

TRANSPOSITION OXY-COPE ASSISTEE PAR LE TRIFLUOROACETATE MERCURIQUE EN QUANTITE STOECHIOMETRIQUE ET EN QUANTITE CATALYTIQUE†

NORBERT BLUTHE, MAX MALACRIA et JACQUES GORE
Laboratoire de Chimie Organique 1, ERA 611 du C.N.R.S., ESCIL, Université Claude Bernard
Lyon I, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(Received in France 3 June 1983)

Résumé—Les hexadiène-1,5 ols-3 tertiaires sont transformés à température ambiante en cétones δ -éthyléniques avec des rendements de 35 à 90% dans deux conditions: traitement par un équivalent molaire de trifluoroacétate mercurique suivi d'une démercuration par le borohydrure de sodium de l' α -mercuro-cétone intermédiaire; et traitement par 0.2 équivalent molaire du même sel en présence de 1 équivalent molaire de trifluoroacétate ou de trifluorométhane sulfonate de lithium. Les réactions sont hautement stéréosélectives et l'isomère E de la cétone est obtenu pour 80 à 95%, les plus forts pourcentages étant observés dans les secondes conditions.

Abstract—Tertiary 1,5-hexadien-3-ols are transformed at room temperature into δ -ethylenic ketones in 35–90% yields under two sets of conditions: treatment with one molar equivalent of mercuric trifluoroacetate followed by demercuration of the intermediate α -mercuro ketone with sodium borohydride; and treatment with 0.2 molar equivalent of the same salt in the presence of one molar equivalent of lithium trifluoroacetate or trifluoromethanesulfonate. The reactions are highly stereoselective, the E isomer of the ketone forming 80–95% of the product. The highest selectivity was observed under the second conditions.

La transposition d'oxy-Cope (ou de Cope éno-logène) (Schéma 1) est une réaction classique des hexadiène-1,5 ols-3 **1** depuis sa découverte par Berson *et al.* en 1964.^{1,2} Elle constitue (i) une possibilité d'extension rapide d'une chaîne linéaire par au moins trois carbones si l'on considère que les alcools **1** résultent de la condensation d'un organométallique allylique sur un aldéhyde ou sur une cétone α -éthylénique. (ii) une possibilité d'agrandissement de cycles par quatre carbones lorsqu'elle est appliquée à un divinyl-1,2 cyclanol-1, accessible à partir de la cyclanone correspondante (voir ci-dessous) (Schéma 2).

Cette réaction a été primitivement étudiée en détails par Viola *et al.*³ qui obtenaient les cétones δ -éthyléniques par chauffage des alcools **1** à des températures comprises généralement entre 300 et 500°. Ces conditions sévères entraînaient l'existence de réactions parasites: transfert (1.5) d'hydrogène et en série cyclique, transposition sigmatropique (1.3) (Schéma 3) qui limitent le rendement en cétone. De plus, la stéréosélectivité de la formation de la double liaison était très limitée.

L'utilisation en synthèse de la transposition d'oxy-Cope nécessitait donc la mise au point préalable de conditions plus douces dans le but d'augmenter les rendements (en limitant les réactions parasites) et la stéréosélectivité. Deux solutions ont été apportées à ce problème depuis 1975.

(a) Par Fujita *et al.*⁴ qui réalisent cette trans-

†Publication préliminaire: N. Bluthé, M. Malacria et J. Gore, *Tetrahedron Letters* **23**, 4263 (1982).

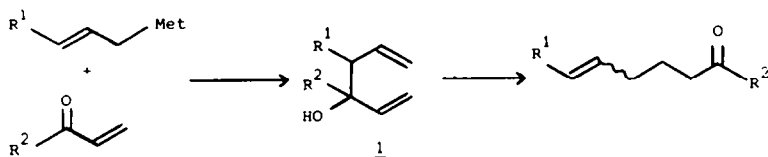


Schéma 1.

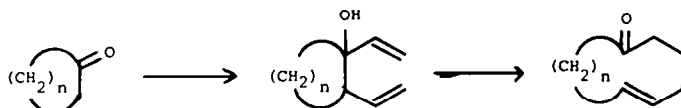


Schéma 2.

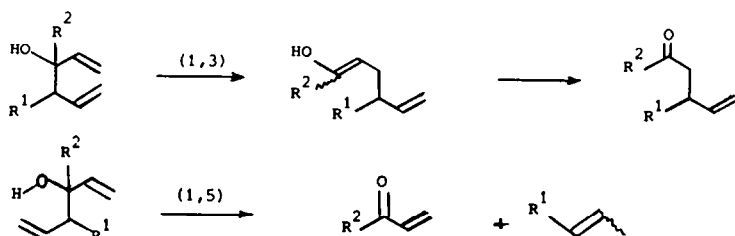


Schéma 3.

formation dans des solvants polaires aprotiques tels la N-méthylpyrrolidone et le sulfolane à des températures de l'ordre de 160°. Parallèlement, des travaux de notre laboratoire ont montré que certains alcovins insaturés comme 2 et 3 pouvaient être transposés au reflux du diglyme^{5,6} pour conduire avec de bons rendements (70–80%) aux cétones correspondantes mais avec un faible degré de stéréosélectivité.



