

OXYDATION SELECTIVE D' α -DIOLS INSATURES

SA LE THI THUAN et PIERRE MAITTE

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 23 March 1977; Received in the UK for publication 8 December 1977)

Résumé—L'oxydation, par le carbonate d'argent, des α -diols biéthyléniques ou aryléthyléniques des types $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ CHOH-CHOH-C $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ ou $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ -CHOH-CHOH-Ar est très sélective. Les glycols thréo sont totalement clivés,

et les glycols érythro conduisent régulièrement aux α -cétoles. Au cours de l'oxydation, la géométrie des radicaux éthyléniques est conservée: le cétole obtenu est le produit cinétique, le site de l'oxydation étant essentiellement déterminé par des facteurs électroniques.

La littérature donne de nombreux exemples d'oxydation d' α -glycols. Les agents classiques comme le tétracétate de plomb,¹ le dioxyde de manganèse² le "nitrate d'argent ammoniacal", conduisent régulièrement à la coupure en composés carboxylés. D'autres oxydants d'introduction plus récente: tétraoxyde de ruthénium,³ sels de cérium(IV)⁴ de vanadium⁵ ou le carbonate d'argent ne permettent pas d'éviter le clivage.

Regen et Whitesides⁶ ont pu transformer des α -glycols saturés en α -dicétones par transfert d'hydrogène sur la benzophénone, utilisée comme accepteur en présence du complexe chlorure de ruthénium-triphényl-phosphine. Cette technique n'est pas applicable aux diols α -insaturés concernés par le présent mémoire, puisque les produits formés pourraient servir d'accepteurs.

Récemment, Corey et Kim⁷ ont pu oxyder des α -glycols saturés en α -cétoles par les complexes thioéther-N-chlorosuccinimide.

Nous avons étudié l'oxydation de deux séries de diols R-CHOH-CHOH-R', où R désigne un reste insaturé

$\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$, et R' un autre reste insaturé ou un groupe aryle.

Ces diols ont été systématiquement opposés au carbonate d'argent sur célite, réactif proposé par Fétizon,⁸ en utilisant 2 moles de Ag₂CO₃ par mole de diol. Dans ces conditions, le rendement de l'oxydation est très acceptable, et l'on observe une compétition entre le clivage et l'oxydation en α -cétole étroitement liée à la conformation du diol: les diols thréo sont en pratique complètement clivés. La configuration au niveau de la ou des liaisons éthyléniques est conservée. Dans le cas des diols aryléthyléniques, nous montrons que le cétole cinétique est obtenu.

Ces résultats seront analysés après la présentation des résultats.

Les diols de départ ont été obtenus par réduction duplicative par le zinc et l'acide acétique d'aldéhydes α -éthyléniques (cas des diols aliphatiques symétriques et dissymétriques) à 0°C, ou de mélanges d'aldéhydes α -éthyléniques et aromatiques juxta-nucléaires (cas des diols arylaliphatiques) à 25°C.⁹ Lorsque la séparation des diastéréoisomères, ou l'enrichissement, étaient possibles, la configuration des diols a été déterminée par transformation en diméthylidioxolannes.⁹

RESULTATS

(A) Diols aliphatiques symétriques R-CHOH-CHOH-R

1 R = CH₂-C(CH₃)—Le mélange équimolaire dl +

mésio donne 20% de cétole. L'isomère dl conduit uniquement à l' α -méthyl acroléine et à des polymères.

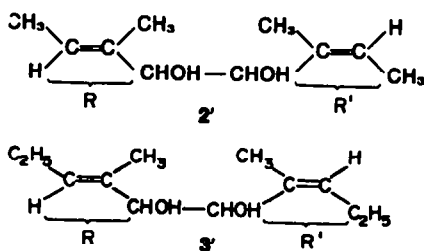
2 R = CH₂-CH=C(CH₃)—Le mélange des diols, issus de l'aldéhyde tiglique (CH₂—en cis) a pu être séparé. Le diol méso F51¹⁰ fournit 80% de cétole; l'isomère dl, F 45°C est complètement clivé.

3 R = CH₂-CH₂-CH=C(CH₃)—Les diols, issus du (E) méthyl-2 pentène-2 al, ont pu être séparés. L'isomère méso F 75°C⁹ donne là encore 80% de cétole, et le dl est clivé.

