

STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS D'UN DÉRIVÉ TRICYCLIQUE DU β -PINÈNE

par M. BARTHÉLÉMY et Mme. Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure
Laboratoire de mécanismes réactionnels associé au CNRS
24, rue Lhomond - Paris Ve.

(Received in France 21 September 1970; received in UK for publication 24 September 1970)

En série bicyclo (3,1,1) heptaniqye, les oléfines présentent un encombrement stérique plus important du côté "cis" (2) (addition du diborane, époxydation...). Par contre, pour l'hydrocarbure tricyclique 3, dont la structure est dérivée de celle du β -pinène, nous constatons que ce côté présente un encombrement stérique moindre.

La cétone α - β éthylénique 1 est le produit d'alcoylation de l'énamine de la varbanone par la méthylvinylcétone (1). Le thiocétal 2 est obtenu par action sur 1 de l'éthans-dithiol en présence d'éthératate de trifluorure de bore à 0° (Rdt 80% ; RMN: gem-diméthyle, 1,26 et 1,05 ppm ; méthyle-10, 1,07, d, J = 6 Hz ; =CH₂, 5,27). La réduction de 2 par le sodium dans l'ammoniac liquide donne l'oléfine 3 (Rdt 60% ; RMN: gem-diméthyle, 1,22 et 1,01 ; méthyle-10, 1,05, d, J = 6 Hz; =CH₂, 5,11).

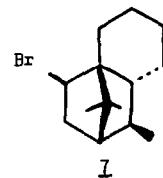
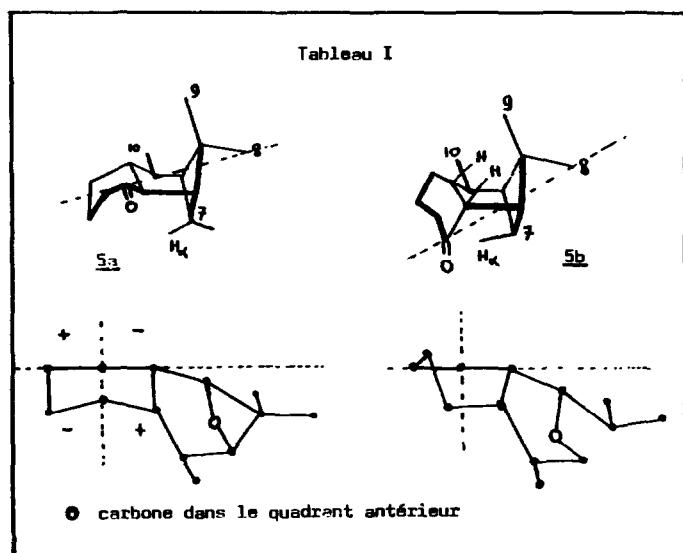
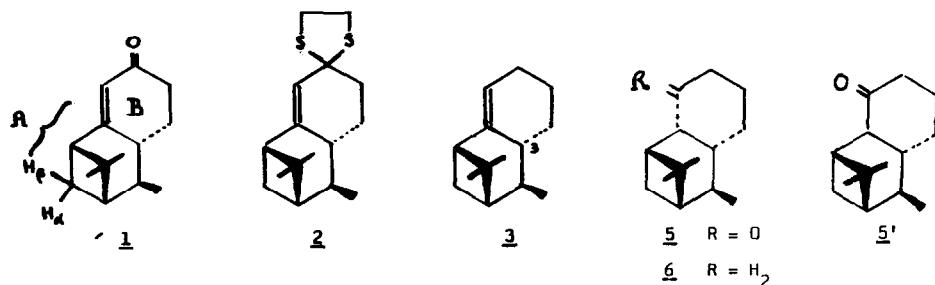
L'alcool obtenu par hydroboration-oxydation de 3 par le diborane est oxydé en cétone dans des conditions non épimérisantes (3) (le réactif de Jones est additionné à la solution éthérale de l'alcool). On obtient une cétone unique (RMN : gem-diméthyle, 1,22 et 1,03 ; méthyle-10, 1,07, d, J = 6 Hz) non épimérisée en présence de méthylate de sodium. Sa stéréochimie, 5 ou 5', suivant le sens d'addition du diborane, est précisée par l'étude des spectres de dichroïsme circulaire et de RMN.

Le spectre de dichroïsme circulaire indique un effet Cotton positif (cyclohexane ; c_{mg/ml} 4,3 ; Δε (249 mp) + 0,73). D'après la règle des octants, toutes les configurations absolues des cétones de type 5' correspondent à un effet Cotton négatif et toutes celles de type 5 à un effet Cotton positif (tableau I, deux exemples des conformations possibles de 5).

Le diborane s'additionne donc sur la double liaison de 3 en "cis", contrairement à ce qui a lieu avec le β -pinène (4). Une addition stéréospécifiquement "cis" du diborane n'a été jusqu'à maintenant observée que dans le cas du méthylène-3 trans-nominal (5).

L'étude des modèles moléculaires et les déplacements chimiques en RMN des méthyles 8 et 9 et du proton 7_a confirment la stéréochimie 5 de la cétone. La position particulière du proton 7_a a été notée par Teissaire et coll. (6). Elle est due à l'anisotropie diamagnétique du cyclobutane dans la direction équatoriale (7) qui déplace même le méthyle-9 par rapport au méthyle-8.

