

TRANSPOSITION HOMOALLENYLIQUE—XII

HYDROLYSE D'UN TOSYLATE DE VINYLIDENECYCLOHEXYLCARBINYLE*

M. SANTELLI et M. BERTRAND*

Laboratoire associé au CNRS n° 109, Université de Provence, Place V. Hugo, 13331 Marseille, France

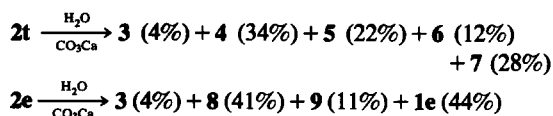
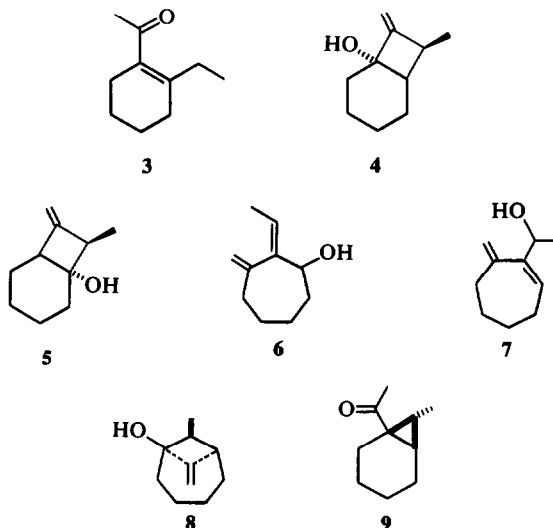
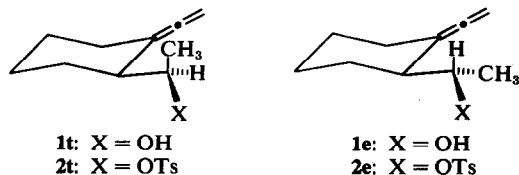
(Received in France 10 July 1973; Received in the UK for publication 10 September 1973)

Résumé—L'hydrolyse du tosylate **2t** (threo) donne les produits **3**, **4**, **5**, **6** et **7** tandis que son isomère **2e** (erythro) conduit à **1e**, **3**, **8** et **9**. Tous ces composés résultent de la transposition homoallynique avec inversion de configuration du carbone fonctionnel, sauf l'alcool allénique **1e** obtenu avec rétention de configuration. On constate que les cations **21** et **27** ou **23** et **29** vraisemblablement impliqués dans la solvolysse ont des réactivités différentes.

Abstract—Hydrolysis of threo tosylate **2t**, gives **3**, **4**, **5**, **6** and **7**, whereas the erythro compound gives **1e**, **3**, **8** and **9**. These arise from homoallynic participation with inversion of configuration at the carbon bearing the leaving group, except for the allenic alcohol **1e** which is formed with retention. The cations **21** and **27**, or **23** and **29**, which are probably involved in the solvolysis must therefore have different reactivities.

Les résultats précédents¹ ont montré que la participation homoallynique était, de très loin, le processus majeur au cours de l'acétylolyse des tosylates β alléniques dérivant du cyclohexanol. Afin de compléter cette étude il nous a paru nécessaire d'effectuer la solvolysse d'un couple de tosylates cycliques diastéréoisomères **2t** et **2e** appartenant à la série vinylidènegyclohexylcarbinyle. L'intérêt de ce travail est de montrer quelle est l'influence de la dissymétrie du carbone fonctionnel sur la réaction d'hydrolyse avec participation, lorsqu'il y a une libre rotation autour des deux carbones asymétriques.

L'hydrolyse des deux tosylates diastéréoisomères **2t** et **2e** donne des produits essentiellement différents, à une exception près, comme le montrent les résultats suivants:



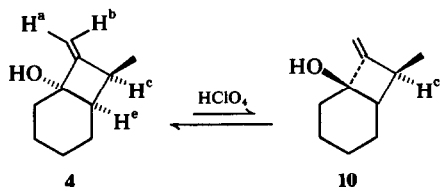
* Ce mémoire constitue une partie de la thèse de docteur d'Etat de M.S. enregistrée au CNRS sous le n° AO 3728. Partie XI, article précédent.

Identification des produits

Cétone 3. Les données IR et RMN ne laissent subsister aucun doute sur la structure de ce

produit.^{2,3} *Méthylènebicyclo[4.2.0]octanol 4*. La stéréochimie attribuée au méthylènebicyclobutanol 4, jonction de cycle cis et méthyle endo, repose sur des arguments recueillis par dégradation chimique et par étude du spectre de RMN.

Le méthylènebicyclobutanol 4 traité par une solution aqueuse de HClO_4 conduit à un mélange de 4 (produit majeur) et d'un méthylènebicyclobutanol isomère élué le premier en CPV sur colonne polaire, auquel nous avons attribué la structure 10.



On remarque en effet que le proton H^c est nettement moins déblindé dans 10 ($\delta < 2$ ppm) que dans 4 ($\delta = 3.30$ ppm).