4 R = CH₂-CH=CH—Le mélange dl + méso 50/50 donne 45% de cétole, à côté de crotonal et de polymères.

(B) Diols dissymétriques R-CHOH-CHOH-R'

La réduction duplicative de l'aldéhyde tiglique ou du méthyl-2 pentène-2 al (α -méthyl β -éthyl acroléine) s'accompagne d'une isomérisation partielle au niveau de la double liaison: on obtient ainsi un mélange contenant 70% de diols symétriques 2 ou 3, et 30% de diols dissymétriques 2' ou 3' (mésio + dl ou érythro + thréo 50/50)

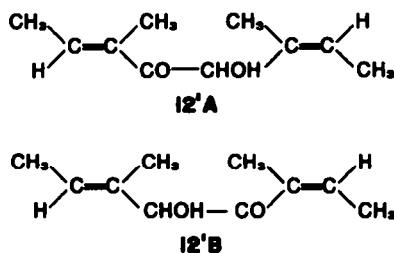


Les proportions de ces diols sont déterminées par CPV sur cyanosilicone.⁹ Leur oxydation conduit, outre les produits de coupure à un mélange de cétoles qui a été étudié en RMN du proton.

On observe que: (1) le rapport des cétoles symétriques R-CO-CHOH-R, R = "tiglique" et des cétoles dissymétriques R-CO-CHOH-R', R' = "angélique", reste 70/30, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'isomérisation Z-E au cours de l'oxydation. La conservation de la stéréochimie des doubles liaisons avait déjà été observée en série stéroïde par Fétizon et al.^{2,11}

(2) L'oxydation des diols 2' et 3' peut conduire aux deux cétoles R-CO-CHOH-R' et R-CHOH-CO-R'. Les spectres de RMN montrent que l'un d'eux est sensiblement quatre fois plus abondant que l'autre. Or, Rapoport et al.¹² ont étudié les déplacements chimiques du proton (CHOH—d'alcools allyliques, et ont montré que le signal

de ce proton se trouve à plus haut champ pour les alcools ayant un alkyle en *trans* que pour leurs isomères *cis*. Par comparaison avec ces résultats, le produit majoritaire, qui montre $\delta(\text{CHOH}) = 5.3$ ppm doit avoir, par exemple, la structure 12'A, et le produit minoritaire, $\delta(\text{CHOH}) = 4.6$ ppm, la structure 12'B.

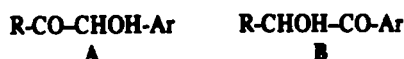


Nous avons vérifié (*vide infra*) que dans le cas des cétoles arylaliphatiques, les produits étaient obtenus sous contrôle cinétique. Dans la mesure où ceci est valable dans le cas de l'oxydation des diols biéthyléniques (ce que nous n'avons pu vérifier) on peut admettre que l'attaque se fait préférentiellement du côté "tiglique", moins encombré.

(C) Diols arylaliphatiques R-CHOH-CHOH-Ar

Dans cette série, la polymérisation des produits est beaucoup moins importante, ce qui permet une analyse plus commode des résultats. L'oxydation peut conduire à deux α -cétoles. Nous désignerons par A les cétoles où le carbonyle est en position allylique, et par B les cétoles à carbonyle benzylique.

Comme en série aliphatique, on observe que: le glycol thréo est totalement clivé, l'oxydation régénérant les deux aldéhydes de départ, l'érythro fournit les deux cétoles:

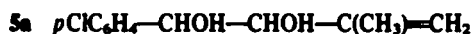


(dont le pourcentage en mélange peut être déterminé avec une précision de 5% par l'intégration des signaux

en RMN, du proton -CHOH-) et l' α -dicétone. Le taux de transformation global du diol érythro est de l'ordre de 70 à 80%.

Le Tableau 1 donne la composition du mélange des cétoles A et B pour les différents diols étudiés, dont la composition est indiquée; nous verrons plus loin qu'il est possible dans certains cas d'obtenir l'un des diastéréoisomères pur, ou de réaliser un enrichissement. Par ailleurs, il est impossible d'éviter une oxydation—en général faible—des α -cétoles en α -dicétone. Mais nous avons vérifié que le rapport A/B ne changeait pas de façon significative en prolongeant le temps de réaction. On peut donc admettre que les vitesses de transformation des cétoles A et B sont du même ordre de grandeur, ce qui laisse aux valeurs de A/B leur signification.