(b) Par Evans *et al.*⁷ qui transposent l'alcovinate issu du traitement d'un alcovin 1 par de l'hydrure de potassium soit au reflux du THF, soit à température ambiante dans le même solvant en présence d'éther-couronnes. Ces conditions ont été depuis assez largement utilisées, notamment dans des schémas de synthèses de quelques produits naturels.⁸

Ces deux méthodes, malgré les progrès sensibles qu'elles apportent, souffrent de limitations: la température reste élevée pour la première alors que la forte basicité du milieu lors de la seconde limite l'obtention des cétones et aldéhydes fragiles dans ces conditions.

Ce mémoire sera consacré à une nouvelle approche de la transposition d'oxy-Cope qui s'avère réalisable à température ambiante lorsqu'on l'assiste par du trifluoroacétate mercurique.

(1) Principe

Cette nouvelle approche est la résultante de deux réactions précédemment décrites dans la littérature:

(a) Les hexadiènes-1,5 sont transformés en composés cyclohexaniques lorsqu'ils sont traités par certains électrophiles (Schéma 4).

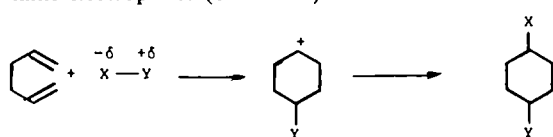


Schéma 4.

Par exemple, Julia *et al.* ont montré que sous certaines conditions ces diènes pouvaient conduire à des acétoxy ou à des diacétoxy-1,4 cyclohexanes par action de l'acétate mercurique dans l'acide acétique suivie ou d'une démercuration par le borohydrure de

sodium, ou d'une solvolysse en présence d'acide perchlorique.⁹

(b) Le développement d'une charge positive sur le carbone 3 d'un cyclohexanol entraîne une réaction de fragmentation analogue à celle provoquée par l'hydrure de sodium sur les tosyloxy-3 cyclohexanols.^{1,10}

Par exemple, il est impossible de former le dioxolane de la cétone 4 sans protection préalable de la fonction alcool: la catalyse acide nécessaire entraîne la fragmentation pour conduire intermédiairement au ceto-aldéhyde insaturé 5¹¹ (Schéma 5).

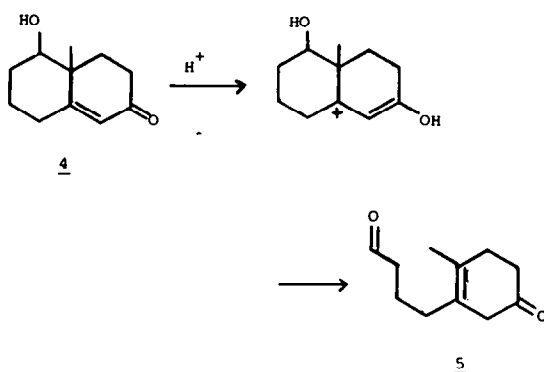


Schéma 5.

Ces faits rendaient vraisemblable l'obtention du produit d'oxy-Cope lors du traitement des alcovins 1 par certains réactifs électrophiles (Schéma 6), l'assistance par le groupe hydroxyle entraînant la capture préférentielle de l'électrophile par la double liaison voisine pour conduire après cyclisation, à un intermédiaire de type 6 se fragmentant alors en formant le composé carbonylé 7. L'ensemble de cette séquence (cyclisation fragmentation) serait donc analogue à une transposition sigmatropique (3.3) si la molécule de XH formée lors du processus s'avérait capable de réagir sur 7 pour conduire à la cétone 8 tout en régénérant le réactif électrophile, permettant de plus à l'ensemble de la réaction d'être catalytique.

Compte tenu des résultats rappelés ci-dessus concernant la cyclisation des diènes 1.5 par les sels mercuriques, il apparaissait logique de tenter, dans un premier temps, d'utiliser ces réactifs en escomptant la protonation de l' α -mercurocétone 7 (Y = HgX) par la molécule d'acide XH formée pour obtenir les composés carbonylés 8 à partir des alcovins 1 à l'aide de quantités catalytiques de sels mercuriques.

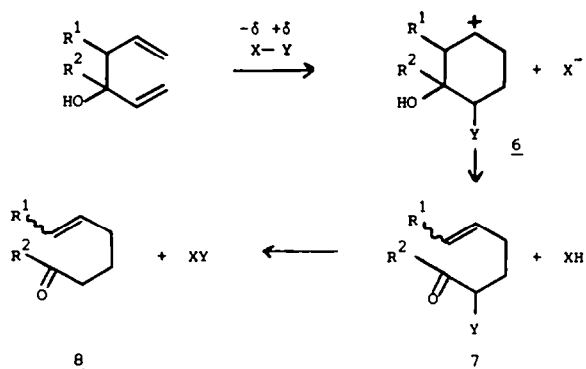
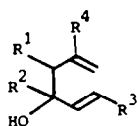


Schéma 6.