Ce déplacement du proton H^c de 4 vers les champs faibles est imputable à la présence d'un groupement hydroxyle en cis.⁴

La composition du mélange équilibré est le reflet des stabilités relatives des deux isomères.*

La position du groupement méthyle ne peut se déduire que d'une étude du couplage H_cH_e . Or J_{ce} est égal à 8.9 Hz valeur compatible avec un couplage cis.†

*D'après Wiberg la différence de stabilité entre les isomères cis et trans du bicyclo[4.2.0]octanol-1 peut être estimée à 2 kcal/mole en faveur de l'isomère cis.⁵

†Néanmoins un doute subsiste si l'on tient compte des valeurs trouvées pour les constantes de couplage de protons vicinaux dans les alcools et les hydrocarbures bicyclobutaniques que nous avons précédemment isolés⁷ à savoir:

$$J_{\text{trans}} = 7.18 \pm 1.32 \text{ Hz} \quad J_{\text{cis}} = 9.48 \pm 1.48 \text{ Hz}$$

Pour avoir une meilleure détermination de la constante de couplage J_{ce} il faut éliminer les couplages allyliques parasites H_aH_c et H_bH_c ce que l'on peut faire en transformant l'alcool en cyclobutanone 13 (Schéma 1).

Le mélange de chlorure allylique a été traité brut par l'iodure de méthylmagnésium. On peut remarquer qu'au cours de cette séquence réactionnelle la seule modification possible de la stéréochimie se situe au niveau du carbone porteur de la fonction hydroxyle. On trouve que la constante de couplage J_{ce} dans la cyclobutanone 13 vaut 9.7 Hz (cette valeur est également observée dans le carbure 11 pour lequel aucune épimérisation n'est possible au niveau du carbone porteur du groupement méthyle).

Or les modèles moléculaires montrent que l'angle dièdre $\text{H}^c-\text{C}-\text{C}-\text{H}^e$ est voisin de 20° lorsque H^c et H^e sont en cis, tandis qu'il vaut 100° lorsqu'ils sont en trans. Une application qualitative de la relation de Karplus indique que la valeur trouvée 9.7 Hz n'est compatible qu'avec un couplage cis.⁶

Méthylènebicyclo[4.2.0]octanol 5. Le spectre IR de 5 présente les bandes caractéristiques d'un méthylène et d'une fonction alcool tertiaire, mais ceux-ci ne sont pas en position allylique car par action de HCl suivie de traitement par CH_3MgI on n'obtient pas de carbure, mais deux alcools tertiaires de structure indéterminée dépourvus de groupement méthylène.

La fonction alcool est bien tertiaire car un traitement prolongé par le réactif de Sarett⁸ laisse l'alcool 5 inchangé (120 h à 25°).

D'autre part, l'action d'une solution aqueuse de HClO_4 ne modifie pas 5 ce qui pourrait indiquer que la fonction alcool est portée par un carbone de jonction de cycle de stéréochimie cis.

La présence d'une unité méthylènebicyclobutane est confirmée par ozonolyse de l'acétate 14.

En effet, on observe en IR pour 15 $\nu_{\text{C=O}} = 1783 \text{ cm}^{-1}$ valeur caractéristique d'une cyclobutanone.⁹

Le spectre de RMN de 16 montre qu'il y a en α et α' du carbonyle deux hydrogènes dont les

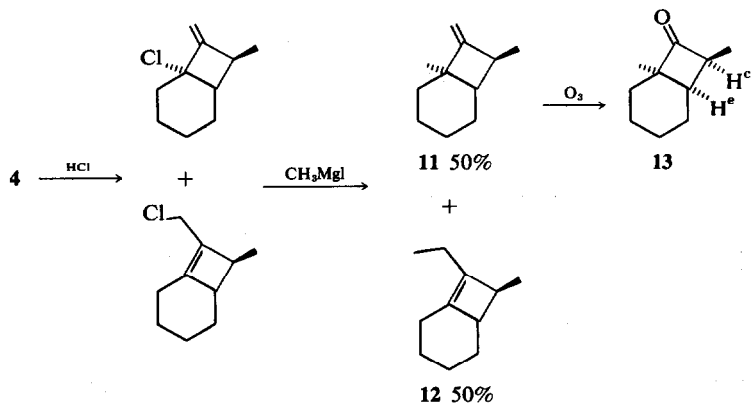
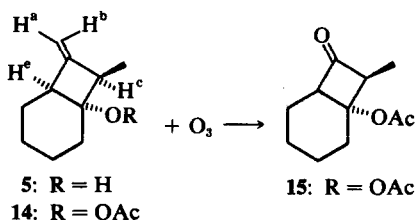


SCHÉMA 1



déplacements chimiques sont presque équivalents, et qui doivent avoir des environnements très semblables. Un découplage de spin apporte la preuve que le méthyle est couplé avec l'un d'eux ($J = 6.7$ Hz).