Nous avons opéré sur des mélanges érythro et thréo, qui sont très difficiles à séparer sauf, dans certain cas, par recristallisation. Les résultats consignés dans le Tableau 1 portent sur un rendement global sans séparation des diastéréoisomères mais la composition du mélange est connue. Par C.P.V. sur fluoro-silicone QF, on a pu doser les glycols sous forme de diméthyl-2,2 dioxolane 1-3, *cis*, *trans*.⁹ Une expérience type, réalisée avec le glycol 5a.

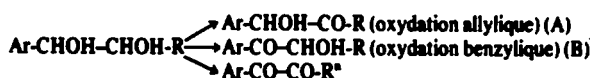


a montré que l'un des diastéréoisomères est oxydé préférentiellement en cétole, comme dans le cas des glycols bi-éthyléniques.

En effet, en suivant par RMN l'évolution de l'oxydation du mélange des diols isomères (*érythro* + *thréo*) du diol 5a en solution dans le benzène, on constate que le signal CHOH du diol érythro disparaît rapidement, avec apparition de celui du cétole. Au contraire le signal CHOH du diol thréo est lentement remplacé par le signal du proton aldéhydique provenant des produits de coupure (Tableau 2).

Les résultats de cette étude particulière montrent donc que le diol érythro est sélectivement oxydé pour donner surtout le cétole Ar-CHOH-CO-R, l'oxydation se fait principalement du côté du radical éthylénique.

Tableau 1. Oxydation par le carbonate d'argent



Composition du mélange (Thréo 57-58% Erythro 42-43%)

R	Ar	diols	A	B	Temps de réaction en min	A/B
CH ₂ =C(CH ₃)—	<i>p</i> ClC ₆ H ₄ —	5a	80	20	210	4
	C ₆ H ₅ —	5b	44	56	30	0.78
CH ₃ -CH=C(CH ₃)—	<i>p</i> CH ₃ C ₆ H ₄ —	5c	40	60	30	0.66
	C ₆ H ₅ —	6b	45	55	30	0.81
CH ₃ -CH=CH—	<i>p</i> CH ₃ C ₆ H ₄ —	6c	42	58	30	0.72
	<i>p</i> CH ₃ OC ₆ H ₄ —	6d	30	70	22	0.42
	C ₆ H ₅ —	7b	80	20	10	4
	<i>p</i> CH ₃ C ₆ H ₄ —	7c	62	38	10	1.6
	<i>p</i> CH ₃ OC ₆ H ₄ —	7d	58	42	5	1.38

* On a décelé 3% de dicétone pour le diol 5a, 22% pour le diol 7d, 16% pour le diol 7c, 10% pour tous les autres diols. On a vérifié que le taux de transformation des cétoles en dicétone est le même pour A que pour B au cours du temps. Le rapport A/B étant le même de 15 min à 19 h de chauffage. La précision des dosages par RMN est de $\pm 15\%$.

Tableau 2. Bilan d'oxydation du diol 5a à 80°C dans le benzène en fonction du temps de réaction

Temps min	Ar-CHOH-CO-R A	Ar-CO-CHOH-R B	glycol restant		Aldéhyde de coupure
			Erythro	Thréo	
0	—	—	43	57	0
135	—	—	40	52	3
170	14	2	22	42	10
210	32	7	traces	30	30

On a décelé 3% de dicétone en fin de réaction.

Le dosage par RMN est effectué par rapport aux quatre protons aromatiques et aux trois protons du méthyle utilisés comme étalon interne (précision $\pm 5\%$).

Tableau 3. Oxydation du diol $p\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CHOH)}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ de compositions connues

Composition		Rdt global	Ar-CHO	Glycol restant	Dicétone	Ar-CHOH-CO-R A	Ar-CO-CHOH-R B	A/B
Erythro	Thréo			Thréo				
0	100	85	85	—	—	—	—	—
10	90	86	76	—	3	3	4	0.75
42	58	86	43	6	3	14	20	0.7
66	34	86	36	5	4	22	32	0.69

Le rendement est calculé par rapport au glycol de départ. Expérience à reflux dans le benzène, durée: 30 min. Cette expérience confirme les résultats obtenus dans la série biéthylénique le méso est oxydé avec un rendement de 80% tandis que le racémique est complètement clivé.

Cette observation est confirmée par l'étude systématique de différents mélanges érythro + thréo des diols 5c.