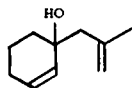
(2) Préparation des hexadiène-1,5-ols-3 nécessaires à cette étude

L'étude de l'action des sels mercuriques sur les hexadiène-1,5-ols-3 a été menée sur douze alcools de substitution diverse: les alcools 9 à 14 ont été préparés par réaction du magnésien d'un halogénure allylique sur les composés carbonylés α -éthyléniques adéquats selon des modes opératoires précédemment publiés,^{12,13} les alcools 15 et 16 ont été obtenus en

	n	R
<u>17</u>	4	H
<u>18</u>	4	CH ₃
<u>19</u>	10	H
<u>20</u>	10	CH ₃


9 à 13

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
<u>9</u>	H	CH ₃	H	CH ₃
<u>10</u>	CH ₃	CH ₃	H	H
<u>11</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
<u>12</u>	CH ₃	H	H	H
<u>13</u>	H	H	H	CH ₃


14

utilisant la séquence mise au point par Fujita *et al.*¹⁴ et représentée dans le Schéma 7; les composés de départ en sont les produits d'alkylation de l'oxyde de mésityle par un halogénure de prényle ou de gér-

vinylmagnésium¹⁵ soit successivement du magnésien du bromo-2 propène puis du bromure de vinylmagnésium.¹⁶

Les alcools obtenus sont pour la plupart des

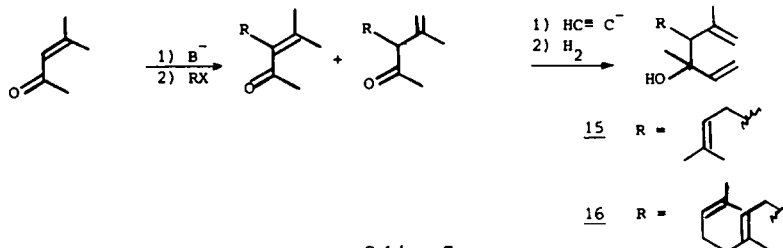


Schéma 7.

anyle,† enfin, les alcools 17 à 20 ont résulté de la réaction sur l' α -chlorocyclanone correspondante, soit de deux équivalents molaires de bromure de

mélanges des deux diastéréoisomères difficilement séparables. En règle générale, les réactions ont été effectuées sur ces mélanges, compte tenu du fait que les transpositions d'oxy-Cope décrites dans la littérature ont, dans les quelques cas étudiés, donné des résultats semblables quel que soit le diastéréoisomère utilisé.^{4f}

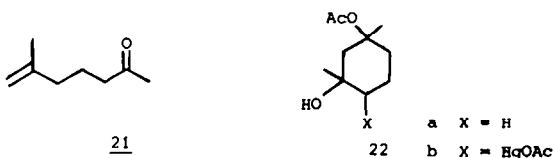
†Ces deux alcools nous ont été obligeamment fournis par la Sté Rhône Poulenc.

(3) Réaction des hexadiénols 9 à 20 avec des quantités stoechiométriques de sels mercuriques

Compte tenu du mécanisme supposé de la réaction (Schéma 6) et de résultats précédents du laboratoire,⁶ l'alcool 9, tertiaire et substitué sur le carbone 5, nous est apparu le plus apte à se transposer dans les conditions projetées.

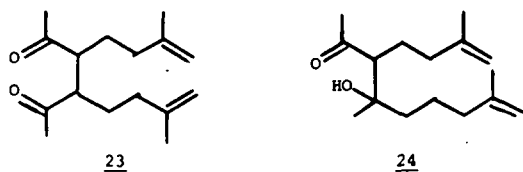
Les premiers essais ont été effectués en utilisant l'acétate mercurique comme agent électrophile et en se plaçant dans le THF ou le diglyme anhydre pour favoriser une complexation du mercure par l'hydroxyle.¹⁷ Dans ces conditions, l'alcool 9 est récupéré inchangé si la réaction est menée à 25° alors que le reflux conduit à une intense polymérisation.

Par contre, en milieu plus polaire (AcOH) l'alcool 9 est rapidement engagé à température ambiante en utilisant un équivalent molaire d'acétate mercurique: la cétone 21, produit d'une transposition d'oxy-Cope classique, est alors obtenue avec un rendement voisin de 10%. Elle est accompagnée de composés organomercuriques dont la réduction par NaBH₄ conduit à un mélange, d'où a pu être isolé le produit 22a.



Ce produit 22a doit être issu de la réduction de l'organomércurique 22b; la présence de ce dernier semble indiquer qu'un intermédiaire de type 6 a pu être piégé par le solvant.

Ce point entraînait la nécessité d'opérer en milieu apolaire, et donc d'utiliser un sel mercurique plus électrophile. Le chlorure mercurique donnant des résultats voisins de ceux de l'acétate, notre choix s'est porté sur le trifluoroacétate, plus électrophile que les deux sels précédents¹⁸ et de plus, soluble dans de nombreux solvants organiques.¹⁹ Le traitement de l'alcool 9 dans le chlorure de méthylène à 20° par 1 équivalent molaire de trifluoroacétate mercurique se traduit par la formation de 40% de la cétone 21 (temps de réaction: 20 mn). Elle est accompagnée du "dimère" 23 et du cétole 24 (mélanges de diastéréoisomères) cependant que du mercure précipite du milieu réactionnel.

