

LES TRANSPOSITIONS DE COPE ENOLOGENES
ET bis-ENOLOGENES

Eric BROWN, Pierre LFRIVEREND et Jean-Marie CONIA

Laboratoire de Chimie Organique II
Faculté des Sciences de CAEN.

(Received 21 September 1966)

On sait que la transposition de COPE est le réarrangement thermique, souvent réversible, d'un système hexadiène-1,5 (I) en le système correspondant (II), mettant en jeu un processus circulaire concerté (pour une revue récente, voir (1)). C'est une réaction électrocyclique au sens de WOODWARD et HOFFMANN (2), plus exactement un déplacement sigmatropique (3) d'ordre (3,3).

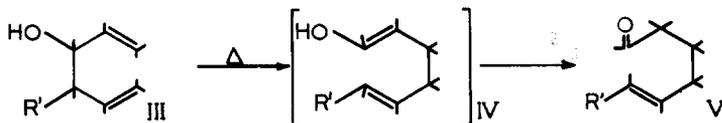


La présence, sur les carbones 3 et 4, de groupements tels que $-C_6H_5$, $-CN$, $-CO_2R$ (ou $-CH_3$), facilite la transposition (1), qui peut devenir irréversible, de par l'apparition, dans le passage $I \rightarrow II$, d'une conjugaison (ou d'une hyperconjugaison). L'aisance et l'intérêt de telles transpositions, lorsque R ou R' est un groupe acyle, ont été tout récemment illustrés par les réarrangements thermiques très faciles et quantitatifs auxquels conduisent les cétones $\beta\gamma$ -éthyléniques α -allylées (4).

C'est le gain de stabilité dans la transformation $I \rightarrow II$ qui explique vraisemblablement la transposition aisée des cétones, esters, nitriles, ... du type I. C'est aussi cette différence des stabilités des systèmes I et II qui est à l'origine de la grande facilité de réarrangement des cis-divinyl-1,2 cyclopropane et -cyclobutane en cycloheptadiène-1,4 et cyclooctadiène-1,5 (5) et de l'impossibilité des mêmes réarrangements thermiques des hydrocarbures cyclopentaniques et cyclohexaniques correspondants, la réaction inverse étant plutôt constatée (6,7).

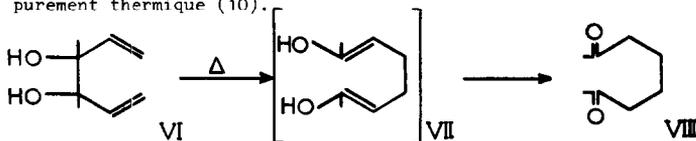
La géométrie du système I doit évidemment être favorable pour qu'une transposition de COPE le transforme en un système plus stable II ; ainsi les trans divinyl-1,2 cyclopropane et -cyclobutane, ne donnent pas lieu à cette transposition (5).

Lorsque R dans le diène I est un -OH, c'est-à-dire qu'on a affaire à un allylvinylcarbinol (III), la transposition conduit, via un intermédiaire énoïque IV, à un composé carbonylé monoéthylénique V.



Le nom d'"Oxy-COPE" a été proposé pour ce type de réarrangement ^{*}, dont quelques exemples ont été donnés (7).

Dès 1934, URION avait signalé la transposition subie par les divinyl-1,2 glycols-1,2 (VI) par chauffage vers 300° en présence de catalyseurs variés, le produit final étant le plus souvent le composé né de la crotonisation interne du composé dicarbonylé-1,6 (VIII)(8) : divers mécanismes avaient été proposés (8)(9) ; tout récemment, il a été reconnu qu'il s'agit d'une transposition purement thermique (10).



Nous exposons ci-après quelques résultats obtenus dans le réarrangement thermique de divinyl-1,2 diols-1,2 cycliques ; on va constater sa grande facilité et son intérêt en tant que mode de synthèse.

Quelques diols du type VI ont été préparés : le diméthyl-1,2 divinylglycol (IX) pour une étude du réarrangement de COPE bis-énologène ^{*} en lui-même, et les divinyl-1,2-cyclopentane-1,2 (X), -cyclohexane-1,2 (XII) et -bornane-1,2 (XIV) pour d'éventuelles applications aux voies de synthèse,

^{*}

Nous proposons d'appeler transposition de COPE énologène (plutôt que "Oxy-COPE") la transformation thermique des vinylallylcarbinols III → V, et transposition de COPE bis-énologène la transformation thermique des divinyl-diols VI → VIII parce que procédant par le passage intermédiaire d'un énoï (IV) et d'un bis-énoï (VII) respectivement.

leur réarrangement constituant en somme un agrandissement de cycle de quatre carbones. Ces diols ont été obtenus avec de bons rendements par action du chlorure de vinyl-magnésium sur les diones correspondantes. La réaction est conduite : en une étape avec les diones vraies (diacétyle et camphorquinone) (il faut deux moles de magnésien), en deux temps avec les céto-énols (cyclopentane- et cyclohexanedione-1,2) (il faut quatre moles de magnésien).

