18	42.5
	1200	23	1	8	17	51
90°	2	1	26	73		
	5	3	24	68.5	3.5	1
	15	11	17.5	44	12	15.5
	30	14	10	25	18	33
	60	19	4	12	19	46
	90	21	2	8.5	18	50.5

*cis-Benzylidène-5 camphène*, **26**. Liquide  $[\alpha]_D^{20} = +10^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); IR: 1662, 1600, 1490, 1260, 1102, 1082, 1072, 882, 852 et 830  $\text{cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}}$  ( $\epsilon$ ): 251 (18,300); 257 (20,000) et 267 nm (13,100); PM: = 224 (spectrométrie de masse); RMN: 1.05 ppm (3H, s), 1.11 ppm (3H, s), 1.42 ppm (1H, d), 1.85 ppm (1H, m), 2.30 à 2.50 ppm (3H, m), 2.91 ppm (1H, d), 3.61 ppm (1H, s), 3.85 ppm (1H, s) 6.30 ppm (1H, t), 7.21 ppm (5H, m).

*cis-Benzylidène-6 camphène*, **28**. Liquide  $[\alpha]_D^{20} = +46^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); IR: 1656, 1596, 1490, 1260, 1098, 1085, 1070, 880, 852 et 830  $\text{cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}}$  ( $\epsilon$ ): 254 (22,100), 260 (24,400) et 269 nm (19,200); PM: = 224 (spectrométrie de masse); RMN: 1.07 ppm (3H, s), 1.12 ppm (3H, s), 1.50 ppm (1H, d de t mal résolu), 1.90 ppm (1H, d de sextets mal résolu), 2.15 ppm (1H, d), 2.55 ppm (2H, m), 3.21 ppm (1H, mal résolu), 4.55 ppm (1H, s), 4.86 ppm (1H, s) 6.32 ppm (1H, q) et 7.22 ppm (5H, m).

*trans-Benzylidène-6 camphène*, **29**. Le spectre de RMN de ce composé liquide, obtenu en faible quantité (2% du mélange global) est le suivant: le proton en tête de pont situé entre les deux doubles liaisons résonne à 3.67 ppm (pour 3.21 ppm dans le spectre de son isomère **28**; l'écart de 0.46 ppm correspond bien à la différence de blindage trouvée entre les formes *trans*-benzylidénique et *cis*-benzylidénique); les protons du méthylène résonnent à 5.01 et 4.81 ppm et le proton benzylidénique à 6.17 ppm (d de  $J = 1.7$  et 2.0 c/s); les deux méthyles, enfin, sont superposés à 1.13 ppm.

#### Triméthyl-1,7,7 tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>] heptanone-3, **23**

De l'hydrocarbure tricyclénique **22**, (336 mg;  $1.5 \cdot 10^{-3}$  mole), dissous dans 80  $\text{cm}^3$  d'acétone, est ajouté à une solution oxydante préparée selon<sup>23</sup> à partir de 1.7 g ( $8 \cdot 10^3$  mole) de periodate de potassium, 95 mg ( $0.6 \cdot 10^{-3}$  mole) de permanganate de potassium et 15 mg de carbonate de potassium dans 140  $\text{cm}^3$  d'eau.

Le mélange réactionnel est agité 48 h à la température ambiante, puis filtré et l'acétone est évaporée sous vide partiel. La phase aqueuse est extraite à l'éther et les phases étherées rassemblées sont séchées. L'éther est chassé et le résidu purifié par CPV à 150° (colonne de cyanosilicone sur "Chromosorb W").

F = 108–109° (sublimation à 70–75°)  $[\alpha]_D^{20} = -81^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ). On donne<sup>28</sup> F = 111–112°; IR: 1755  $\text{cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}}$  ( $\epsilon$ ): 208.5(5.400) 271.5(72) et 276 nm(67); RMN: 1.01 ppm (3H, s), 1.03 ppm (3H, s), 1.14 ppm (1H, q), 1.21 ppm (3H, s), 1.47 ppm (1H, m), 1.80 à 2.01 ppm (3H, m). PM: = 150 (spectrométrie de masse).

*Acétate d'oxo-5 isobornyle, 19*

(a) 284 mg ( $10^{-3}$  mole) de l'acétate **18** sont oxydés par le mélange permanganique-periodique comme dans le cas précédent. Après traitement usuel, le composé est purifié par CPV (cyanosilicone sur "Chromosorb W"; 130°). Liquide. IR : 3400, 1755 et 1730  $\text{cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 289 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 52$ ); PM: = 210 (spectrométrie de masse); RMN: 0.95 ppm (3H, s), 0.99 ppm (3H, s), 1.10 ppm (3H, s), 1.87 ppm (1H, d  $J = 8.2 \text{ c/s}$ ), 2.01 ppm (3H, s), 1.95 à 2.20 ppm (3H, m); 2.35 ppm (1H, d  $J = 3.2 \text{ c/s}$ ) et 4.85 ppm (1H, d de  $d J = 4.8$  et  $6.2 \text{ c/s}$ ).