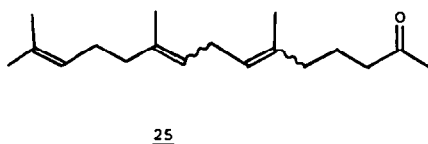


Ces premiers résultats montrent la validité de l'approche en vérifiant que la séquence cyclisation + fragmentation représentée dans le Schéma 6 est susceptible de conduire à l' α -mercurocétone 7 puis, par protonation à la cétone 21. Toutefois, cette protonation apparaît lente, ce qui provoque des réactions secondaires: duplication de l'organomércurique 7 (X = HgOCOCF₃) pour conduire à 23 ou réaction de 7 avec la cétone 21 produisant le cétole 24. De plus, ces réactions entraînent la formation de mercure métallique, ce qui interdit l'utilisation de quantités

catalytiques de sel pour réaliser la transformation 9→21. Les tentatives pour accélérer la protonation en se plaçant en milieu acide (réaction en présence de quelques équivalents molaires d'acide trifluoroacétique ou trifluorométhanesulfonique) se sont avérées vaines: on assiste alors à une polymérisation intense due probablement à une déshydratation préalable de l'alcool 9 en triène conjugué très fragile en milieu acide.

Le suivi de la réaction en chromatographie en couche mince montre une disparition de l'alcool 9 en quelques minutes à 20°. La transformation 9→7 (X = HgOCOCF₃) serait donc suffisamment rapide pour que l'alcool 9 soit totalement engagé avant que l' α -mercurocétone évolue vers les produits 21, 23 et 24. Cette hypothèse a été confirmée: le traitement du milieu réactionnel par un équivalent molaire de borohydrure de sodium sitôt la disparition de 9 permet d'obtenir la cétone 21 avec un rendement de 75% après purification.

Les autres hexadiénols ont donc été soumis aux mêmes conditions (traitement par un équivalent molaire de (CF₃COO)₂Hg, puis réduction au borohydrure de sodium). Les résultats de ces réactions sont consignés dans le tableau. On peut constater que le "produit d'oxy-Cope" est obtenu dans d'assez nombreux cas mais que les rendements dépendent notablement des substituants. Les conditions sont inopérantes pour les alcools secondaires 12 et 13 qui, bien que rapidement consommés, conduisent uniquement à des produits de polymérisation.²⁰ Il en est de même à température ambiante ou à 0° pour les alcools 15 et 16 comportant sur le carbone 4 une chaîne insaturée prényle ou géranyle. D'une manière surprenante, l'alcool 16 est transformé avec un rendement de 20% en la cétone 25 (mélange d'isomères de configuration des doubles liaisons) lorsque la réaction est effectuée à reflux dans le mélange eau-THF. Ce fait pourrait montrer que l' α -mercurocétone 7 serait formée mais elle évoluerait rapidement si elle n'est pas protonée.



Enfin, il convient de noter que la transposition des hexadiène-1,5 ols-3 dans ces conditions s'avère nettement stéréosélective. Les analyses par chromatographie gazeuse et par RMN du carbone 13 ont montré que les cétones issues de la transposition des alcools 10, 11 et 17 étaient des mélanges des isomères Z et E dans lesquels un des isomères était largement prépondérant. Dans tous les cas, la structure E a été attribuée à ce dernier compte tenu de la présence dans son spectre infrarouge d'une bande intense vers 985 cm⁻¹, l'isomère minoritaire présentant pour sa part, lorsqu'il a pu être isolé, une bande vers 700 cm⁻¹.

Enfin, il faut signaler que la réaction du trifluoroacétate mercurique sur l'alcool 17 conduit à une seconde cétone 26 en petites quantités (7%). La structure de cette cétone, formée vraisemblablement par le mécanisme donné dans le Schéma 8, a été vérifié par comparaison de ses spectres avec ceux

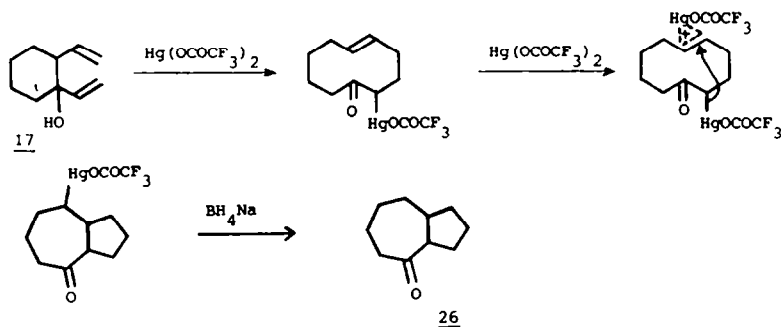


Schéma 8.

précédemment décrits pour le même composé.²¹ Cette réaction sera étudiée ultérieurement plus en détail.

(4) Réaction des hexadiénols 9 à 20 avec des quantités catalytiques de trifluoroacétate mercurique

La transposition d'oxy-Cope peut donc être réalisée à température ambiante en soumettant les hexadiène-1,5 ols-3 à l'action d'un équivalent moléculaire de trifluoroacétate mercurique. Toutefois, l'α-mercurocétone intermédiaire n'évolue qu'en faible partie vers la cétone désirée par protonation de la liaison carbone-mercure; les réactions parasites observées (formation de 23 et 24) limitent les rendements, interdisent à la réaction d'être catalytique en sel mercurique et obligent à un traitement par le borohydrure de sodium pour obtenir les cétones δ-éthyléniques avec un rendement acceptable.

Il est connu depuis les travaux de House *et al.*²² que le traitement d'un éther d'énol silylé par un sel mercurique conduit à une α-mercurocétone qui est stable et qui ne montre aucune tendance à s'isomériser en énolate mercurique. Le traitement de ces α-mercurocétone par le chlorure d'acétyle conduit alors exclusivement à un acétate d'énol par le mécanisme représenté dans le Schéma 9.