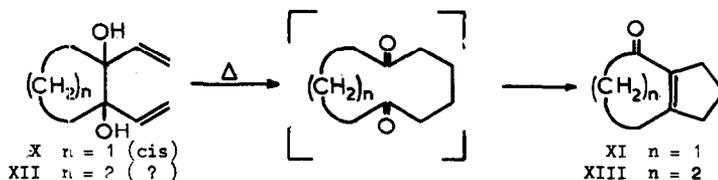
Le diol X a la configuration *cis* ($\nu(\text{O-H})$: 3670 et 3610 cm^{-1} ; $\Delta\nu=60 \text{ cm}^{-1}$) (11 - 12). Le diol XII est vraisemblablement unique (CPV) ; $\nu(\text{O-H})$: 3612 et 3583 cm^{-1} ; sa "configuration" n'est pas ainsi déterminée. Le diol XIV est *cis* ($\nu(\text{O-H})$: 3607 et 3524 cm^{-1} ; $\Delta\nu = 83 \text{ cm}^{-1}$), mais la stéréochimie (*endo* ou *exo*) n'est pas non plus déterminée.

Ces quatre divinylglycols ont été chauffés en tubes scellés "Pyrex" à des températures et pendant des temps variables, l'importance des échantillons variant de quelques milligrammes (cinétique) à quelques grammes (synthèses). Les transpositions ont été suivies par CPV analytique et les produits formés étudiés après séparation par CPV préparative (12).

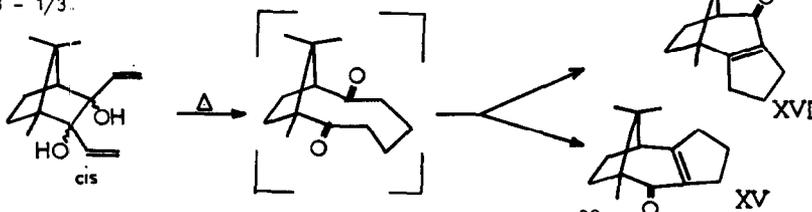
Le diméthyl-1,2 divinylglycol (IX) conduit par chauffage au méthyl-2 acétyle-1 cyclopentène-1, via l'octanedione-2,7 (9-11). On a constaté qu'il faut des températures supérieures à 145° pour voir apparaître des traces de la dione après quelques dizaines de minutes ; à 190° la transformation est totale après une heure, et seule l'octanedione-2,7 est formée : le produit cristallise au refroidissement F (brut) : 33-38° (le produit pur est donné comme fondant à 41-42° (13)). Une étude cinétique rapide a montré que la réaction est du 1er ordre. Il faut des températures plus élevées (240°) pour voir apparaître le produit de cyclocrotonisation : le méthyl-2 acétyle-1 cyclopentène-1. La formation prépondérante de ce dernier, constatée par les auteurs précités (8-10) a pour origine, entre autres, l'emploi de températures trop élevées (240-260°).

Le comportement thermique des divinyl-1,2 cyclopentanediol-1,2 (X) et -cyclohexanediol-1,2 (XII) est le même que celui de IX ; mais la dione formée subit *in situ* la crotonisation trans-annulaire bien connue chez ces mésocycles (14). Chauffé à 170° pendant 15 minutes, le diol cis (X) est transformé en Δ -8,9-hydrindénone-1 (XI) (Rdt : 55 %) (Oxime F : 135-136°, en accord avec (15)) via la cyclononanedione-1,5.

Le diol (XII) (cis ou trans ?) doit être chauffé à 210° pendant 10 minutes pour se transformer, via la cyclodécanedione-1,6, en la Δ -9,10-hexahydroazulénone-4 (XIII) (Rdt : 80 %) (Oxime F : 131°, en accord avec la littérature (11 a)).



De même le divinyl-1,2 bornanediol-1,2 (XIV), F : 74°, $(\alpha)_D^{25} = -15^{\circ},2$ (CHCl_3), préparé à partir de la (-)camphoquinone, chauffé une heure à 220° donne presque quantitativement le mélange des cétones de cyclocrtonisation (XV et XVI) de la dione intermédiaire. Ces deux cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques sont séparables par CPV, sur colonne silicone SE-30 ; les proportions sont d'environ 2/3 - 1/3.