(b) 107 mg de l'acétate **17**, traités dans les mêmes conditions donnent le même céto-acétate **19** (même temps de rétention en CPV et même spectre de RMN).

(c) à partir de l'acétate d'isobornyle par oxydation chromique selon<sup>26</sup> le composé obtenu avec faible rendement et en mélange avec d'autres composés, est purifié par CPV. Il donne les mêmes spectres IR, RMN et de masse que l'acétate **19** obtenu par l'oxydation permanganique périodique précédente. C'est un liquide.

*Acétate d'oxo-5 bornyle, 20*. Il est obtenu par oxydation chromique de l'acétate de bornyle suivant<sup>26</sup>;  $F = 77-78^\circ$ , on donne<sup>26</sup>  $F = 78^\circ$ .

*Camphanedione-2,5, 21*

(a) 5 g de l'acétate d'oxo-5 bornyle **20**, sont réduits par 500 mg de  $\text{LiAlH}_4$  dans 150  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre, selon la technique habituelle.

Le camphanediol-2,5 brut obtenu est oxydé sans purification par 2 g d'oxyde chromique dans 20  $\text{cm}^3$  de pyridine. On isole, après traitement usuel, 3.70 g (Rdt = 93%) de camphanedione-2,5;

$F = 211-213^\circ$  On donne<sup>27</sup>  $F = 213-214^\circ$ ; IR: 1767-1757 et 1732  $\text{cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 292 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 63$ ).

(b) 120 mg de l'acétate d'oxo-5 isobornyle **19** sont réduits par  $\text{LiAlH}_4$  puis oxydés comme dans le cas précédent. Après traitement et purification par CPV, on isole un composé,  $F = 208-211^\circ$ , ayant les mêmes spectres IR et UV que l'échantillon préparé précédemment.

*Oxo-5 camphénylone, 27*

L'oxydation permanganique-periodique des carbures **25** et **26** pris isolément conduit à la même dicétone l'oxo-5-camphénylone. Une purification par CPV permet d'obtenir un composé pur:

$F = 68-70^\circ$  [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> =  $-29^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); IR: 1760, 1718, 1150, 960 et 950  $\text{cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 289 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 47$ ); PM: = 152 (spectrométrie de masse; calculé pour  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ : 152); RMN: 1.00 ppm (3H, s), 1.13 ppm (3H, s), 1.95 à 2.32 ppm (4H, m), 2.52 ppm (1H, q mal résolu) et 2.91 ppm (1H, m). On donne<sup>30, 31</sup>:  $F = 56^\circ$  (racémique).  $F = 74^\circ$ , [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> =  $-90^\circ$ . Cette même dicétone a été préparée par oxydation chromique de la camphénylone suivant<sup>26</sup> elle-même obtenue par ozonolyse du camphène racémique suivant Bailey.<sup>42</sup>

Les spectres IR et RMN ainsi que le spectre de masse sont identiques à ceux obtenus avec le produit résultant de l'oxydation permanganique-periodique des carbures **25** et **26**.

*Oxo-6 camphénylone, 30*

L'hydrocarbure **29** (105 mg) est oxydé par le mélange permanganique-periodique selon le mode opératoire décrit pour la tricyclanone **23**. Le résidu est ensuite purifié par CPV (cyanosilicone sur "Chromosorb W"; 150°). Le composé ainsi obtenu, en faibles quantités, présente les constantes suivantes:  $F = 34-38^\circ$  [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> =  $+15^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); IR: 1765, 1740, 1045, 975  $\text{cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}}$  ( $\epsilon$ ): 215 (1690), 318.5 (475) et 329 nm (405). PM: = 152 (spectrométrie de masse; calculé pour  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ : 152); RMN: 1.00 ppm (3H, s); 1.20 ppm (3H, s); 2.15 ppm (1H, m). 2.30 ppm (3H, m); 2.60 ppm (1H, m), 3.08 ppm (1H, de  $d J = 1.23$  et  $1.8 \text{ c/s}$ ).

On donne<sup>33</sup> pour ce composé: IR 1766 et 1742  $\text{cm}^{-1}$ .

**Remerciements**—Nous remercions le Professeur J. Wiemann pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les rapporteurs pour les intéressantes suggestions qu'ils nous ont faites.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Rupe et R. Hagenbach, *Helv. Chim. Acta* **28**, 81 (1945).
- 2 D. C. Kleinfelter, R. Aaron, T. Gerteisen, J. M. Miller et T. B. Bennett, *J. Org. Chem.* **32**, 3521 (1967).
- 3 H. Meerwein et K. Van Emster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 1815 (1920).