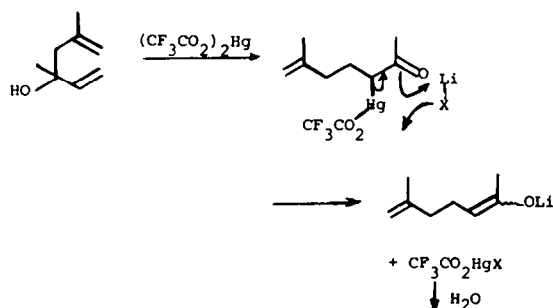


Schéma 10.

mercurique en présence de 1 équivalent molaire d'un des deux sels précités. Les résultats sont contenus dans le tableau. Ils vérifient l'hypothèse faite ci-dessus puisque dans d'assez nombreux cas les cétones δ-éthyléniques attendues sont formées à partir des alcools diéniques tertiaires avec de bons rendements dans des temps relativement courts et à température ambiante. En règle générale, le rendement est au moins égal à celui observé avec des quantités stoechiométriques et il est parfois largement supérieur: par exemple, l'alcool 15 est transformé avec un

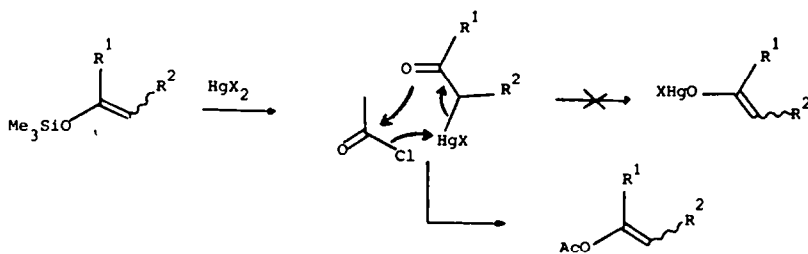


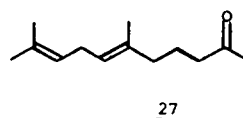
Schéma 9.

On a donc effectué la réaction du trifluoroacétate mercurique sur les hexadiénols en présence de sels de lithium en escamotant que ces derniers permettraient d'isomériser l'α-mercurocétone 7 en énolate de lithium tout en reformant le trifluoroacétate mercurique qui pourrait alors être utilisé en quantités catalytiques (Schéma 10).

La nécessité d'opérer la transposition à l'aide d'un sel mercurique très électrophile entraînait celle d'opérer avec un sel de lithium lui-même très électrophile: trifluoroacétate ou trifluorométhane sulfonate (triflate) de lithium.

Divers hexadiène-1,5 ols-3 ont, en conséquence, été traités par 0.2 équivalent molaire de trifluoroacétate

rendement de 60% en la cétone 27 à l'aide de 0.2 équivalent de trifluoroacétate mercurique et un équivalent de triflate de lithium alors que l'utilisation de quantités molaires de sel mercurique ne conduit qu'à 10% de la même cétone.



27

De surcroît, les réactions s'avèrent nettement plus stéréosélectives puisque dans la plupart des cas la cétone est obtenue pour 95% sous la configuration E.

Enfin, la vitesse de la transformation α -mercurocétone \rightarrow énolate de lithium influence logiquement les rendements: sauf dans le cas de l'alcool **9**, l'utilisation du triflate de lithium donne des réactions plus rapides et des meilleurs rendements que celle du trifluoroacétate. Ceci est la conséquence de la plus grande électrophilie du premier sel qui accélère la réaction d'échange mercure-lithium, régénérant en cela plus rapidement le sel mercurique et limitant les réactions parasites de l' α -mercurocétone (voir Schéma 10).

De même, l'utilisation de quantités catalytiques de sel de lithium conduit à de moins bons rendements en composé carbonylé. On pouvait escompter une telle action catalytique au vu du fait que la formation de l' α -mercurocétone s'accompagne de celle d'une molécule d'acide trifluoroacétique capable ensuite de protoner l'énolate de lithium en régénérant un équivalent de trifluoroacétate de lithium (voir Schéma 10).

La trop faible concentration de ce dernier sel dans le milieu réactionnel ralentit toutefois notablement l'ensemble du processus, rendant la réaction moins propre et faisant en conséquence chuter le rendement en composé carbonylé. Ainsi, le traitement de l'alcool **9** par 0.2 équivalent de trifluoroacétate mercurique et 0.2 équivalent de trifluoroacétate de lithium ne conduit plus qu'à 56% de la cétone **21** souillée de 16% du cétole **24**, l'alcool n'étant totalement engagé qu'après 7 h.

Enfin, il convient de noter que ces conditions sont inopérantes dans le cas des alcools diéniques secondaires **12** et **13** qui sont en grande partie récupérés après traitement quelques heures à température ambiante par 0.2 équivalent molaire de trifluoroacétate mercurique et 1 équivalent molaire de triflate de lithium. Dans le cas de l'alcool **13**, l'utilisation du triflate mercurique (préparé par réaction de l'acide trifluorométhane sulfonique sur l'oxyde mercurique) n'a pas davantage permis la réalisation de la transposition recherchée.

