

Oxydation d'alcools ω -vinyllalléniques par l'hydroperoxyde de tertibutyle

Alain DOUTHEAU*, Jacques GORE* et Joseph DIAB**

* Laboratoire de Chimie Organique 1, ERA 611 du CNRS, Université Claude Bernard Lyon I, Bât 308, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France.

** Université Libanaise, Faculté des Sciences II, Mansourieh, BP 72, Beyrouth, Liban.

(Received in France 9 April 1984)

Résumé. L'oxydation des alcools α -vinyllalléniques **3** par l'hydroperoxyde de tertibutyle en présence de quantités catalytiques d'acétylacétonate de vanadyle conduit, soit aux époxydes **6**, soit majoritairement aux cyclopenténones **5**, suivant la nature secondaire ou tertiaire de la fonction alcool. Dans les mêmes conditions, les alcools β -vinyllalléniques **4** conduisent aux seules cyclopenténones **7**.

Summary. The oxidation of α -vinyllallenic alcohols **3** with *t*-butyl hydroperoxide in the presence of catalytic amounts of vanadyl acetylacetonate, yields the epoxides **6** or, mainly, the cyclopentenones **5** depending on the secondary or tertiary class of the alcoholic function. In the same conditions, the vinyllallenic alcohols **4** lead only to cyclopentenones **7**.

L'obtention de cyclopenténones par oxydation cyclisante de triènes-1,2,4 a fait l'objet, ces dernières années, de plusieurs travaux de Bertrand et coll. (1) et de notre groupe (2). Nous avons, en particulier, décrit récemment la préparation d'hydroxyalkyl- cyclopenténones **2** par oxydation d'alcools vinyllalléniques **1** (2d), dans les conditions proposées par Sharpless et coll. (3) pour l'oxydation sélective d'alcools allyliques (hydroperoxyde de tertibutyle, acétylacétonate de vanadyle) (schéma 1).

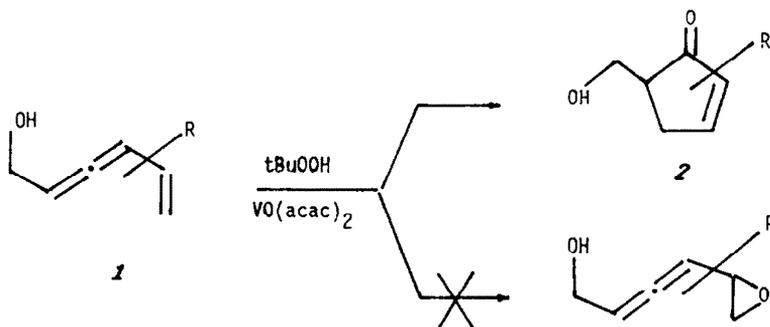
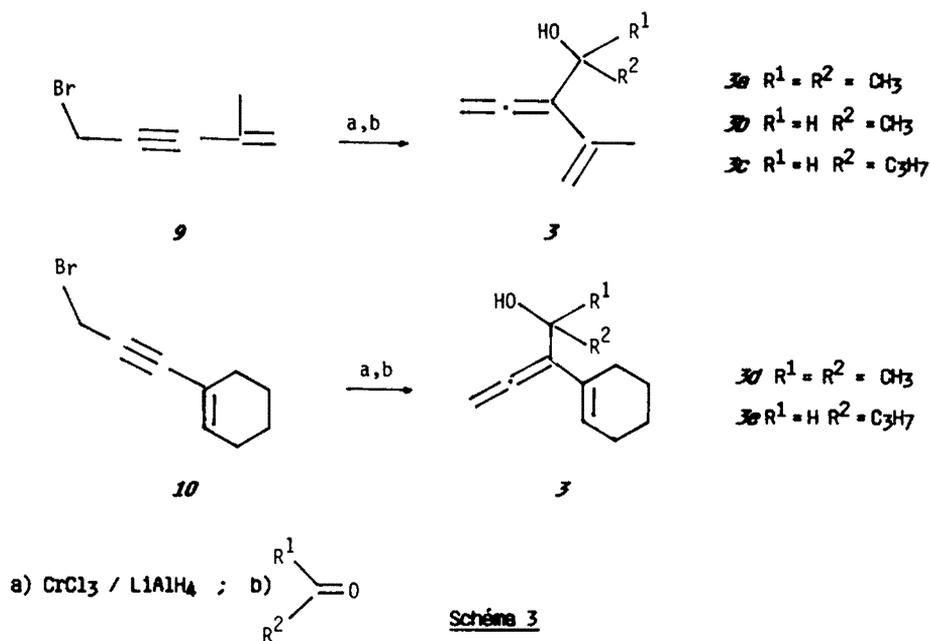
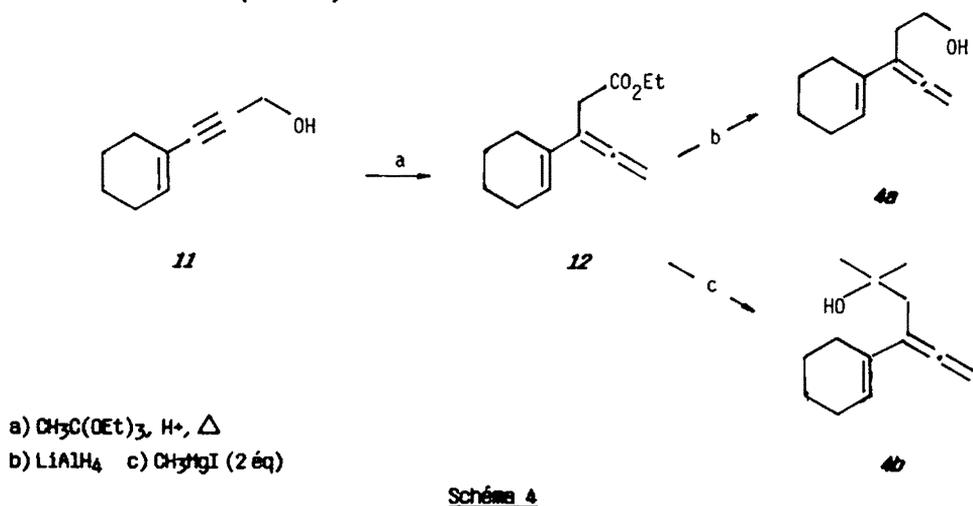