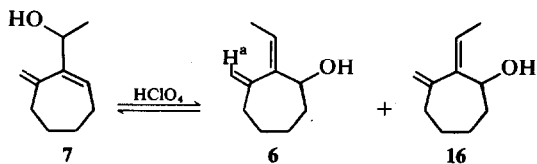
Ces résultats nous amènent à proposer pour l'acétoxy-cyclobutanone obtenue la structure 15.

Dans le spectre de RMN de 5, le signal attribuable aux protons du méthylène est un quadruplet presque symétrique à 60 MHz mais ce signal se dédouble à 100 MHz en deux triplets ayant une constante de couplage identique ($J = 2.75$ Hz). Les deux protons H_a et H_b ont donc des déplacements chimiques très voisins et même constante de couplage allylique avec H_c et H_e .

Compte tenu de la grande dépendance du couplage allylique avec la géométrie¹⁰ on doit conclure que H_c et H_e occupent des positions symétriques par rapport à H_a et H_b .

Cette observation est bien en accord avec la formule proposée.

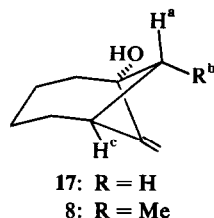
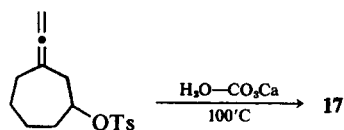
Alcools à squelette cycloheptanique. Ces alcools sont des isomères allyliques qu'il est possible d'interconvertir en milieu acide. Mais il se forme alors un produit supplémentaire 16 tandis qu'au cours de l'hydrolyse en milieu tamponné seuls les alcools 6 et 7 sont obtenus.



La formation de 16 est intéressante en ce sens que la comparaison des spectres de RMN de 6 et 16 a permis de préciser l'orientation du méthyle. On note en particulier que le signal du proton H_a est très nettement déplacé vers les champs forts lorsque le groupement méthyle est à proximité (δ diminue de 0.4 ppm).

Alcool apparenté au bicyclo[4.1.1]octanol-1 8. L'identification de l'alcool bicyclique 8 découle de la comparaison de son spectre de RMN avec celui de l'alcool obtenu par hydrolyse du tosylate de vinylidène-3 cycloheptyle 17.¹¹

Dans le spectre de RMN de 17, les protons H^a et H^b donnent chacun un doublet par couplage avec



H^c . On trouve que J_{ac} (3.7 Hz) est plus petit que J_{bc} (6.6 Hz). Ces chiffres sont en accord avec les valeurs mesurées pour les angles dièdres $H^a-C-C-H^c$ (110° environ) et $H^b-C-C-H^c$ (10° environ).

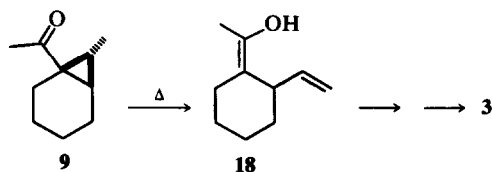
Le spectre de RMN de 8 est très proche de celui de 17. Les seules différences sont liées à la substitution de H^b par un groupement méthyle. On observe en effet pour le proton H^a un quadruplet ($J_{ab} = 6.1$ Hz) dédoublé par couplage avec H^c ($J_{ac} = 1.7$ Hz).

Cette faible valeur n'est justifiée que dans la mesure où le méthyle est exo et prend la place qu'occupait H^b dans 17.

D'autre part le proton H^c est nettement plus blindé dans l'alcool 8 (δ diminue de 0.56 ppm). Ce blindage est attribuable au méthyle en cis.

Acétyl-1 méthyl-7 norcarane exo 9. Compte tenu de la structure du tosylate 2e, la cyclopropylcétone 9 ne peut qu'appartenir à la série de l'acétyl-1 norcarane. La position attribuée au groupement méthyle découle de comportement thermique de 9. On sait¹² que les acétyl-1 alkyl-2 cyclopropanes cis subissent par chauffage une transposition dite "énolène" et donnent des cétones γ , δ -éthyléniques, les isomères à alkyle et acétyle en trans restant inchangés lorsqu'on les traite dans les mêmes conditions.

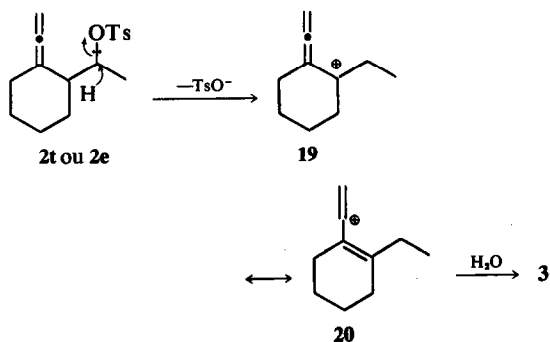
La cétone 9 chauffée à 270°C pendant 70 h conduit en premier lieu à un cétone γ , δ -éthylénique 18 qui s'isomérisé ensuite au cours de la réaction en cétone conjuguée 3.