CONCLUSION

L'ensemble de cette étude a permis de montrer que la transposition d'oxy-Cope des hexadiène-1,5 *ols*-3 peut être réalisée à température ambiante par un processus de cyclisation suivie de fragmentation en utilisant, soit des quantités stoechiométriques de trifluoroacétate mercurique, soit l'association de quantités catalytiques (20%) de ce sel et de quantités stoechiométriques de trifluoroacétate ou de triflate de lithium.

Le second procédé donne en général de meilleurs rendements et il est plus stéréosélectif. Il est donc compétitif avec les méthodes d'Evans *et al.*,^{7,8} et de Fujita *et al.*⁴ Il possède malgré tout sur cette dernière le désavantage de n'être applicable ni aux alcools secondaire, ni aux yne-1 ène-5 *ols*-3 **28** qui, en présence de sels mercuriques, ont conduit à des

mélanges de produits dont la cétone recherchée **29** est totalement absente. Nos travaux actuels consistent en la recherche d'un agent électrophile capable de réaliser cette transformation **28** \rightarrow **29** dans de bonnes conditions.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 257 ou 297 en film sur pastille NaCl. Les spectres de RMN-¹H ont été enregistrés sur un appareil Bruker CW80 (solvant CDCl₃, référence interne TMS) ou WH360 (solvant CDCl₃, référence interne HMDS). Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectrographe VARIAN MAT-CH5 (énergie d'ionisation: 70 eV).

Les rendements ont été calculés en produits isolés après purification sur colonne de silice (Merck no. 7734) ou d'alumine (Merck no. 1077).

I. Préparation des hexadiène-1,5 *ols*-3

Ces alcools ont été préparés selon des méthodes précédemment publiées. Leurs spectres se sont avérés identiques à ceux décrits dans la littérature.

Alcool n°	Préparé selon	Réf. de description des spectres
9	Réf. 12	Réf. 23
10	Réf. 12 et 13	Réf. 23
11	Réf. 12 et 13	—*
12	Réf. 12	Réf. 23
13	Réf. 12 et 13	—*
14	Réf. 13	—*
15	Réf. 14	Réf. 4a
16	Réf. 14	Réf. 4d
17		Réf. 24
18		Réf. 15a
19	Réf. 15 et 16	Réf. 16
20		—*

*A notre connaissance ces alcools n'ont pas été décrits dans la littérature.

Alcool 11 IR (cm⁻¹): 3420, 3080, 3030, 1640, 1100, 980, 920. RMN (CDCl₃, δ en ppm): 0.99 (d pert., 3H, J = 7 Hz); 1.22 (s pert., 3H); 1.65–1.78 (m, 3H); 2.0–2.43 (m, 1H); 4.9–5.18 (m, 2H); 5.5–6 (m, 3H).

Alcool 13 IR (cm⁻¹): 3380, 3080, 3020, 1650, 1125, 995, 925, 895. RMN (CDCl₃, δ en ppm): 1.78 (s, 3H); 2.24 (d, 2H, J = 7 Hz); 4.1–4.4 (m, 1H); 4.75–5.42 (m, 4H); 5.91 (d \times d \times d, 1H, J = 18 Hz, 10 Hz et 6 Hz).

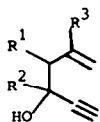
Alcool 14 IR (cm⁻¹): 3420, 3080, 3020, 1650, 895, 740. RMN (CDCl₃, δ en ppm): 1.4–1.67 (m, 4H); 1.67–2 (m, 2H); 1.77 (s, 3H); 2.16 (s, 2H); 4.5–4.9 (m, 2H); 5.63 (m, 2H).

Alcool 20 IR (cm⁻¹): 3560, 3090, 3070, 3010, 1635, 1000, 920, 900. RMN (CDCl₃, δ en ppm): 1.40 (M, 20H); 1.70 (s, 3H); 2.35–2.75 (m, 1H); 4.85–5.35 (m, 4H); 6.05 (d \times d, 1H, J = 17 Hz et 10 Hz).

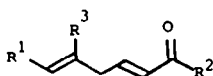
II. Préparation des cétones δ -éthyléniques

1. Modes opératoires types. (a) Réaction effectuée en présence de quantité stoechiométrique de trifluoroacétate mercurique.

On maintient à une température voisine de 20° sous atmosphère inerte un mélange de 0.126 g (10⁻³ mole) de **9** et de 0.427 g de trifluoroacétate de mercure dans 7.5 ml de chlorure de méthylène anhydre. Après 10 min de réaction on ajoute au mélange 0.67 ml d'une solution 0.375 M de borohydrure de sodium dans la soude 3M. Le mélange réactionnel est extrait par trois fois 25 ml de chlorure de méthylène et rincé à l'eau permutee jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de sodium et purification sur une colonne de silice (éluant Et₂O 30%-EP) on obtient 0.095 g de **21**

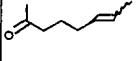
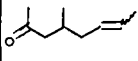
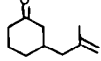


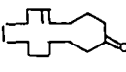
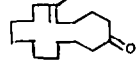


28



29

Table 1.