Schéma 1

La formation de la seule cyclopenténone dans ce cas pouvait s'expliquer par l'assistance de la fonction alcool à l'oxydation sélective de l'enchaînement allénique, la double liaison se trouvant, elle, trop éloignée.

2) Alcools 4.

La transposition de Claisen-Johnson (6), appliquée à l'alcool **11**, conduit à l'ester **12**. Ce dernier peut être réduit par l'hydruure de lithium et d'aluminium en alcool primaire **4a**, ou être traité par deux équivalents d'iodure de méthylmagnésium et conduire à l'alcool tertiaire **4b** (schéma 4).

II. Oxydation des alcools 3 et 4.

Les alcools **3** et **4** précédents, en solution dans le chlorure de méthylène ont été soumis à l'action d'un léger excès d'une solution **3M** d'hydroperoxyde de tertiobutyle dans ce même

solvant, en présence de quantités catalytiques (3% molaire) d'acétylacétonate de vanadyle. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau. Ainsi, les alcools β tertiaires ($\mathbf{3a}$ et $\mathbf{3b}$) ont conduit aux seuls époxydes α -alléniques $\mathbf{6}$, alors que les alcools secondaires conduisent, soit très majoritairement aux cyclopenténones $\mathbf{5}$ ($\mathbf{3c}$ et $\mathbf{3d}$), soit à un mélange de celle-ci et de l'époxyde en proportions voisines ($\mathbf{3e}$). Les alcools $\mathbf{3d}$ et $\mathbf{4b}$, quant à eux, sont transformés en seules cyclopenténones $\mathbf{7}$, la présence des époxydes $\mathbf{6}$ à l'état de trace étant toutefois suspectée par l'existence d'une très faible bande d'absorption à 1950 cm^{-1} dans le spectre IR du brut réactionnel.

