

OXYDATION DES ALLYLALLÈNES PAR LES PERACIDES.
OBTENTION DE BICYCLO[3.1.0.]HEXANONES-2.

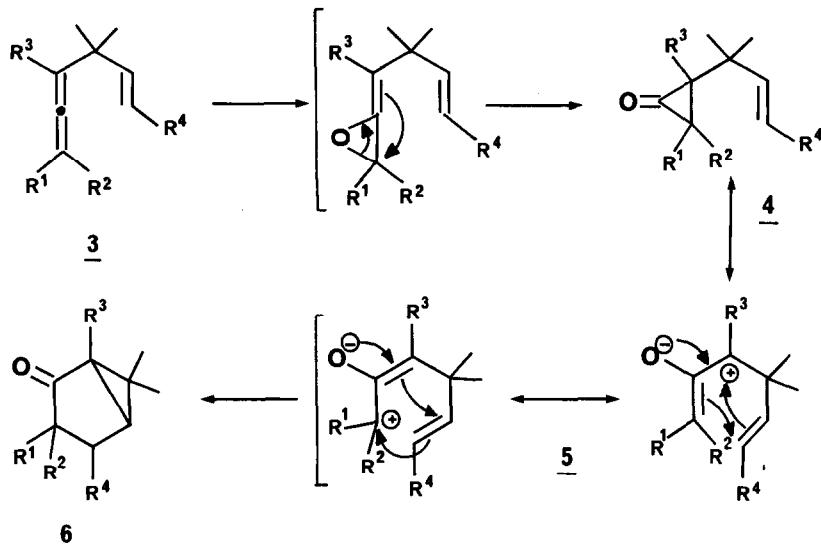
J. Grimaldi, M. Malacria et M. Bertrand
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 109
Place Victor Hugo, 13003-Marseille.

(Received in France 3 December 1973; received in UK for publication 13 December 1973)

L'oxydation des vinylallènes 1 par les peracides conduit à l'obtention prépondérante ou exclusive de cyclopenténones conjuguées 2. Ce résultat s'explique aisément si l'on admet la formation de cyclopropanones α,β insaturées comme intermédiaires non isolables évoluant par cycloaddition intramoléculaire(1)



Si des processus du même type interviennent dans l'oxydation d'allylallènes tels que 3, on peut s'attendre à la formation de bicyclo[3.1.0.]hexanones-2 substituées 6 conformément au schéma:



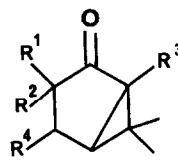
Cette hypothèse se vérifie expérimentalement sous certaines conditions :

- Il faut que le carbone en position allylique soit totalement substitué afin d'éviter l'isomérisation des substrats en triènes-1,3,5.

- Le système diénique cumulé doit porter deux substituants alkyle sur le carbone terminal.

Les autres produits isolables à côté des cétones 6 sont des α cétols 7, des lactones 8 et, dans quelques cas, des esters d' α cétols, des époxydes insaturés et des étones (ces dernières constituant jusqu'à 20% des produits identifiés). Ce que l'on sait sur l'époxydation des allènes (2) permet de justifier la formation de ces composés.

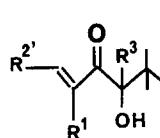
Les résultats de l'oxydation par l'acide p-nitroperbenzoïque des carbures 3 a, b, c, d en solution dans CH_2Cl_2 ou dans CH_3OH (chiffres entre parenthèse) sont groupés dans le tableau *

3

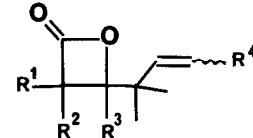
a $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$
 $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$

6

0%
(100%)

7

20%

8

80%

b $\text{R}^1=\text{CH}_3$
 $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$

50%
(90%)

50%

c $\text{R}^1\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$

35%

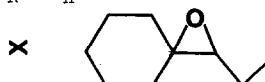
30%

30% \times

d $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{CH}_3$
 $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{R}^3=\text{H}$

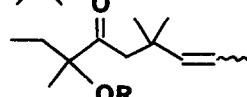
35%

60% $\times \times$



constitue 5% des produits identifiés.

$\times \times$

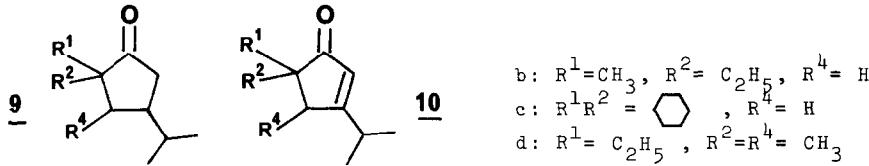


- ibid - $\text{R}=\text{p.nitrobenzoyle}$

La structure des cétones bicycliques 6 b, c, d, a été vérifiée chimiquement :

a- Par réduction au moyen de Li-NH_3 liquide suivant (3) qui conduit à la formation exclusive de cyclopentanones 2 en accord avec (3)

b- Par ouverture acido-catalysée (chauffage en présence d'acide para-toluenesulfonique) qui donne des cyclopenténones conjuguées 10 non substituées en position 2 (présence d'un H vinylique en RMN).



La nature du solvant utilisé a une influence remarquable sur l'évolution de la réaction (voir Tableau). Ce résultat qui pourrait être lié à la stabilisation des intermédiaires dipolaires invoqués dans le schéma permet d'orienter sélectivement la réaction vers la formation des bicyclo [3.1.0] hexanones-2.

De ce fait, l'oxydation des allylallènes par l'acide p-nitroperbenzoïque en milieu méthanolique constitue une méthode de synthèse particulièrement simple et efficace de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

* Les structures attribuées aux produits reposent sur leurs données spectroscopiques et leurs masses moléculaires déterminées par spectrométrie de masse. A propos des bicyclo [3.1.0] hexanones-2 6, on note en particulier:

- RMN : absence de protons vinyliques, présence de deux singulets attribuables à deux groupements méthyle non équivalents magnétiquement.

- IR : forte bande à $1712\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ (vibration $\nu_{C=O}$ d'une cyclopentanone abaissée par conjugaison avec Δ); à 3015 cm^{-1} , bande moyenne (ν_{C-H} Δ_{C-H} (4)).

- UV : λ_{max} vers 212 nm (ϵ : 5000 à 6000) correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des cétones à cyclopropaniques (5) .

- (1) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, Tetrahedron Letters, 3269 (1969) ; - ibid - Bull. Soc. Chim., 957 (1971)
 - (2) J.K. CRANDALL, W.H. MACHLEDER et S.A. SOJKA, J. Org. Chem., 1149 (1973)
 - (3) R. FRAISSE-JULLIEN et C. FREJAVILLE, Bull. Soc. Chim., 4449 (1968)
 - (4)a-O.L.CHAPMAN, T.A. RETTIG, A.A. GRISWOLD, A.I. DUTTON, P. FITTON, Tetrahedron Letters, 2049 (1963); b- S. JULIA et G. LINSTRUMELLE, Bull. Soc. Chim., 3490, 3499 (1966)
 - (5)a-R. FRAISSE-JULLIEN et C. FREJAVILLE, Bull. Soc. Chim., 2095 (1969)
b-W.G. DAUBEN et G.H. BEREZIN, J. Am. Chem. Soc., 3449 (1967)