Alcool de départ	Cétone obtenue	Réactions stoechiométriques			Réactions Catalytiques			
		t* min	Rdt**	E/Z	XLi	t*	Rdt**	E/Z
<u>9</u>	<u>21</u>	3	75%		CF ₃ CO ₂ CF ₃ SO ₃	3h 12min	90% 50%	
<u>10</u>		20	62%	4	CF ₃ CO ₂ CF ₃ SO ₃	24h 3h	35% 52%	20
<u>11</u>		25	50%	4				
<u>14</u>		2	15%					
<u>15</u>	<u>27</u>	90	10%		CF ₃ CO ₂ CF ₃ SO ₃	60h(40°) 30min	40% 60%	
<u>17</u>		120	50%	4	CF ₃ CO ₂ CF ₃ SO ₃	48h 24h	47% 0	20
<u>18</u>		1	15%		CF ₃ CO ₂ CF ₃ SO ₃	48h 45min	0 0	
<u>19</u>		18	70%	2,5	CF ₃ SO ₃	20min	80%	20
<u>20</u>		10	40%	1,5	CF ₃ CO ₂	15h	30%	1 *** isomère

* temps nécessaire pour que l'alcool soit totalement engagé. (L'avancement de la réaction est suivi par CCM). Sauf indication contraire, toutes les réactions ont été effectuées à température ambiante.

** Produits isolés par chromatographie.

*** Un seul isomère détecté en CPV (colonne capillaire en silice fondue -25m- Phase FFAP).

(les alcools 12, 13 et 16 n'ont conduit aux cétones ou aldéhydes attendus dans aucune des conditions utilisées).

(rendement 75%) dont les caractéristiques sont identiques à celles décrites dans la littérature.^{8f}

(b) Réaction effectuée en présence de quantité catalytique de trifluoroacétate mercurique.

On maintient à une température voisine de 20° sous atmosphère inerte un mélange de 0.630 g (5.10⁻³ mole) de 9, de 0.600 g (5.10⁻³ mole) de trifluoroacétate de lithium de 0.427 g (10⁻³ mole) de trifluoroacétate mercurique dans 70 ml de chlorure de méthylène anhydre. Après 3 h de réaction, le mélange réactionnel est lavé par 3 fois 25 ml d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. Après séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium et purification sur colonne de silice on obtient 0.567 g de 21 (rendement 90%).

2. Description des cétones δ -éthyléniques. Les caractéristiques des cétones suivantes sont conformes à celles décrites dans la littérature: 25, 26, 4a, 4d, 24, 15a.

A notre connaissance, les cétones ci-dessous n'ont pas été encore décrites. Méthyl-4 octène-6 one-2. IR (cm⁻¹): 3010, 1720, 1170, 975; RMN (δ en ppm): 0.97 (d, 3H, J = 7 Hz); 1.65 (dd, 3H, J = 5 Hz et 2 Hz); 1.7-1.95 (m, 3H); 2.07 (s, 3H); 2.30 (m, 2H); 5.2-5.5 (m, 2H). Méthyl-5 cyclodécène-5

one. IR (cm⁻¹): 2980, 1710; RMN (δ en ppm): 1.47 (s, 3H); 1.55-2.15 (m, 10H); 2.14-2.63 (m, 4H); 5.2 (t, 1H, J = 7 Hz). Méthyl-5 cyclohexadécène-5 one. IR (cm⁻¹): 3060, 1710; RMN (δ en ppm): 1.13-1.36 (m, 12H); 1.49 (s, 3H); 1.52-1.69 (m, 6H); 1.95-2.03 (m, 4H); 2.24-2.42 (m, 4H); 5.03 (t, 1H, J = 7 Hz).

3. Autres produits isolés. Diméthyl-2,9 diacétyle-5,6 dècadiène-1,9 23. IR (cm⁻¹): 3080, 1720, 1655, 920; RMN (δ en ppm) 1.6-2.0 (m, 8H); 1.66 (s, 6H); 2.0 (s, 6H); 2.3 (q, 2H, J = 7 Hz); 4.8 (s.e., 4H). Masse: 250 M⁺ (15%), 232 (1), 192 (3), 162 (15), 147 (42), 125 (84), 108 (58), 93 (42), 71 (100). Triméthyl-2,6,9 acétyle-5 dècadiène-1,9 ol-6 24. IR (cm⁻¹): 3400, 3080, 1715, 1655, 1110, 920. RMN (δ en ppm): 1.25 (s. pert., 3H); 1.5-2.00 (m, 10H); 1.70 (s, 6H); 2.05 (s, 3H); 2.25 (t, 1H, J = 7 Hz); 4.95 (s.e., 4H). Masse: 162 (2%), 147 (4), 126 (16), 108 (44), 93 (27), 71 (100).

Remerciements—Les auteurs remercient la Société Rhône Poulenc et la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour le soutien qu'elles ont apporté à cette étude.