Ces résultats confirment l'importance de la fonction alcool sur la régiosélectivité de l'oxydation de l'enchaînement vinylallénique dans ces conditions opératoires. Ainsi, son éloignement a défavorisé l'oxydation de la double liaison des composés $\mathbf{4}$, au profit de celle de l'enchaînement allénique conduisant presque exclusivement aux cyclopenténones $\mathbf{7}$. L'influence de la nature secondaire ou tertiaire de cette même fonction alcool sur la régiosélectivité de l'oxydation avec les alcools β est par contre plus surprenante. Toutefois, ce résultat semble en accord avec certaines caractéristiques stéréochimiques de l'oxydation des alcools allyliques. Dans un article récent, K.B. Sharpless et coll. ont examiné la stéréosélectivité de l'oxydation de divers alcools de ce type par l'hydroperoxyde de tertibutyle (7). Ces oxydations, en particulier lorsqu'elles sont catalysées par un complexe de vanadium, favorisent nettement la formation de l'époxy-alcool érythro avec les alcools de type $\mathbf{13}$ (rapport érythro/thréo = 95/5 si $R=\text{CH}_3$ et 98/2 si $R=\text{nC}_4\text{H}_9$). Ces auteurs rationalisent ce résultat en admettant un angle dièdre optimal de 50° entre la fonction alcool et la double liaison lors de l'oxydation. Dans cette hypothèse, l'examen des deux conformations possibles C_1 et C_2 montre qu'avec les alcools $\mathbf{13}$ la conformation C_1 est défavorisée par une gêne stérique entre R et le méthyle porté par la double liaison ; l'oxydation se fait donc préférentiellement suivant C_2 conduisant très majoritairement au composé érythro (schéma 5).

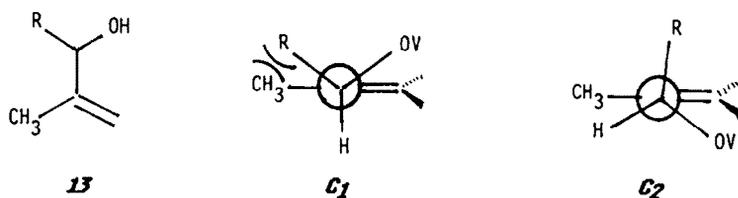


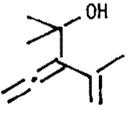
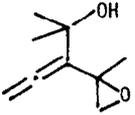
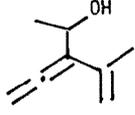
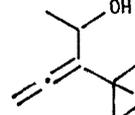
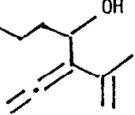
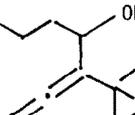
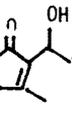
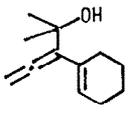
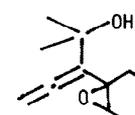
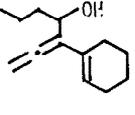
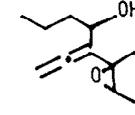
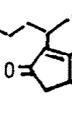
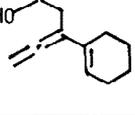
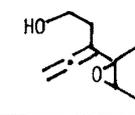
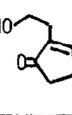
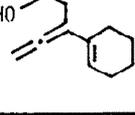
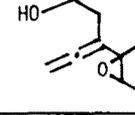
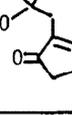
Schéma 5

Si on admet ce modèle dans notre cas, l'oxydation de l'enchaînement allénique des alcools secondaire $\mathbf{3b}$, $\mathbf{3c}$ et $\mathbf{3e}$ a pu se faire via la conformation C_2 . Par contre, avec les alcools tertiaires $\mathbf{3a}$ et $\mathbf{3d}$, les deux conformations subissent une gêne stérique et l'oxydation de l'enchaînement allénique devient défavorisée au profit de celle de la double liaison conduisant aux époxydes $\mathbf{6}$.

Celle-ci pourrait se faire suivant une conformation C_3 ou C_4 voisine de celle proposée par E.D. Mihelich (4) pour l'oxydation d'alcools homoallyliques (schéma 6).