- <sup>4</sup> D. C. Kleinfelter et P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **26**, 3740 (1961).
- <sup>5</sup> G. Swann et F. J. Cripwell, *Indust. Chem.* **24**, 573 (1948).
- <sup>6</sup> S. S. Nametkin, A. S. Kichkina et D. N. Kursanov, *J. Prakt. Chem.* **124**, 144 (1930).
- <sup>7</sup> W. D. Kumler, J. Schoolery et F. Brutchter, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2533 (1958).
- <sup>8</sup> F. Anet, *Canad. J. Chem.* **39**, 789 (1961).
- <sup>9</sup> <sup>a</sup> J. Meinwald, Y. Meinwald et T. N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2513 et 2514 (1963);  
<sup>b</sup> J. Musher, *Molec. Phys.* **6**, 94 (1963).
- <sup>10</sup> E. I. Snyder et B. Franzus, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1166, (1964).
- <sup>11</sup> P. M. Subramanian, M. Emerson et N. Lebel, *J. Org. Chem.* **30**, 2624 (1965).
- <sup>12</sup> R. V. Moen et H. S. Makowski, *Analyt. Chem.* **39**, 1860 (1967).
- <sup>13</sup> J. Kenyon, S. Partridge et H. Philips, *J. Chem. Soc.* 207 (1937).
- <sup>14</sup> <sup>a</sup> P. von R. Schleyer, *Am. Chem. Soc. Abstracts* 130th meeting p. 20 (1956).  
<sup>b</sup> A. F. Plate, N. A. Belikova, E. M. Mil'vitskaya, G. M. Tabrina et A. A. Bobyleva, *Chem. Abst.* **62**, 13011 (1965).
- <sup>15</sup> W. F. Erman, *J. Org. Chem.* **32**, 765 (1967).
- <sup>16</sup> C. K. Alden et D. I. Davies, *J. Chem. Soc. C*, 709 (1968).
- <sup>17</sup> B. Furth, J. P. Morizur et J. Kossanyi, à paraître.
- <sup>18</sup> J. Sotiropoulos et P. Bedos, *C.R. Acad. Sci. Paris* **263**, 1392 (1966).
- <sup>19</sup> H. C. Brown et Min-Hon Rei, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5335, (1966).
- <sup>20</sup> K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 39 (1946).
- <sup>21</sup> R. Howe, E. C. Friedrich et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 379 (1965).
- <sup>22</sup> A. Colton, E. C. Friedrich, H. J. Holness et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 378 (1965).
- <sup>23</sup> R. U. Lemieux et E. von Rudloff, *Canad. J. Chem.* **33**, 1701 et 1714 (1955).
- <sup>24</sup> J. Meinwald et P. G. Gassman, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2857 (1960).
- <sup>25</sup> J. Bredt et A. Goeb, *J. Prakt. Chem.* **101**, 273 (1921).
- <sup>26</sup> J. Meinwald, J. Shelton, G. Buchanan et A. Courtin, *J. Org. Chem.* **33**, 99 (1968).
- <sup>27</sup> D. E. Bays, G. W. Cannon et R. C. Cookson, *J. Chem. Soc. B*, 885 (1966).
- <sup>28</sup> S. S. Nametkin et S. S. Zabrodina, *Chem. Abstr.* **37**, 5712<sup>a</sup> (1943).
- <sup>29</sup> J. D. Roberts, E. R. Trumball, W. Bennet et R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3116 (1950).
- <sup>30</sup> J. Bredt et P. Pinten, *J. Prakt. Chem.* **119**, 90 (1928).
- <sup>31</sup> A. Gebhardt-Schmitz, H. Menniken, F. Schmitz, P. Lipp et M. Lipp, *Tetrahedron Letters* 227 (1962).
- <sup>32</sup> J. Meinwald, J. K. Crandall et P. G. Gassman, *Tetrahedron* **18**, 815 (1962).
- <sup>33</sup> J. J. Beereboom, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3525 (1963).
- <sup>34</sup> S. Winstein, *Ibid.* **87**, 381 (1965) et références citées.
- <sup>35</sup> <sup>a</sup> H. C. Brown, *Chem. Brit.* 199 (1966);  
<sup>b</sup> P. D. Bartlett, E. R. Webster, C. E. Dills et H. G. Richey, *Liebigs Ann.* **623**, 217 (1959).  
<sup>c</sup> A. F. Thomas, R. A. Schneider et J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 68 (1967).
- <sup>36</sup> P. von R. Schleyer, *Ibid.* **89**, 699 (1967) et références citées.
- <sup>37</sup> <sup>a</sup> K. L. Williamson, *Ibid.* **85**, 516 (1963);  
<sup>b</sup> K. Tori, Y. Hata, R. Muneyuki, Y. Takano, T. Tsuji et H. Tanida, *Canad. J. Chem.* **42**, 926 (1964);  
<sup>c</sup> A. Rassat, C. W. Jefford, J. M. Lehn et B. Waegell, *Tetrahedron Letters* 233 (1964); J. C. Davis et T. Van Auken, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3900, 1965 et références citées.
- <sup>38</sup> *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, (D. W. Mathieson) p. 144. Acad. Press, Londres (1967).
- <sup>39</sup> A. Marquet, M. Dvolaitzky et D. Arigoni, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2956 (1966).
- <sup>40</sup> C. E. Johnson et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).
- <sup>41</sup> A. Haller, *C.R. Acad. Sci., Paris* **113**, 22 (1891).
- <sup>42</sup> P. S. Bailey, *Chem. Ber.* **88**, 795 (1955).