REFERENCES

- ¹J. A. Berson et M. Jones Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5017 et 5019 (1964).
- ²Pour revues concernant la transposition d'oxy-Cope: ^aS. J. Rhoads et N. R. Raulins, *Org. Reactions* **22**, 1 (1975); ^bY. Fujita, Y. Ninagawa, T. Nishida et K. Itoi, *Yukigosei Kagaku Kyokaiishi* **37**, 224 (1979).
- ^{3a}A. Viola et L. A. Levasseur, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1150 (1965); ^bA. Viola, E. J. Iorio, K. K. Chen, G. M. Glover, U. Nayak et R. J. Kocienski, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3462 (1967); ^cA. Viola et J. H. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6141 (1968), **92**, 2404 (1970); ^dA. Viola et E. J. Iorio, *J. Org. Chem.* **35**, 856 (1970); ^eA. Viola, A. J. Padilla, D. H. Lennox, A. Hecht et R. J. Proverb, *Chem. Commun.* 491 (1974).
- ^{4a}Y. Fujita, T. Onishi et T. Nishida, *Chem. Commun.* 972 (1978); *Synthesis* 934 (1978); ^bT. Onishi, Y. Fujita et T. Nishida, *Chem. Commun.* 651 (1978); *Synthesis* 651 (1980); ^cY. Fujita, T. Onishi, K. Ino et T. Nishida, *Tetrahedron Lett.* 1347 (1980); ^dY. Fujita, S. Amiya, T. Onishi et T. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 1983 (1979); ^eY. Fujita, T. Onishi et T. Nishida, *Synthesis* 612 (1978); ^fK. Mikami, S. Taya, T. Nakai et Y. Fujita, *J. Org. Chem.* **46**, 5449 (1981).
- ^{5a}M. L. Roumestant, P. Place et J. Gore, *Tetrahedron* **33**, 1283 (1977); ^bP. Place, M. L. Roumestant et J. Gore, *Tetrahedron* **34**, 1931 (1978); *J. Org. Chem.* **43**, 1001 (1978).
- ⁶A. Doutheau, G. Balme, M. Malacria et J. Gore, *Tetrahedron* **36**, 1953 (1980).
- ^{7a}D. A. Evans et A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4765 (1975); ^bD. A. Evans, D. J. Baillargeon et J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2242 (1978).
- ^{8a}D. Seebach, K. H. Geiss et H. Pohmakotr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **15**, 437 (1976); ^bM. E. Jung et J. P. Hudspeth, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4309 (1978); ^cT. Miyashi, A. Hazato et T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1008 (1978); ^dR. W. Thies et E. P. Seitz, *J. Org. Chem.* 1050 (1978); ^eN. Raju, K. Rajagopalan, S. Swaminathan et J. N. Shoolery, *Tetrahedron Letters* **21**, 1577 (1980); ^fR. Marshall-Wilson, J. W. Rekers, A. B. Packard et R. C. Elder, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1633 (1980); ^gM. Kahn, *Tetrahedron Letters* 4547 (1980); ^hS. L. Schreiber et C. Santini, *Tetrahedron Letters* **22**, 4651 (1981); ⁱS. G. Levine et R. L. McDaniel, *J. Org. Chem.* **46**, 2199 (1981); ^jG. D. Crouse et L. A. Paquette, *Tetrahedron Letters* **22**, 3167 (1981); ^kP. F. Hudrlik et A. K. Kulkarni, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6251 (1981); ^lP. Geetha, C. A. M. A. Huk, K. Rajagopalan et S. Swamina Than, *Tetrahedron Letters* **23**, 569 (1982); ^mR. C. Gadwood et R. M. Leyt, *J. Org. Chem.* **47**, 2268 (1982); ⁿS. F. Martin, J. B. White et R. Wagner, *J. Org. Chem.* **47**, 3190 (1982); ^oD. A. Evans et J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 774 (1982); ^pL. A. Paquette, G. D. Crouse et A. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4411 (1982).
- ^{9a}M. Julia et E. Colomer-Gasquez, *Bull. Soc. Chim.* 4178 et 1973, 1796 (1972); ^bM. Julia et J. D. Fourneron, *Bull. Soc. Chim.* 770 (1975).
- ¹⁰C. A. Grob et P. W. Schiess, *Angew. Chem. Int. Edn* **6**, 1 (1967); J. A. Marshall, *Synthesis* 229 (1971).
- ¹¹C. L. Heathcock et R. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1746 (1971).
- ¹²Kiun-Hou, *Ann. Chim. (Paris)* 175 (1940).
- ¹³G. F. Woods et A. Viola, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4380 (1956).
- ¹⁴Y. Fujita, F. Wada, T. Onishi et T. Nishida, *Chem. Lett.* 943 (1977).
- ^{15a}M. Nishino, H. Kondo et A. Miyake, *Chem. Lett.* 667 (1973); ^bT. Kato, H. Kondo et M. Nishino, *Bull. Soc. Chim. Japan* **53**, 2958 (1980).
- ¹⁶D. A. Holt, *Tetrahedron Letters* **22**, 2243 (1981).
- ¹⁷Y. Matsuki, M. Kodama et S. Ito, *Tetrahedron Letters* 2901 (1979).
- ¹⁸H. C. Brown et M. H. Rei, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5646 (1969).
- ¹⁹H. C. Brown et M. H. Rei, *J. Chem. Soc. D* 1296 (1969).
- ²⁰Cette polymérisation peut être consécutive à des condensations de type aldolique de l' α -mercuroaldéhyde. Il vient en effet d'être décrit que les α mercuro-cétones réagissaient rapidement à température ambiante avec les aldéhydes. Y. Yamamoto et K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2323 (1982).
- ²¹M. Heumann, Thèse, Tubingen (1970). Nous remercions le Prof. Heumann pour nous avoir fourni le spectre IR et le spectre de masse du composé **26**.
- ²²H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall et N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **38**, 514 (1973).
- ²³Y. P. Pascal et F. Quetier, *C.R. Acad. Sci. Paris*, série C, **272**, 490 (1971).
- ²⁴E. N. Marvell et W. Whalley, *Tetrahedron Letters* 509 (1970).
- ²⁵T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu et M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 545 (1978).
- ²⁶E. J. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu et R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5570 (1964).