Il reste que d'autres facteurs peuvent intervenir sur la régio-sélectivité de l'oxydation. En particulier le degré de substitution de l'enchaînement allénique et de la double liaison, facteur déjà discuté dans de précédents travaux (1), et qui permettrait d'expliquer ici le pourcentage accru d'époxyde dans le cas de l'alcool $\mathbf{3e}$ comparé à $\mathbf{3c}$ par exemple.

Tableau

Alcools	Epoxyde allénique	Rdt%	Hydroxyalkyle cyclopenténone	Rdt%
 3a	 6a	100 ^{a,b}		
 3b	 6b	15 ^a	 5b	65
 3c	 6c	20 ^a	 5c	60
 3d	 6d	100 ^{a,b}		
 3e	 6e	33	 5e	32
 4a	 6a	traces	 7a	50
 4b	 6b	traces	 7b	40

a : ces composés se sont partiellement décomposés lors de la purification du brut sur colonne de silice

b : la formation du seul époxyde α -allénique apparaît sans ambiguïté à l'examen des spectres IR (absence de $\nu_{C=O}$) et de RMN du produit brut.

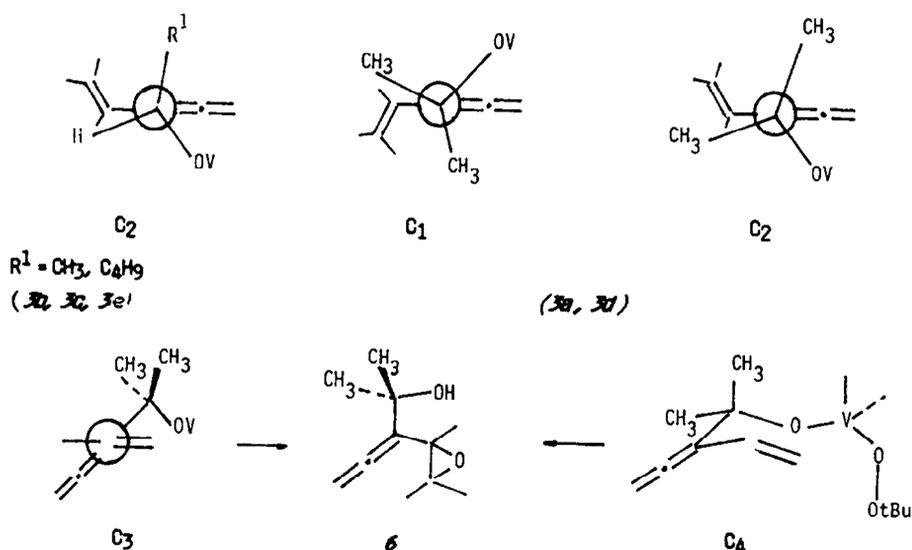


Schéma 6

III. Obtention d'époxycyclopenténoles 14.

La présence d'une fonction alcool en α de la double liaison dans les cyclopenténoles **5** laissait prévoir la possibilité d'oxyder ces composés en époxycyclopenténoles par le réactif de Sharpless, bien que, à notre connaissance, l'utilisation de ce réactif pour effectuer l'oxydation de doubles liaisons de ce type n'ait pas été décrite à ce jour (8).

Traitées par l'hydroperoxyde de tertibutyle dans les conditions habituelles, les cyclopenténoles **5c** et **5e** conduisent effectivement aux époxycyclopenténoles **14c** et **14e** correspondantes avec des rendements respectivement de 70% et 78% après purification (schéma 7)