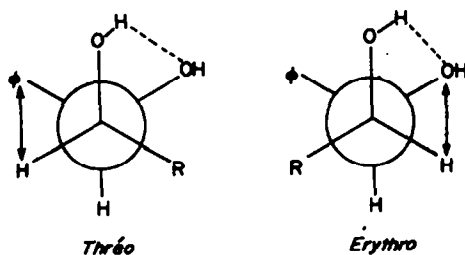


de compositions connues (Tableau 3). Les deux diastéréoisomères érythro et thréo réagissent différemment, ce qui est à relier à la géométrie de l'état adsorbé.¹³

Le rendement en cétoles et dicétone dépend de la composition en isomères érythro et thréo. Plus le mélange est riche en érythro, meilleur est le rendement en cétoles et dicétone. Avec le thréo pur, on observe seulement la scission. Quel que soit le rendement global, le rapport (A/B) = (RCO-/ArCO-) reste constant, il est donc en relation avec la nature des radicaux Ar et R.

Si l'on se réfère au schéma réactionnel proposé par Fétizon¹⁴ il faut que la molécule, au niveau du site oxydé, se prête à une scission homolytique à la surface du réactif.

Dans ces conditions, on voit que dans la conformation où les deux OH sont maintenus voisins par la liaison hydrogène, le glycol érythro possède un atome d'hydrogène bien plus dégagé que son isomère thréo.



ce qui peut justifier les résultats observés et le schéma proposé par Fétizon.¹³ Pour les α -diols insaturés, un autre facteur entre en ligne de compte. Comme les alcools allyliques et benzyliques, les α -diols insaturés sont plus faciles à oxyder que les dérivés saturés correspondants. La présence d'un radical éthylénique ou aromatique sur le carbone porteur de l'hydroxyle active la fonction alcool¹⁵ et facilite la rupture homolytique de la liaison C-H (Schéma 1) par la disponibilité des électrons fournis par les radicaux à caractère mésomère-donneur.

DISCUSSION

Les résultats expérimentaux montrent que l'oxydation des cétoles en α -dicétone se produit avec des vitesses variables mais voisines pour chacun des cétoles d'un même couple; la composition du mélange des deux cétoles n'est donc pas altérée. On a vérifié par ailleurs que ces deux cétoles sont formés sous contrôle cinétique: replacés séparément (A ou B) dans le milieu réactionnel, ils n'évoluent pas; placés dans les conditions d'équilibre (milieu basique dilué dans D_2O + dioxanne) les produits purs ou des mélanges enrichis en A ou B donnent par

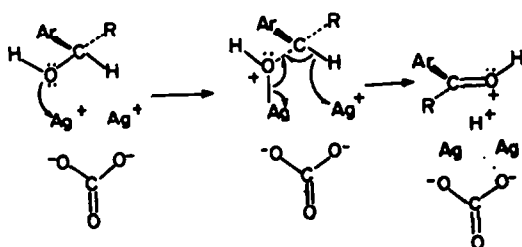


Schéma 1.

contre un rapport A/B différent du rapport trouvé lors de l'oxydation. L'évolution des mélanges est observée par RMN grâce aux intégrations des pics des méthyles des cétoles étudiés.

Tableau 4.

Cétoles	A/B issu de l'oxydation	A/B après équilibration
15 a	4	5.6
15 b	0.78	0.25
15 c	0.66	0.25
16 b	0.81	5.6
16 c	0.72	0.78
16 d	0.42	0.33
17 b	4	7.33
17 c	1.6	1.12
17 d	1.38	0.33

Les résultats obtenus montrent que le milieu réactionnel oxydant ne provoque pas d'équilibration: le rapport molaire des cétoles Ar-CHOH-CO-R et Ar-CO-CHOH-R reste fixe après séjour dans ce milieu.¹⁶