La position exo du méthyle dans 9 est confirmée par les effets de solvants observés en RMN en utilisant la règle empirique de Connolly et MacCrindle¹³ (voir partie expérimentale).

DISCUSSION

On remarque que la cétone **3** est le seul produit d'hydrolyse commun aux deux tosylates. **3** ne provient pas de la participation du système allénique mais plutôt d'une ionisation avec participation d'hydrure conduisant au cation α allénique **19** avec perte d'asymétrie. Ce cation est mesomère du cation vinylique **20**.¹⁴



L'ionisation avec participation du tosylate **2t** conduit au cation méthylènebicyclobutonium **21**¹⁵ qui peut, soit être attaqué par l'eau au niveau du carbone déficient en électrons pour donner l'alcool **4**, soit donner lieu à une migration-1,2 d'hydrure, le nouveau cation **22** ainsi formé conduisant à l'alcool **5**.

Une telle migration d'hydrure se justifie: (a) on a, par exemple, observé des migrations-1,2 d'hydrure au cours de l'hydrolyse du dinitrobenzoate de bicyclo[4.2.0]cyclooctyl-1 trans¹⁶; et (b) par ailleurs, Roberts et Kieffer¹⁷ ont montré qu'il existait dans le cation méthylène-3 cyclobutyle (dont la parenté avec **22** est évidente) un chevauchement d'orbitales stabilisant la charge positive.

La présence des dérivés à squelette cycloheptanique **6** et **7** est surprenante mais peut s'expliquer par une isomérisation du cation non classique **23** en cation cyclopropylvinylique **24** dont la structure néopentylique favorise la migration de l'un des groupements placés en α du carbone positif. La migration de la liaison σ C_1-C_6 avec agrandissement de cycle conduit à un carbocation de structure allylique **24** dont l'un des carbonos déficients en électrons est cyclopropanique.

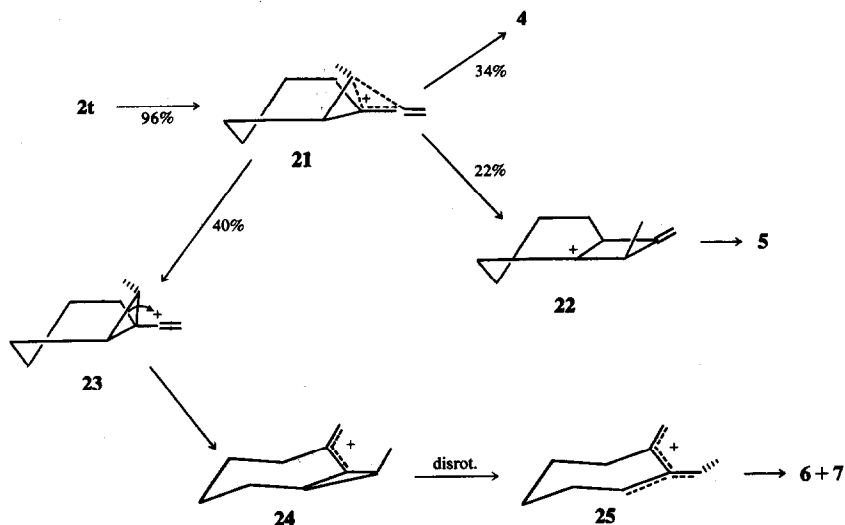
L'évolution de cet intermédiaire peut être déduite de la réactivité des dérivés cyclopropyliques portant un groupement libérable.¹⁸

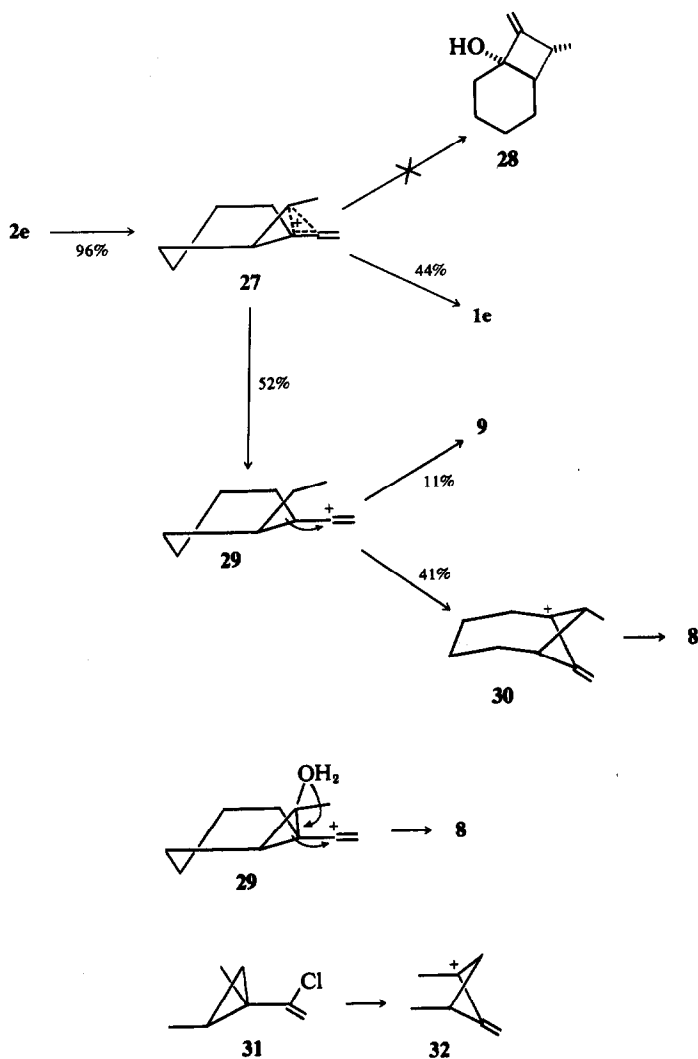
On constate qu'une ouverture disrotatoire non stéréospécifique du cation cyclopropylique **24** peut donner un cation pentadiényle de structure cis construit sur un cycle à sept chaînons **25**.