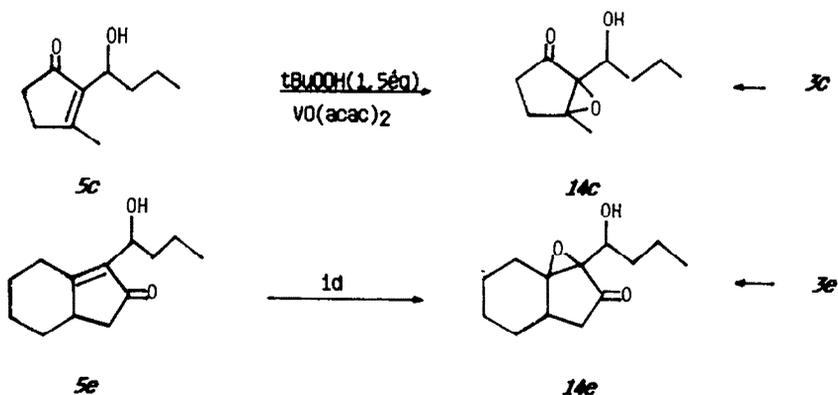
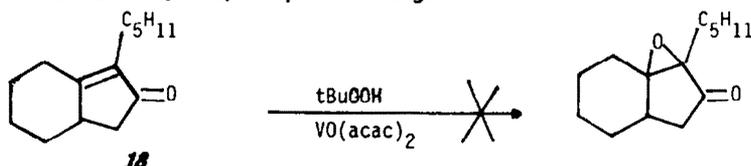


Schéma 7

Ces mêmes composés **14c** et **14e** ont été obtenus par oxydation des alcools **3c** et **3e** par un excès d'hydroperoxyde, avec des rendements respectifs de 45% et 27%. Par contre, l'alcool **7b** traité par un large excès d'hydroperoxyde a conduit à un mélange complexe de produits, son oxydation s'avérant d'ailleurs beaucoup plus lente que celle de **5c** ou **5e**. Cet échec laissait présager que l'époxydation des cyclopenténones par l'hydroperoxyde de tertiobutyle nécessitait la présence d'une fonction alcool allylique. Pour nous en assurer, nous avons tenté d'oxyder la cétone bicyclique **18**, disponible au laboratoire et voisine de **5e**. Dans les conditions où la cétone **5e** est totalement transformée en époxycyclopenténone **14e**, cette cétone **18** est, elle, récupérée inchangée.



En conclusion, en complétant notre précédent travail, cette étude confirme le rôle important joué par la fonction alcool dans l'orientation de l'oxydation d'alcools vinyl-alléniques, et semble en accord avec certains résultats concernant la stéréochimie de l'oxydation d'alcools allyliques par l'hydroperoxyde de tertiobutyle. Nous avons par ailleurs montré que ce réactif pouvait se prêter à l'oxydation de certaines doubles liaisons appauvries en électrons.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Solvants anhydres :

THF : distillé sur Na + benzophénone ; éther : distillé sur LiAlH₄ ; CH₂Cl₂ : distillé sur CaH₂
pentane et éther de pétrole : distillé sur P₂O₅.

Agent desséchant : MgSO₄

Spectres IR enregistrés en film (bandes d'absorption exprimées en cm⁻¹).

Abréviations utilisées dans la description des spectres de RMN : s singulet, d doublet, t triplet, q quartet, m multiplet, M massif. (Spectrographe VARIAN A60, BRUKER 80 ou CAHECA 350 -**7a**, **7b**, **14e**-).

I. Préparation des alcools vinylalléniques 3 et 4.

1) Alcools 3.

Les alcools **3a**, **3c** et **3f** ont été préparés selon (5). Les alcools **3b** et **3e** ont été obtenus en utilisant la même méthode par action des organochromiques issus du bromo-5 méthyl-2 pentyne-3 ène-1 sur l'acétaldéhyde (**3b**) et du (bromo-3 propynyle)-1 cyclohexène sur le n-butanal (**3e**).

- *Isopropényl-3 pentadiène-3,4 ol-2 3b.*

Rdt = 60%

IR : 3350, 3080, 3040, 1930, 1615, 880, 845.

RMN : 1,35 (d, J=7Hz; 3H) ; 1,85 (s, 3H) ; 3,5 (q, 1H) ; 3,6 (s, OH) ; 4,90 (m, 2H) ; 5,1 (m, 2H).

- *(Cyclohexène-1) yl-5 heptadiène-5,6 ol-4 3e.*

Rdt = 55%

IR : 3350, 3030, 1930, 1630, 840.

RMN : 0,85 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,5 (M, 8H) ; 2 (M, 5H) ; 4,35 (m, 1H) ; 5 (m, 2H) ; 5,75 (m, 1H).