L'oxydation est tributaire de l'accessibilité du proton lié au carbone porteur du groupe OH.^{11,13,17} Cette accessibilité se traduit par la spécificité de l'oxydation de l'isomère *érythro*. L'étude du rapport A/B (Tableau 1) montre que le site préférentiel de l'oxydation est en relation avec les effets électroniques des substituants.¹⁶ La vitesse de l'oxydation (Tableau 1) est d'autant plus grande que la disponibilité électronique des liaisons R et Ar est plus importante. Il est difficile d'analyser le rôle des effets électroniques dans l'oxydation des α glycols bi-secondaires bi-allyliques; il n'y a pas de différenciation entre les radicaux. Par contre les α glycols aryl-éthyléniques permettent de préciser le site préférentiel de l'attaque et le sens de l'oxydation. Ainsi le glycol 7d (Tableau 1) où R = CH₂-CH=CH- et Ar = pCH₂OC₆H₄- est complètement transformé en cétole en 5 min tandis que l'oxydation du diol 5a R = CH₂-(CH₂)₂- et Ar = pClC₆H₄- nécessite 210 min dans les mêmes conditions: dans ce cas, le groupe isopropényle peu donneur est couplé avec un groupe Ar attracteur. Il en est de même pour le diol, 1, comparé au diol 4 en série bi-allylique. En ce qui concerne le sens de l'oxydation, on constate que le site d'attaque est assez étroitement lié à la richesse en électrons des radicaux R et Ar. Ainsi, lorsque l'on fait varier les groupes aryle, le taux de formation de cétole Ar-CO-CHOH-R augmente dans le même sens que le pouvoir donneur de Ar,¹⁸



mais si l'on considère plus particulièrement le diol 7d, on voit que l'oxydation se produit de préférence du côté du propényle, bien qu'un groupe anisyle soit plus donneur qu'un groupe propényle: le caractère donneur des substituants n'est pas seul à intervenir sur l'orientation, la nature du groupe aromatique ou éthylénique a aussi son importance. Il apparaît que les groupes éthyléniques sont plus favorables à l'attaque, sans doute pour des raisons stériques simples. La géométrie de l'état adsorbé peut donc être responsable de ces variations^{11,13,19} et elle apporte ici une légère modification de la sélectivité de l'oxydation des diols aryl-éthyléniques. Puisque nous

avons vérifié que tous les α -cétoles étudiés sont stables dans le milieu réactionnel, il s'agit bien d'un problème de sélectivité de l'oxydation des diols eux-mêmes. D'autre part, on a également noté que la formation des α -dicétones (qui reste une réaction secondaire) ne semble pas altérer non plus le rapport des deux cétoles, et donc n'affecte pas les conclusions précédentes. Nous remarquons que les diols comportant deux radicaux fortement donneurs conduisent au plus fort pourcentage de dicétones (alors qu'habituellement la présence d'un carbonyle ralentit considérablement l'oxydation d'un OH en α^{13}). Ceci montre l'importance du facteur électronique dans l'adsorption de la molécule sur la phase oxydante (cas des diols 7b, 7c, 7d).

L'ensemble des résultats consignés dans les Tableaux 1-3 dégage donc une image assez cohérente. L'effet stérique se manifeste essentiellement au moment de l'arrachement de l'hydrogène lié au carbone porteur du groupe OH (Schéma 1). L'oxydation au carbonate d'argent des glycols diéthyléniques symétriques et aryl-éthyléniques est stéréosélective (Tableau 3): les glycols *thréo* sont coupés et seuls les glycols *érythro* conduisent régulièrement aux α -cétoles.

L'étude du rapport (Ar-CHOH-CO-R/Ar-CO-CHOH-R) (Tableau 1) montre que le site préférentiel de l'oxydation est déterminé par les effets électroniques, bien que d'autres facteurs comme la géométrie de l'état adsorbé puissent intervenir pour modifier la sélectivité de la réaction. On peut donc dire que dans l'oxydation des α -diols diéthyléniques et aryl-éthyléniques, la vitesse de réaction est d'autant plus grande que la disponibilité en électrons est plus importante; dans le cas des glycols aryl-éthyléniques, un groupe Ar attracteur défavorise l'oxydation de l'hydroxyle benzylique par rapport à l'hydroxyle allylique en même temps qu'il ralentit la réaction globale. En conséquence lorsque les pouvoirs donneurs de Ar et R sont très différents, on peut s'attendre à une grande sélectivité de l'oxydation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A60, les raies de résonance sont repérées par rapport au tétraméthylsilane, les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm (CDCl₃).

La C.P.V. des dioxolannes *cis. trans*⁹ a été faite sur un appareil Aérogaph Varian modèle 90-P. La phase stationnaire employée est la fluoro-silicone QF₁ (150°).

Tous les diols ont été préparés d'après la technique de réduction duplicative par le zinc et l'acide acétique⁹ des aldéhydes α, β éthyléniques (cas des diols aliphatiques symétriques et dissymétriques) à 0°C, ou de mélange d'aldéhydes α -éthyléniques et aromatiques juxta-nucléaires (cas des diols arylaliphatiques) à 25°C.