On aurait pu imaginer a priori que la liaison C_1-C_6 de **23** jouant le rôle d'un groupement libérable, l'ouverture du cyclopropane soit concertée avec la migration, le cation **26** se formant alors directement. Mais on constate qu'un tel processus introduirait une double liaison trans dans un cycle à sept chaînons, situation interdite par les tensions dont un tel système serait le siège.

Le processus concerté est donc interdit et le seul mécanisme vérifié expérimentalement fait intervenir la séquence suivante: **23**, **24**, **25** qui par hydrolyse donnent **6** et **7** avec conservation de la stéréochimie de la double liaison exocyclique.

Le cation méthylènebicyclobutonium **27** obtenu par ionisation du tosylate **2e** donne comme unique produit résultant de l'attaque de l'eau l'alcool allénique de rétention **1e**. Résultat surprenant a priori, le méthylènebicyclobutanol **28** à squelette du bicyclo[4.2.0]octane ne se forme pas. L'isomérisation de **27** en cation cyclopropylvinylique conduit au cation de structure **29** dont on peut





voir qu'il est diastéréoisomère de **23** au niveau du carbone 7.

Mais contrairement à **23**, le cation **29** peut évoluer selon les deux processus suivants: (a) attaque par l'eau conduisant à la cyclopropylcétone **9**, (b) isomérisation en cation méthylèncyclobutyle dont l'hydrolyse donne **8**.

En raisonnant comme dans le cas de l'hydrolyse du chlorure cyclopropylvinylique **31**¹⁵ on pourrait invoquer comme espèce cationique intermédiaire le cation **30** dont la structure est apparentée à celle du cation **32** et expliquer ainsi l'existence d'une charge positive non délocalisée par conjugaison avec la double liaison. Ce raisonnement présente cependant l'inconvénient d'impliquer un intermédiaire portant une charge positive sur un carbone en tête de pont, situation interdite stériquement pour des cycles moyens.¹⁹

La deuxième solution que nous avons

précédemment proposée¹⁵ paraît ici plus adaptée. En effet, on peut envisager que l'isomérisation du cation **29** en cation **30** est concertée avec l'hydrolyse de ce dernier.

Dans ces conditions, il n'existe à aucun moment de charge positive nette sur le carbone en tête de pont.

Au cours de cette discussion, nous avons invoqué des couples de cations diastéréoisomères comme par exemple **21** et **27**, **23** et **29** et nous avons constaté qu'ils avaient une réactivité très différente.

Il est difficile de proposer une explication claire justifiant cette différence de réactivité. On ne peut tout au plus que faire quelques remarques:

(a) comme tous ces cations ne se distinguent que par la position du groupement méthyle, on peut supposer que ce dernier est responsable de la différence de réactivité observée; et (b) d'autre part, cet effet ne peut être que d'origine stérique.

A propos du couple de cations 21–27, on constate que dans le cation 27, il existe une forte interaction stérique entre le groupement méthyle et le méthylène terminal. Cette interaction gêne l'approche des 3 orbitales 2p dont le recouvrement assure la stabilité du cation 27 et la formation de ce dernier reste incomplète, d'où l'absence de méthylèncyclobutanol "non transposé" habituellement issu de ce précurseur. Il en résulte que le carbone fonctionnel conservera une fraction de charge positive plus importante que celui de 21. Cela permet d'expliquer que pour 27 l'attaque de l'eau se fasse uniquement sur ce carbone.

En comparant les cations cyclopropylvinylique 23 et 29, on observe que le cation 23 est le plus contraint puisque les trois substituants alkyle du cyclopropane sont en position cis. Dans ces conditions la migration des liaisons de 23 est justifiée par la décompression stérique qui en résulte.

Ce cation a donc une durée de vie très courte excluant toute attaque par le solvant (d'où absence de cyclopropylcétone correspondante).