2) Alcools 6*-(Cyclohexène-1) yl-3 pentadiène-3, 4 oate d'éthyle 12.*

A une solution de 0,68 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) d'alcool 11 (5) dans 15 ml d'ortho- acétate d'éthyle on ajoute quelques gouttes d'acide propionique, puis on chauffe sous agitation. Après avoir distillé l'éthanol formé le milieu réactionnel est maintenu au reflux (140°) pendant 1h. Après distillation de l'excès d'orthoacétate d'éthyle, sous le vide de la trompe à eau, le brut est chromatographié sur une colonne de 40g de silice (éluant : éther/éther de pétrole - 10/90-). On recueille ainsi 0,420g d'ester 12 pur (Rdt 40%) à côté d'autres composés non identifiés.

IR : 3030, 1935, 1740, 1150, 850.

RMN : 1,2 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,6 (m, 4H) ; 2,1 (m, 4H) ; 3,1 (t, J=3Hz, 2H) ; 4 (q, 2H) ; 4,9 (M, 2H) ; 5,5 (M, 1H).

-(Cyclohexène-1) yl-3 pentadiène-3, 4 ol-1 4a.

A une dispersion de 0,1g ($2,6 \cdot 10^{-3}$ mole) d'hydruure de lithium et d'aluminium dans 20 ml d'éther anhydre, on ajoute à 0° et sous courant d'azote, une solution de 0,330 g ($1,6 \cdot 10^{-3}$ mole) d'ester 12 précédant dans 5 ml d'éther anhydre. On laisse la température revenir à 20° après la fin de l'addition, agite encore 15 mn à cette température puis refroidit à nouveau à 0° et hydrolyse le milieu réactionnel par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après traitement habituel, l'alcool 4a brut obtenu est suffisamment pur pour être oxydé (Rdt 100%).

IR : 3320, 3030, 1930, 1040, 845.

RMN : 1,6 (M, 4H) ; 2,1 (M, 4H) ; 2,5 (m, 3H) ; 3,8 (t, 7Hz, 2H) ; 5 (M, 2H) ; 5,75 (M, 1H).

-(Cyclohexène-1) yl-4 méthyl-2 hexadiène-4, 5 ol-2 4b.

A une solution d'iodure de méthylmagnésium préparée à partir de 0,25 g ($1,04 \cdot 10^{-2}$ mole) de magnésium et 1,42 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) d'iodure de méthyl, dans 30ml d'éther anhydre, on ajoute sous courant d'azote, une solution de 0,55 g ($2,7 \cdot 10^{-3}$ mole) d'ester 12 dans 5 ml d'éther. Quand la réaction exothermique a cessé, on agite encore 1h à 20° puis refroidit à 0° et hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après traitement habituel, le produit brut est purifié sur une colonne de 40g de silice (éluant : éther/éther de pétrole -50/50-). On récupère ainsi 0,31 g d'alcool 4b pur (Rdt =60%).

IR : 3400, 3030, 1950, 1630, 1150, 840.

RMN : 1,2 (s, 6H) ; 1,5 (M, 4H) ; 2 (M, 5H) ; 2,3 (m, 2H) ; 4,8 (s, 2H) ; 4,8 (s, 2H) ; 5,7 (m, 1H).

II. Oxydation des alcools 3 et 4.

A une solution de $1 \cdot 10^{-3}$ mole d'alcool dans 10 ml de chlorure de méthylène anhydre, on additionne, sous courant d'azote, 0,008 g ($3 \cdot 10^{-5}$ mole) d'acétylacétionate de vanadyle, puis une solution 3M d'hydroperoxyde de tertio-butyle dans le chlorure de méthylène [préparée selon (3a)]. On suit la disparition de l'alcool de départ par CCM. (éluant : éther/éther de pétrole - 80/20-). Celle-ci est complète après addition de 1,1 équivalent molaire d'agent d'oxydation et 30 à 90 mn de réaction à 20°, suivant les cas (voir ci-dessous). Le solvant est alors chassé à l'évaporateur rotatif et le produit brut est purifié par flash chromatographie sur 80 fois son poids de silice (éluant : 100% éther).

- Oxydation de l'alcool 3a (30 mn).

Epoxyde 6a.

IR : 3410, 3040, 1950.