Oxydation par le carbonate d'argent sur célite⁸

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique et surmonté d'un appareil de Dean et Stark, on met en suspension 0.1 mole de Ag₂CO₃ dans 800 cc de C₆H₆. A cette suspension de Ag₂CO₃ sur célite à 50%, on ajoute 0.05 mole de glycol; on chauffe à reflux du benzène pendant toute la durée de la réaction. L'oxydation dure 30 min pour les diols sauf 1 et 5a pour lesquels un temps plus long (environ 210 min) est nécessaire. Les dosages ont été effectués par RMN sur des prélèvements successifs après évaporation du solvant à température ordinaire. Les cétoles diallyliques, symétriques et dissymétriques ont été séparés par CPV sur colonne de cyano-silicone (130°), et dosés par RMN et CPV; les cétoles aryl-éthyléniques sont isolés par distillation et cristallisation fractionnée: la CPV et CCM sont inopérants dans les conditions habituelles.

Tableau 5. Cétoles bi-allyliques

Cétoles	Pt ébull.° IR ν (cm ⁻¹)	RMN δ en ppm	J en Hertz
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}^4=\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^1\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}^4=\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^2\text{HOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">11</p>	Eb ₁₂ = 83-85° $\nu(\text{OH}) = 3.400$ $\nu(\text{CO}) = 1.660$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1.650$ 1.620	$\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.95.$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) \begin{cases} \text{cis} = 5.8 \\ \text{trans} = 6.05 \end{cases}$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) \begin{cases} \text{cis} = 4.9 \\ \text{trans} = 5.05 \end{cases}$ $\delta(\text{C}_2\text{HOH}) = 5.05$ $\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.8$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 6.75$ $\delta(\text{C}_2\text{HOH}) = 4.9$	$\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.6$ $J_{\text{m}} 1.4 \text{ Hz}$ $J_{\text{m}} 0.7 \text{ Hz}$ $J_{\text{m}} 1.4 \text{ Hz}$ $J_{\text{m}} 0.7 \text{ Hz}$ $\delta(\text{C}_2-\text{CH}_3) = 1.85$ $\delta(\text{C}_2-\text{CH}_3) = 1.63$ $J_{\text{m}} 0.9 \text{ Hz}$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 5.52$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}^4=\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^1\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}^4=\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^2\text{HOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">12</p>	Eb ₁₂ = 130-132° $\nu(\text{OH}) = 3.400$ $\nu(\text{CO}) = 1.655$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1.640$	$\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.8$ $\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.4$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 6.61$ $\delta(\text{C}_2\text{HOH}) = 5.3$	$\delta(\text{C}_2-\text{CH}_3) = 1.9$ $\delta(\text{C}_2-\text{CH}_3) = 1.8$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 5.37$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}^4=\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^1\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}^4(\text{E})-\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^2\text{HOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">12'</p>	Eb ₁₂ = 128-129° $\nu(\text{OH}) = 3.400$ $\nu(\text{CO}) = 1.660$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1.640$	$\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.8$ $\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.4$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 6.61$ $\delta(\text{C}_2\text{HOH}) = 5.3$	$\delta(\text{C}_2-\text{CH}_3) = 1.9$ $\delta(\text{C}_2-\text{CH}_3) = 1.8$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 5.37$
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}^4=\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^1\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}^4(\text{Z})-\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^2\text{HOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">13</p>	Eb ₁₂ = 140° $\nu(\text{OH}) = 3.400$ $\nu(\text{CO}) = 1.660$	$\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.82$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 6.75$ $\delta(\text{C}_2\text{HOH}) = 4.9$	$\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.40$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 5.50$
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}^4=\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^1\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}^4(\text{E})-\text{C}^3(\text{CH}_3)-\text{C}^2\text{HOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">13'</p>	Eb ₁₂ = 135° $\nu(\text{OH}) = 3.400$ $\nu(\text{CO}) = 1.655$	$\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.70$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 6.58$ $\delta(\text{C}_2\text{HOH}) = 5.3$	$\delta(\text{C}_3-\text{CH}_3) = 1.4$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}) = 5.40$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}^4=\text{CH}^3-\text{C}^1\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}^4-\text{CH}^3-\text{C}^2\text{HOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">14</p>	Eb ₁₂ = 110° $\nu(\text{OH}) = 3.400$ $\nu(\text{CO}) = 1.675$	$\delta(\text{C}_2-\text{CH}_3) = 1.92$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}_\text{A}) = 7.02$ $J_{\text{AB}} = 15.5 \text{ Hz}$ $J_{\text{AX}} = 1.5 \text{ Hz}$	$\delta(\text{C}_2-\text{CH}_3) = 1.75$ $\delta(\text{C}_2-\text{H}_\text{A}) = 6.25$ $J_{\text{BX}} = 6.5 \text{ Hz}$ $\delta(\text{C}_2\text{HOH}) = 4.62$