Comme on peut le voir en raisonnant chaque fois sur l'un des deux énantiomères, il y a inversion de configuration du carbone fonctionnel de 2t ou 2e: les principaux produits formés à partir du tosylate 2t sont les méthylèncyclobutanol 4 et 5 à méthyle endo, tandis que l'hydrolyse du tosylate 2e conduit à la cyclopropylcétone 9 à méthyle exo et au méthylèncyclobutanol 8 où le méthyle porté par C₇ est également exo par rapport au grand cycle.

On peut donc rejeter une nouvelle fois l'intervention d'un cation β allénique²⁰ qui serait issu indifféremment de l'ionisation de 2t ou 2c.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour les généralités voir.⁷

La synthèse des alcools alléniques, les conditions de leur séparation et l'attribution de leurs stéréochimie ont fait l'objet d'une publication antérieure.²¹ Rappelons seulement que la réduction par LiAlH₄ de l'ényinol correspondant conduit à un mélange de 63% d'isomère threo pour 37% d'isomère erythro. Ces isomères ne sont séparables que par CPV (colonne Carbowax 20M). Les tosylates sont préparés selon la technique habituelle,²² et recristallisés dans CCl₄-pentane pour 2t F: 68–68.5°C, pour 2e F: 74°C.

Hydrolyse préparative

On hydrolyse 153 g (0.5 mole) du mélange composé de 63% de tosylate 2t et de 37% d'isomère erythro 2e, en utilisant 50 g de CO₂Ca et 3 l de solvant eau-dioxane 75–25. Après 8 h de chauffage à reflux, on termine par les traitements habituels. Les produits d'hydrolyse sont distillés sur une colonne à bande tournante. On isole 19 fractions s'étageant de 30°C/0.2 mmHg à 50°C/0.05 mm (nous avons distillé à basse température pour éviter une dégradation des produits). Chaque fraction est ensuite analysée par CPV et les divers constituants sont isolés par CPPV.

Identifications des cétones 3 et 9

(a) *Séparation des cétones 3 et 9 au moyen du réactif T de Girard.* On prépare une solution de 5 g de réactif T de Girard dans 40 cm³ d'une solution d'acide acétique à 10% dans l'éthanol et on y ajoute 5 g de la fraction IV de la distillation des produits d'hydrolyse (Eb_{0.1} = 28°C). Après une heure de chauffage au bain-marie, on refroidit et ajoute une solution aqueuse de 4.2 g de NaHCO₃, puis on extrait 4 fois à l'éther. On additionne 6 cm³ d'acide chlorhydrique 0.5 N à la phase aqueuse, laisse reposer 1 h et extrait 4 fois à l'éther. On sèche cette dernière fraction étherée sur MgSO₄. Le produit brut obtenu après élimination de l'éther correspond au mélange des 2 cétones 3 et 9 qui sont ensuite isolées par CPPV sur colonne TCEP à la température de 120°C. La cyclopropylcétone 9 est éluee la première.

La cétone éthylénique 3 est identifiée grâce à ses propriétés spectrales.²³

(b) *Identification de la cyclopropylcétone 9.* 300 mg de la cyclopropylcétone 9 sont placés dans une ampoule scellée et chauffée à 270°C pendant 70 h dans une autoclave. La cétone 3 obtenue par isomérisation est isolée par CPPV. IR de 9 (C=O) 1680 cm⁻¹, on observe de fortes bandes à 1355, 1240, 1180, 1165 cm⁻¹. RMN (CCL) (CH₃-CO): 2.10 ppm (s); (CH₃CH): 0.92 ppm (d, J = 1.5 Hz) RMN (C₆D₆)(CH₃-CO): 1.95 ppm (s); (CH₃-CH): 0.92 ppm (s).

On trouve que le déplacement chimique des protons du groupement méthyle est rigoureusement le même dans le tétrachlorure de carbone et dans le benzène deutérié. On peut en conclure, d'après la règle de Connolly et MacCrimble,¹³ que le méthyle est situé en avant du groupement carbonyle et très près du plan de référence, résultat en accord avec la formule proposée. On peut noter enfin que les glissements chimiques de deux groupements méthyle sont très voisins de ceux observés pour l'exo acétyl-1 méthyl-6 bicyclo[3.1.0]hexane.²³

Identification du méthylèncyclobutanol 4

La fraction VI de la distillation (Eb_{0.05} = 30°C) est constituée essentiellement de méthylèncyclobutanol 4: n_D²⁵ = 1.4945. IR: (film) 3370, 3070, 1680, 1060, 890 cm⁻¹. RMN (CCL) (C=CH₂): 4.90 ppm (d, J = 2.75 Hz) et 4.72 ppm (d, J = 2.4 Hz) (CH₃-CH) 3.3 ppm (m) (CH₃-C) 1.05 ppm (d, J = 7.1 Hz).