RMN : 1,35 (s, 6H) ; 1,45 (s, 3H) ; 2,6 (d, J=6Hz, 1H) ; 2,8 (d, 1H) ; 3,2 (s, OH) ; 4,8 (s, 2H).

- Oxydation de l'alcool 3b (60 mn).

Epoxyde 6b.

IR (Brut) : 3410, 3040, 1950.

Cyclopenténone 5b.

IR : 3400, 1680, 1635.

RMN : 1,4 (d, J=7Hz, 3H) ; 2,1 (s, 3H) ; 2,5 (m, 4H) ; 3,5 (s, OH) ; 4,7 (q, 1H).

Masse : 140 M⁺ (19) ; 125 (100) ; 122 (70) ; 97 (42) ; 55 (24) ; 43 (50).

- Oxydation de l'alcool 3c (60 mn).

Epoxyde 6c

IR (Brut) : 3410, 3040, 1950.

Cyclopenténone 5c.

IR : 3410, 1680, 1635.

RMN : 0,9 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,5 (m, 4H) ; 2,1 (s, 3H) ; 2,4 (m, 4H) ; 3,4 (s, OH) ; 4,4 (t, J=7Hz, 1H).

Masse : 168 M⁺ (2) ; 150 (13) ; 135 (10) ; 125 (100) ; 44 (23) ; 40 (62).*- Oxydation de l'alcool 3d (30 mn).*

Epoxyde 6d.

IR : 3400, 3040, 1950, 845.

RMN : 1,3 (s, 3H) ; 1,5 (s, 3H) ; 2 (m, 9H) ; 3,2 (t, J=3Hz, 1H) ; 4,9 (s, 2H).

- Oxydation de l'alcool 3e (60 mn).

Epoxyde 6e.

IR : 3400, 3040, 1950, 845.

RMN : 0,9 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,4 (m, 8H) ; 1,9 (m, 5H) ; 3,4 (t, J=3Hz, 1H) ; 3,9 (t, J=7Hz, 1H) ; 4,9 (d, J=2Hz, 2H).

- Cyclopenténone 5e.

IR : 3530, 1685, 1635.

RMN : 0,9 (t, J=7Hz, 3H) ; 1-2,7 (m, 14H) ; 2,8 (dxt, J=7Hz, 1H) ; 3,7 (m, 1H) ; 4,54 (s, OH).

Masse : 208 M⁺ (2) ; 190 (17) ; 165 (100) ; 95 (12) ; 91 (10) ; 55 (10) ; 40 (17).*- Oxydation de l'alcool 4a (90 mn).*

Cyclopenténone 7a.

IR : 3500, 1685, 1640.

RMN : 1,1 (qxd, J=13Hz, J=3,5Hz, 1H) ; 1,35 (qxt, J=13Hz, J=3,5Hz, 1H) ; 1,55 (qxt, J=13Hz, J=3,5Hz, 1H) ; 1,85 (dxd, J=13Hz, 1H) ; 1,9-2,3 (m, 4H) ; 2,5 (t, J=7Hz, 2H) ; 2,6 (m, 2H) ; 2,9 (dxd, J=13Hz, 1H) ; 3,2 (s, 1H) ; 3,7 (txd, J=7Hz, J=1,4Hz, 2H).

Masse : 180 M⁺ (100) ; 150 (87) ; 134 (32) ; 122 (31) ; 107 (42) ; 91 (48) ; 79 (48).*- Oxydation de l'alcool 4b (90 mn).*

Cyclopenténone 7b.

IR : 3500, 1680, 1635.

RMN : 1,15 (qxd, J=13Hz, J=3,5Hz, 1H) ; 1,17 (s, 3H) ; 1,19 (s, 3H) ; 1,35 (qxt, J=13Hz, J=3,5Hz, 1H) ; 1,55 (qxt, J=13Hz, J=3,5Hz, 1H) ; 1,85 (dxd, J=13Hz, 1H) ; 1,9-2,3 (m, 4H) ; 2,4 (s, 2H) ; 2,65 (m, 2H) ; 2,9 (dxd, J=13Hz, 1H) ; 3,6 (s, 1H).