Les Tableaux 5 et 6 rassemblent les valeurs spectrales et les constantes physiques des cétoles étudiés.

(1) Cétoles bi-allyliques symétriques et dissymétriques. R-CO-CHOH-R, R-CO-CHOH-R' (A), R-CHOH-CO-R' (B).

(2) Cétoles aryl-éthyléniques. Le Tableau 6 donne les caractéristiques des cétoles aryl-éthyléniques de structure

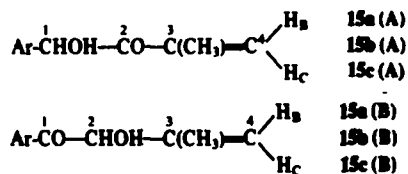


issus des glycols reportés dans le Tableau 1.

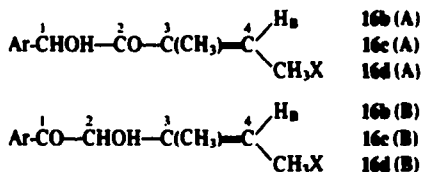
Dans la désignation des cétoles, le reste Ar = p. XC₆H₄ est a si X = Cl, b si X = H, e si X = CH₃, d si X = OCH₃.

Ont été étudiés

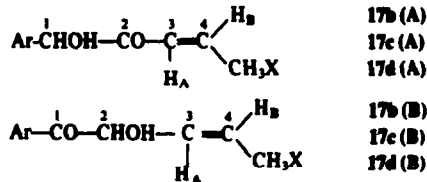
1ère série R = CH₂=C(CH₃)



2ème série R = CH₃-CH=C(CH₃)-



3ème série R = CH₃-CH=CH-



Equilibration par la soude. Les expériences d'équilibration sont réalisées en milieu basique dilué dans un mélange dioxanne

Tableau 6.

	$\delta(\text{H}_{\text{Ar}})$	$\delta(\text{CHOH})$	$\delta(\text{H}^{\beta})$ ou $\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{H}_{\beta})$	$^{\circ}\text{J trans}$ (allylique) $\text{J}_{\text{H}-\text{C}=\text{C}}$	$\delta(\text{H}^{\alpha})$ $\delta(\text{CH}_2\text{X})$	J cis (allylique)
15a A-F = 77-8°	7.3	5.66	1.80	5.92(6.12)	0.7 Hz ^a	5.80(5.83) ^a	1.4 Hz
15b A-F = 84-5°	7.32	5.73	1.85	6.00(6.12)	0.9 Hz ^a	5.81(5.83) ^a	1.7 Hz
15c A-F = 92-3°	7.23	5.70	1.87	6.00(6.12)	0.9 Hz ^a	5.82(5.83) ^a	1.7 Hz
15a B-E _{0,01} = 130°	7.70	5.40	1.60	5.20	0.7 Hz ^a	5.10 ^a	1.4 Hz
15b B-E _{0,01} = 110°	7.70	5.50	1.60	5.28	0.9 Hz ^a	5.11 ^a	1.7 Hz
15c B-E _{0,01} = 120°	7.70	5.45	1.60	5.27	0.9 Hz ^a	5.08 ^a	1.7 Hz
16a A-E _{0,01} = 115°	7.3	5.75	1.57(s)	6.58(6.56)	7 Hz	1.75	
16c A-E _{0,01} = 120-5°	7.3	5.65	1.50(s)	6.65(6.56)	7 Hz	1.70	
16d A-E _{0,01} = 125-30°	7.3	5.70	1.45(s)	6.70(6.56)	7 Hz	1.70	
16b B-F = 67-8°	7.7	5.32	1.47(s)	5.82	7 Hz	1.65	
16c B-E _{0,01} = 120-5°	7.7	5.25	1.45(s)	5.70	7 Hz	1.65	
16d B-E _{0,01} = 125-30°	7.7	5.25	1.45(s)	5.70	7 Hz	1.65	
17b A-E _{0,01} = 112°	7.3	5.25	6.18(6.12) ^a	7.02(6.85)		1.80	
17c A-E _{0,01} = 125°	7.3	5.27	6.15(6.12) ^a	7.08(6.85)		1.80	
17d A-E _{0,01} = 130°	7.3	5.25	6.18(6.12) ^a	masqué par les H. aromatiques		1.80	
17b B-F = 56-7°	7.7		4.6 massif de 5.4-5.70			1.70	
17c B-E _{0,01} = 125-130°	7.7		4.65 massif de 5.4-5.70			1.70	
17d B-E _{0,01} = 130°	7.7		4.65 massif de 5.4-5.70			1.70	