La première cétone d'éluion (2/3) a : F : 50° ; $(\alpha)_{589}^{20} : -1^{\circ},5$;
 $(\alpha)_{575}^{20} : -4^{\circ},5$; $(\alpha)_{546}^{20} : -15^{\circ}$; $(\alpha)_{436}^{20} : -182^{\circ}$; $(\alpha)_{365}^{20} : -62^{\circ}$ (CHCl_3) ;
 $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} : 1540 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C}} : 1620 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{isooct.}} : 245 \text{ m}\mu$ (10 000) et
 331 $\text{m}\mu$ (43) ; $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{CH}_3} : 0,70, 0,95, 1,01 \text{ ppm}$ (trois singulets) ; pas de
 protons oléfiniques.

La deuxième cétone (1/3) a : F : 45° ; $(\alpha)_{589}^{20} : +6^{\circ}$; $(\alpha)_{578}^{20} : +7^{\circ}$;
 $(\alpha)_{546}^{20} : +11^{\circ}$; $(\alpha)_{436}^{20} : +71^{\circ}$; $(\alpha)_{365}^{20} : +335^{\circ}$ (CHCl_3) ; $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} :$
 1660 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}} : 1615 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{isooct.}} : 245 \text{ m}\mu$ (11 000) et 335 $\text{m}\mu$ (59) ;

$\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{CH}_3} : 0,87, 0,93, 1,10 \text{ ppm}$ (trois singulets) ; pas de protons oléfiniques.

L'attribution précise des structures XV et XVI aux deux cétones d'éluion est en cours d'étude. D'autres transpositions de Cope bis-énologènes permettant la synthèse facile de composés à cycle moyen et de composés polycycliques sont en bonne voie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - S.J. Rhoads - Molecular Rearrangements, De Mayo Ed. Intersciences Publishers 1933, tome 1, p. 655
- 2 - R.B. Woodward, R. Hoffmann - J. amer. chem. Soc. 87 , 395 (1965)
- 3 - R.B. Woodward, R. Hoffmann - J. amer. chem. Soc., 87 , 2511 (1965)
- 4 - J.M. Conia et A. Sandré-Lecraz - Tetrahedron Letters, 12 , 505 (1962)
J.M. Conia et P. Le Perchec - Tetrahedron Letters, 39 , 2791 (1964)
J.M. Conia et F. Rouessac - Tetrahedron Letters, 3313 (1965)
J.M. Conia et P. Le Perchec - Bull. Soc. Chim. 273 à 287 (1966)
- 5 - F. Vogel, K.H. Ott et K. Gajek - Annalen , 644 , 172 (1961)
- 6 - C.A. Grob et P.W. Schien - Angew. Chem. 70 , 502 (1958)
- 7 - J.A. Ebersson et M. Jones Jr. - J. amer. chem. Soc., 86, 5017 et 5019 (1964)
A. Viola et L.A. Levasseur - J. amer. chem. Soc., 87 , 1150 (1965)
- 8 - M. Union - Ann. Chimie, 1, 5 et 21 (1934)
- 9 - J. Wiemann et Sa Le Thui Thuan - Compt. Rend., 246 , 2903 (1958)
Bull. Soc. Chim. , 1537 (1959)
- 10 - J. Wiemann et J. Chucho - Compt. Rend., 262, 567 (1966)
- 11 - L.F. Kuhn, P. Von Schleyer, W.F. Bartinger Jr., L.Ebersson - J. amer. chem. Soc. 86, 650 (1964)
- 12 - Les analyses et les spectres de tous les produits ici étudiés sont en accord avec leur structure.
- 13 - E.F. Blaise et S. Koehler - Bull. Soc. Chim., 5 , 681 (1909)
- 14 - a) W. Hückel et L. Schnitzspah - Annalen 505 , 274 (1933)
b) V. Prelog, K. Schenker et W. König - Helv. Chem. Acta , 36 , 471 (1953)
c) G.L. Buchanan, J.G. Hamilton et R.A. Raphaël - J. Chem. Soc., 4606 (1963)
- 15 - W. Hückel et P. Schlüter - Chem. Ber. 67 , 2107 (1934)

Nota - Les spectres UV, IR et de RMN ont été dressés avec des spectromètres Unicam-SP-700 , Perkin Elmer-421 et Varian-A-60 respectivement.