(a) *Isomérisation en milieu acide.* Dans un réacteur de 500 cm³, on agite pendant 1 semaine à température ambiante, 2 g de la fraction VI avec une solution aqueuse de HClO₄N. Après les traitements habituels, on isole par CPPV (colonne Carbowax 20 M) les 2 méthylèncyclobutanol 10, élus en premier, et 4. RMN de 10 (C=CH₂) 4.88 ppm (d, J = 2.3 Hz) et 4.57 ppm (d, J = 2.05 Hz) (CH₃-) 1.08 ppm (d, J = 6.9 Hz).

(b) *Dégradation en cyclobutanone 13.* On agite 5 ou 6 fois dans une ampoule à décanter de 100 cm³, 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 5 g de méthylèncyclobutanol 4, décante, extrait au pentane et sèche sur K₂CO₃. Les chlorures bruts obtenus sont traités avec 70 mmoles d'iodure de méthylmagnésium, après les traitements habituels, les carbures 11 et 12 sont isolés par CPPV (colonne TCEP, temp. 80°C) 11 est élue le premier.

Une solution de 100 mg de 11 dans 2.5 cm³ de chlorure de méthylène contenant 250 mg de pyridine est traitée par l'ozone à -30°C(24). La cyclobutanone 13 est purifiée par CPPV sur colonne TCEP temp 100°C). IR de 11: 3070, 1670, 885 cm⁻¹; RMN (CCL) (C=CH₂) 4.58 ppm (d, J =

2.95 Hz) et 4.58 ppm (d, $J = 2.35$ Hz) ($\text{CH}_3\text{—CH}$) 3.17 ppm (m); ($\text{CH}_3\text{—C}$) 1.20 ppm (s) (CH_3CH) 0.98 ppm (d, $J = 7$ Hz). IR de **12** ($\text{C}=\text{C}$): 1672 cm^{-1} . RMN: ($\text{CH}_3\text{—CH}$): 2.72 ppm (m); ($\text{CH}_3\text{—CH}$): 0.95 ppm (d, $J = 7$ Hz) ($\text{CH}_3\text{—CH}_2$): 2.22 ppm (q, $J = 6.6$ Hz); ($\text{CH}_3\text{—CH}_2$): 1.02 ppm (t) IR de **13** (CCL_4): 1762 cm^{-1} . RMN: (CH_3CH): 3.57 ppm (q, $J = 7.2$ Hz dédoublé $J = 9.7$ Hz) (CH_3CH): 1.03 ppm (d, $J = 7.2$ Hz) ($\text{CH}_3\text{—C}$): 1.27 ppm (s).

Identification du méthylèncyclobutanol 5

Les fractions XII à XVI de la distillation sont constituées essentiellement de méthylèncyclobutanol **5** souillé par de l'alcool allénique erythro **1e**. Une redistillation de ces fractions permet d'isoler **5** qui est solide à température ambiante $E_{b,0.1} = 50^\circ\text{C}$; $F = 30^\circ\text{C}$ environ (les fractions de la distillation VII à XI sont des mélanges de **4** et **5**. IR de **5**: 3340, 3070, 1690, 1675, 1020 et 865 cm^{-1} . RMN: ($\text{C}=\text{CH}_2$) 4.72 ppm et 4.68 ppm (t, $J = 2.75$ Hz valeur mesurées à 100MHz) (CH_3CH) 2.73 ppm (q, $J = 6.8$ Hz) dédoublé $J = 2.7$ Hz) ($\text{CH}_3\text{—}$) 1.0 ppm (d, $J = 6.8$ Hz).

Préparation de la cyclobutanone 15

L'acétate **14** est obtenu en traitant 0.75 g de **5** (5 mmoles) par 1 g de chlorure d'acétyle dans 12 cm^3 de pyridine anhydre. L'acétate brut ainsi obtenu est soumis à l'ozonolyse. En opérant comme pour l'ozonolyse de **11** on obtient la cyclobutanone **15** qui est isolée par CPPV sur colonne "Carbowax 20 M" à 120°C . IR de **15** $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cyclobutanone 1783, acétate 1745, ($\text{C}=\text{O}$) 1240 et 1230 cm^{-1} . RMN ($\text{CH}_3\text{—CH—CO}$) 3.37 ppm (q, $J = 6.7$ Hz dédoublé $J = 3.3$ Hz); (CH—CO) 3.40 ppm (d, $J = 5.5$ Hz) ($\text{CH}_3\text{—CH}$): 1.18 ppm (d, $J = 6.7$ Hz).

Identification des dérivés 6 et 7

Les fractions XVIII–XIX ($E_{b,0.1} = 54^\circ\text{C}$) et les queues de distillation sont constituées d'un mélange de **6** et **7**. Ces fractions sont redistillées dans le but d'obtenir **6** et **7** purs. (ces produits se sont isomérisés et polymérisés au cours d'essais de séparation par CPPV, on peut néanmoins les chromatographier en CPV analytique).