$$\text{J}_{\text{AB}} = 15.5 \text{ Hz}; \text{J}_{\text{BX}} = 6.5 \text{ Hz}; \text{J}_{\text{AX}} = 1.5 \text{ Hz}$$

^aLes valeurs entre parenthèses sont des déplacements chimiques calculées d'après la méthode de Pascual;²⁰ elles permettent d'établir la configuration des cétoles A (règle d'additivité des déplacements chimiques). Les spectres IR de ces cétoles présentent tous deux bandes: $\nu(\text{OH}) = 3450 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{CO}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (CDCl_3).

-H₂O, et dioxanne -D₂O, préparé de façon à obtenir une solution homogène.

On prépare le mélange dioxanne -H₂O ou dioxanne -D₂O dans un rapport 60/40 en volume, avec ce solvant on prépare deux concentrations de soude: (1) une concentration à 0.16% pour équilibrer les cétoles 15a et 16b (durée de l'expérience: 24 h), (2) une concentration à 0.09% pour les autres cétoles (durée: 3 h).

L'évolution du mélange est observée par RMN, en suivant la variation des hauteurs des pics du méthyle sur la double liaison des cétoles étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. H. Wasserman, In *Steric effects in Organic Chemistry* (Edited by M. S. Newman), p. 386, Wiley, New York (1956).
- ²R. M. Evans, *Quart. Rev.* 13, 61 (1959).
- ³P. J. Beynon, P. H. Collins and W. C. Overend, *Proc. Chem. Soc.* 342 (1964).
- ⁴W. S. Trakanovsky, J. R. Gilmore et P. C. Heaton, *J. Org. Chem.* 38, 760 (1973).
- ⁵J. S. Littler, A. I. Mallet et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 2761 (1960).
- ⁶S. L. Regen et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 37, 1832 (1972).
- ⁷E. J. Corey et C. U. Kim, *Tetrahedron Letters* 287 (1974).
- ⁸M. Fetizon et M. Goffier, *C.R. Acad. Sc. Paris (C)* 267, 900 (1968).
- ⁹Sa-Lethi Thuan et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim.* 1861 (1972).
- ¹⁰J. Wiemann, G. Dana, Sa-Lethi Thuan et M. Brami, *C.R. Acad. Sci. (C)* 280, 3724 (1964).
- ¹¹P. Mourgues, Thèse d'Etat, Orsay 1972.
- ¹²K. C. Chan, R. A. Jewel, W. H. Hutting et H. Rapoport, *J. Org. Chem.* 33, 3382 (1968).
- ¹³M. Fetizon et P. Mourgues, *Tetrahedron* 30, 327 (1974).
- ¹⁴M. Fetizon, M. Goffier et P. Mourgues, *Tetrahedron Letters* 4445 (1972).
- ¹⁵J. P. Girault et G. Dana, *Tetrahedron Letters* 4135 (1970).
- ¹⁶Sa-Lethi Thuan et P. Maitte, *Tetrahedron Letters* 2027 (1975).
- ¹⁷J. Bastard, M. Fetizon et J. C. Gramain, *Tetrahedron* 29, 2867 (1973).
- ¹⁸R. Depovere et R. Devis, *Bull. Soc. Chim.* 479 (1969).
- ¹⁹F. J. Kakis, M. Fetizon, N. Douchkine, M. Goffier, P. Mourgues et T. Prange, *J. Org. Chem.* 39, 523 (1974).
- ²⁰C. Pascual, J. Meier et W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 49, 164 (1966).