Dans le tableau II, sont indiqués les déplacements chimiques dans CCl₄ et C₆H₆ pour la cétone 5 et l'hydrocarbure saturé 6 correspondant (réduction selon Wolff-Kishner de 5). Les valeurs



9

Tableau II

Déplacements chimiques en Hz	CCl ₄	C ₆ H ₆	Δ_{CCl_4} C ₆ H ₆	$\Delta_{\text{e}} = \Delta_{\underline{5}} - \Delta_{\underline{6}}$
CH ₃ - 9	62	56	+ 6	CH ₃ - 9 + 6
CH ₃ - 8	73,5	70	+ 3,5	CH ₃ - 8 + 3,5
H - 7 _A	35,5	38,5	- 3	H - 7 _A - 2
CH ₃ - 9	60	60	0	
CH ₃ - 8	72	72	0	
H - 7 _A	43	44	- 1	

Varian A 60

des incrément de Zörcher A a (8) impliquent que les méthyles 8 et 9 soient en arrière du plan de Connolly (9) et le proton 7^e en avant. De toutes les conformations de 5 et 5' seules 5a et 5b répondent à ces conditions.

L'addition d'acide bromhydrique, à 0°, sur 3 en solution chloroformique, conduit à un bromure transposé dont le spectre RMN est conforme à la structure 8 (CHBr, 3,80, s). Il n'y a pas de traces de bromure 7. Dans la série des oléfines bicyclo (3,1,1) heptaniques : α, β -pinènes (10), δ -pinène (11), apopinène (11), on observe, sous l'influence d'acides halogénés, des transpositions de Wagner-Meerwein principalement de type bornylique (migration du pont gem-diméthylé). Cette transposition est expliquée par la fixation en "trans" du brome avec migration du pont gem-diméthylé.

La structure du bromure 8 implique une transposition de Wagner-Meerwein de type fenchylque (migration du pont méthylénique), rarement observée dans des réactions d'addition en série pinanique. Un résultat identique est signalé par Cupas et Roach (12) avec un produit analogue de 3 (obtenu de façon différente), mais les auteurs n'en donnent pas la raison.

Or, la stéréochimie de la réaction d'hydroboration de 3 indique que le côté "cis" est stériquement favorisé. Si, dans une première étape l'approche de l'atome de brome se fait par le côté "cis", il y a ensuite migration concertée du brome et du pont méthylénique : la transposition est de type fenchylque.

Nous avons enfin préparé l'époxyde 2 de l'oléfine 3. La RMN permet d'avoir une forte présomption en faveur de l'époxyde cis. En effet en comparant les déplacements chimiques des méthyles 8 et 9

-du trans-pinane	1,20 et 0,84
-du cis-époxyde de β -pinène	1,20 et 1 (13)
-du trans-époxyde de β -pinène	1,23 et 0,9,

on voit que le méthyle-β du cis-époxyde est nettement déplacé vers les champs faibles par rapport à l'hydrocarbure. Une variation de cet ordre est également observée dans le cas des alcools (14).

Dans la série étudiée, nous observons :

-hydrocarbure saturé 6	1,2 et 1
-époxyde 2	1,21 et 1,14.

L'ensemble des résultats montre bien que la présence de ce cycle B à jonction trans en position 3, provoque un effet stérique tel que l'encombrement du pont gem-diméthylé n'est plus prédominant, comme on l'observe généralement dans la série diméthyl-6,6 bicyclo(3,1,1) heptanique.

Note. Le produit de départ des synthèses est l'α -pinène (-) : (α)_D -43°.

Les analyses élémentaires ont donné des résultats satisfaisants.

Les spectres de RMN sont pris en solution dans CCl₄, sauf indication.

REFERENCES

- (1) M. BARTHÉLÉMY, J.P. MONTBÉARD et Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN, Bull. Soc. chim., p. 2725 (1969).
- (2) On écrira "cis" ou "trans" pour : cis ou trans par rapport au pont gem-diméthylé.
- (3) H.C. BROWN et C.P. CARG, J. amer. chem. Soc., 83, p. 2952 (1961).

- (4) H.C. BROWN et G. ZWEIFEL, J. amer. chem. Soc., 83, p. 2544 (1961).
- (5) Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN et B. MEKLATI, C.R. Acad. Sc., C, 271, p. 318 (1970).
- (6) P. TEISSEIRE, A. GALFRÉ, M. PLATTIER et B. CORBIER, Recherches, n° 16, p. 59, (déc. 1967).
- (7) N. NAKAGAWA, S. SAITO, A. SUZUKI et M. ITAMI, Tetrahedron Letters, p. 1003 (1967).
- (8) R.F. ZURCHER, Helv. Chim. Acta, 44, p. 1380 (1961) ; 46, p. 2054 (1963).
M. FETIZON et J.C. GRAMAIN, Bull. Soc. chim., p. 2289 (1966).
- (9) J. CONNOLLY et R. MC GRINDEL, Chem. and Ind., p. 379, (1965).
- (10) D.V. BARNTHORPE et D. WHITTAKER, Quarterly Reviews, 22, p. 373 (1966).
- (11) M. BARTHÉLÉMY, J.P. MONTHEARD, et Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN, Bull. Soc. chim., p. 4881 (1969).
- (12) C.A. CUPAS et W.S. ROACH, Chem. Comm., p. 1486 (1969).
- (13) M. EL GAIED et Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN, non publié.
- (14) J.M. COXON, E. DANSTED, M.P. HARTSHORN et K.E. RICHARDSON, Tetrahedron Letters, p. 1149 (1969).