Masse : 208 M⁺ (3) ; 162 (28) ; 193 (14) ; 150 (100) ; 122 (25) ; 107 (22) ; 40 (43).**III. Epoxycyclopenténones 14.**

Ces cétones peuvent être obtenues, soit par action d'un excès de peroxyde de tertibutyle sur les alcools vinylalléniques 3 (2,5 équivalents molaires 8h à 20°), soit par oxydation des cyclopenténones 5 (1,5 équivalents molaires, 6h à 20°). Elles ont été purifiées par flash-chromatographie sur 80 fois leur poids en silice (éluant : éther/éther de pétrole 70/30).

14c.

IR : 3420, 1735.

RMN : 0,9 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,1-2 (m, 5H) ; 1,6 (s, 3H) ; 2-2,5 (m, 4H) ; 3,8 (t, J=7Hz, 1H).

Masse : 184 M⁺ (15) ; 141 (100) ; 113 (53) ; 99 (44) ; 71 (40) ; 55 (64) ; 43 (88).

14e.

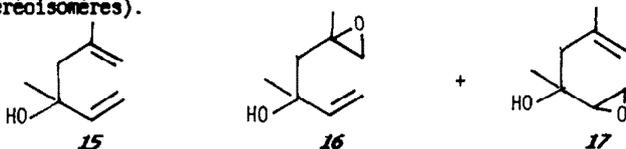
IR : 3450, 1740.

RMN : 0,95 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,3 (s, 1H) ; 1,3-1,6 (m, 4H) ; 1,6-1,8 (m, 3H) ; 1,8-2,2 (m, 8H) ; 3,9 (OxO, J=7,5Hz, J=3,5Hz, 1H).

Masse : 224 M⁺ (27), 181(100), 139(30), 109(38), 95(73), 81(50), 55(60).

REFERENCES

- J.GRIMALDI et M.BERTRAND, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3269 et *Bull.Soc.chim.Fr.*, 1971, 957.
 - M.BERTRAND, J.P.DULCERE, G.GIL et M.L.ROUMESTANT, *Tetrahedron Letters*, 1976, 1507.
- M.L.ROUMESTANT, M.MALACRIA, J.GORE, J.GRIMALDI et M.BERTRAND, *Synthesis*, 1976, 755.
 - M.MALACRIA et M.L.ROUMESTANT, *Tetrahedron*, 1977, 33, 2813.
 - R.BAUDOUY, J.SARTORETTI et F.CHOPLIN, *Tetrahedron*, 1983, 39, 3293.
 - A.DOUTHEAU, J.SARTORETTI et J.GORE, *Tetrahedron*, 1983, 39, 3059.
- K.B.SHARPLESS et T.R.VERHOEVEN, *Aldrichimica Acta*, 1979, 63 et références citées.
 - K.B.SHARPLESS et R.C.MICHAELSON, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1973, 95, 6136.
 - S.TANAKA, H.YAMAMOTO, H.NOZAKI, K.B.SHARPLESS, R.C.MICHAELSON et J.D.CUTTING, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1974, 96, 52544.
- Le réactif de Sharpless a été utilisé pour l'époxydation d'alcools homoallyliques. (E.D.MIHELICH, K.DANIELS et D.J.EICKHOFF, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1981, 103, 7690), et bis-homoallylique (T.FUKUYAMA, B.VRANESIC, D.NEGRI et Y.KISHI, *Tetrahedron Letters*, 1978, 2741). Au laboratoire, nous avons observé l'absence de sélectivité de ce réactif lors de l'oxydation de l'alcool **15** qui a conduit à un mélange des époxydes **16** et **17** (70/30) (mélange de stéréoisomères).



- F.DELBECQ, R.BAUDOUY et J.GORE, *Nouv.Journal de Chimie*, 1979, 3, 321.
- J.K.CRANDALL et G.L.TINDELL, *Chem.Comm.*, 1970, 1411.
- B.E.ROSSITER, T.R.VERHOEVEN et K.B.SHARPLESS, *Tetrahedron Letters*, 1979, 4733.
- L'oxydation de double liaison de ce type par les peracides est possible lorsqu'elle est "assistée" par une fonction alcool (M.CERONI et U.SEQUIN, *Tetrahedron Letters*, 1979, 3703).