Isomérisation de 7 en milieu acide

Dans un ballon de 1 l, on agite pendant 48 h à température ambiante 5 g de la fraction XVIII de la distillation avec une solution aqueuse de HClO_4 0.1 N. Après les traitements habituels, on isole par distillation les 3 alcools **16**, **6** et **7**. $E_{b,0.05} = 31^\circ\text{C}$. IR de **6**: 3360, 3080, 1635, 1605, 1030, 900 cm^{-1} . RMH: ($\text{C}=\text{CH}_2$) 4.93 ppm (s); ($\text{CH}_3\text{—CH}$): 5.53 ppm (q, $J = 6.3$ Hz) (CHOH) 4.25 ppm (t, $J = 3.5$ Hz) (CH_3CH): 1.62 ppm (d). IR de **16**: 3380, 3090, 1630, 1550, 1030, 910 cm^{-1} . RMN ($\text{C}=\text{CH}_2$) 5.32 ppm (q, $J = 1.25$ Hz) et 4.80 ppm (d, $J = 2$ Hz dédoublé $J = 1.25$ Hz); (CH_3CH) 5.37 ppm (q, $J = 6.3$ Hz); (CHOH) 4.17 ppm (t, $J = 3.5$ Hz); (CH_3CH) 1.63 ppm (d, $J = 6.3$ Hz). IR de **7**: 3360, 3100, 3020, 1636, 1610, 1115, 1075, 1030, 1020, 1000 cm^{-1} . UV, $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6700$, alcool). RMN ($\text{C}=\text{CH}_2$) 5.13 et 4.98 ppm (s); ($\text{C}=\text{CH}$) 5.83 ppm (t, $J = 3.5$ Hz) (CHOH) 4.55 ppm (q, $J = 5.9$ Hz) (CH_3CH); 1.25 ppm (d).

Identification de 8

La fraction III de la distillation correspond à **8** pur $E_{b,0.1} = 28^\circ\text{C}$. IR de **8**: 3440, 3075, 1675, 1120, 1005, 885 cm^{-1} . RMN: ($\text{C}=\text{CH}_2$) 5.05 ppm (d, $J = 1.85$) et 4.80 ppm (d, $J = 1.4$ Hz) ($\text{CH}=\text{C}=\text{C}$) 2.27 ppm (m) (CH_3CH) 2.15 ppm (q, $J = 6.1$ Hz dédoublé $J = 1.7$ Hz) ($\text{CH}_3\text{—}$) 1.0 ppm (d, $J = 6.1$ Hz).

Hydrolyse analytique de 2t et 2e

On met dans une ampoule de 120 cm^3 , 150 mg de tosylate **2t** ou **2e** pur (0.5 mmoles) 100 mg de CaCO_3 et 100 cm^3 de solvant eau-dioxane 75-25. Après avoir scellé l'ampoule, on l'abandonne pendant 8 h dans un bain thermostaté réglé à 100°C . Après traitements habituels, les produits d'hydrolyse sont analysés par CPV et les identifications par rapport aux produits obtenus au cours de l'hydrolyse préparatives sont faites par co-injections. Les produits sont élués dans cet ordre (colonne TCEP): **8**, **9**, **3**, **4**, **1e**, **5**, **6**, **7**.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 251 (1974)
- ²J. K. Groves et N. Jones, *Tetrahedron* **24**, 223 (1969)
- ³J. K. Groves et N. Jones, *J. Chem. Soc.* 2898 (1968)
- ⁴S. Winstein et G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 169 (1958)
- ⁵K. B. Wiberg, J. E. Hiatt et K. Hsieh, *Ibid.* **92**, 544 (1970)
- ⁶L. M. Jackman et S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon, 280 (1969)
- ⁷M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 227 (1974)
- ⁸G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler et L. H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 422 (1953)
- ⁹C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, p. 202.
- ¹⁰M. Barfield et B. Chakrabarti, *Chem. Rev.* **69**, 757 (1969)
- ¹¹M. Bertrand, P. Archier et C. Santelli-Rouvier, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 385 (1970)
- ¹²R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene, E. W. Heyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1404 (1967)
- ¹³J. D. Connolly et R. McCrindle, *Chem. & Ind.* 379 et 2066 (1965)
- ¹⁴C. A. Grob et R. Spaar, *Tetrahedron Letters* 1439 (1969)
- ¹⁵M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 243 (1974)
- ¹⁶S. Winstein et G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 169 (1958)
- ¹⁷E. Kiefer et J. D. Roberts, *Ibid.* **84**, 784 (1962)
- ¹⁸R. Hoffmann et R. B. Woodward, *Ibid.* **87**, 395 (1965); *Accounts Chem. Res.* **1**, 17 (1968); C. H. Depuy, *Accounts, Chem. Res.* **1**, 33 (1968)
- ¹⁹R. C. Fort Jr. dans *Carbonium ions*, ed G. A. Olah et P. V. R. Schleyer, Wiley-Interscience, Vol. IV p. 1783 (1973)
- ²⁰M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 235 (1974)
- ²¹M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* 235 (1973)
- ²²L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1180 (1967)
- ²³J. Allard et N. Dufort, *Canad. J. Chem.* **47**, 2403 (1969)
- ²⁴J. M. Conia et J. Gore, *Bull. Soc. chim.* 735 (1963)