

REACTIVITE DES EPOXYDES—IV¹

MISE EN EVIDENCE DE COMPLEXES HMPT-LITHIUM LORS DE L'OUVERTURE DES EPOXYDES PAR LES AMIDURES DE LITHIUM—INTERET SUR LA PLAN SYNTHETIQUE

M. APPARU* et M. BARRELLE

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Chimie Organique, BP 53, Centre de Tri-38041, Grenoble Cedex, France

(Received in France 10 October 1977; Received in the UK for publication 6 December 1977)

Abstract—The study of the ratio $[\text{HMPT}]/[\text{Amide}]$ effect on the percentage of α -elimination products during the opening of 3,4-epoxycyclooctene 1 with Et_2NLi leads to notice the formation of two complexes: HMPT, Li^+ and 2HMPT, Li^+ . The α -elimination is entirely suppressed when the second complex is formed. With 5,6-epoxycyclooctene 2 as a substrate, the study of the ratio $[\text{HMPT}]/[\text{Amide}]$ effect on the β -elimination evidences the formation of a third complex: 4HMPT, Li^+ ; up to a concentration of $[\text{HMPT}] = 2[\text{amide}]$ β -elimination is still possible, but for $[\text{HMPT}] = 4[\text{amide}]$ γ -elimination is mainly observed. These conclusions have been applied to 3-allyl epoxyoctane 3 reaction which is able to lead to α , β and γ -elimination.

INTRODUCTION

Nous avons pu mettre en évidence dans les deux mémoires précédents que l'emploi d'HMPT comme solvant (à la place d'un solvant non polaire) lors de l'action des amidures de lithium sur les époxydes

—supprime l' α -élimination dans tous les cas étudiés (époxydes saturés ou non).²

—supprime la β -élimination dans le cas des époxydes γ , δ -insatürés et permet facilement l'accès aux hydroxy-alkyl-1 vinyl-2 cyclopropanes.¹

L'emploi d'HMPT pur au cours des études de l'effet de solvant sur ces éliminations ne permet pas de préciser les limites de son action. Afin d'apporter une réponse à cette question nous avons étudié l'évolution du pourcentage de chaque processus en fonction de la quantité d'HMPT ajoutée. Nous avons choisi à cet effet d'étudier la réaction de l'époxy-3,4 cyclooctène 1, l'époxy-5,6 cyclooctène 2 et l'allyl-3 époxy-1,2 cyclooctane *trans* 3. Les raisons du choix de 1 et 2 sont les suivantes: leur réactivité est élevée aussi bien dans l'éther que dans l'HMPT et ils donnent lieu essentiellement à un type différent de réaction dans chaque solvant (Fig. 1). En ce qui concerne 3, la structure de cet époxyde permet de penser qu'il peut subir à la fois α , β et γ -éliminations.

Détermination de la configuration de 3. L'époxydation par l'acide peracétique du cyclooctène-2ol conduisant à l'époxy-2,3 cyclooctanol *trans* uniquement,³ on pouvait raisonnablement espérer que l'époxydation de l'allyl-3 cyclooctène par l'acide métachloroperbenzoïque, plus volumineux, conduirait également à l'isomère *trans* uniquement: c'est effectivement ce qu'on observe. Nous avons représenté sur la Fig. 2 les différentes expériences qui nous ont permis d'arriver à cette conclusion. L'obtention des deux isomères A et B par réduction de l'allyl-2 cyclooctanone à l'aide d'hydrure d'aluminium permet d'affirmer que ne se produit pas le cas où la réduction du mélange éventuel des isomères *cis* et *trans* de 3 passerait par la forme cétonique conduisant à son tour uniquement à l'alcool *trans*.

RESULTATS

Epoxydes 1 et 2. Pour faciliter les calculs de pourcentage lors de l'étude sur 1 et 2 nous avons laissé la réaction évoluer à son terme, c'est à dire la cyclooctène-3 one 4, dans le cas où on obtient d'abord un diénol intermédiaire:

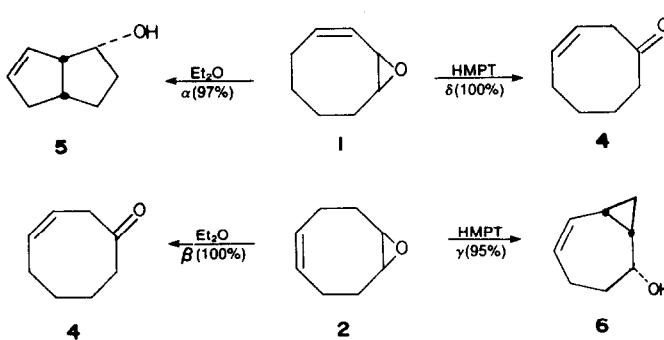
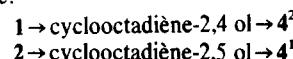


Fig. 1.

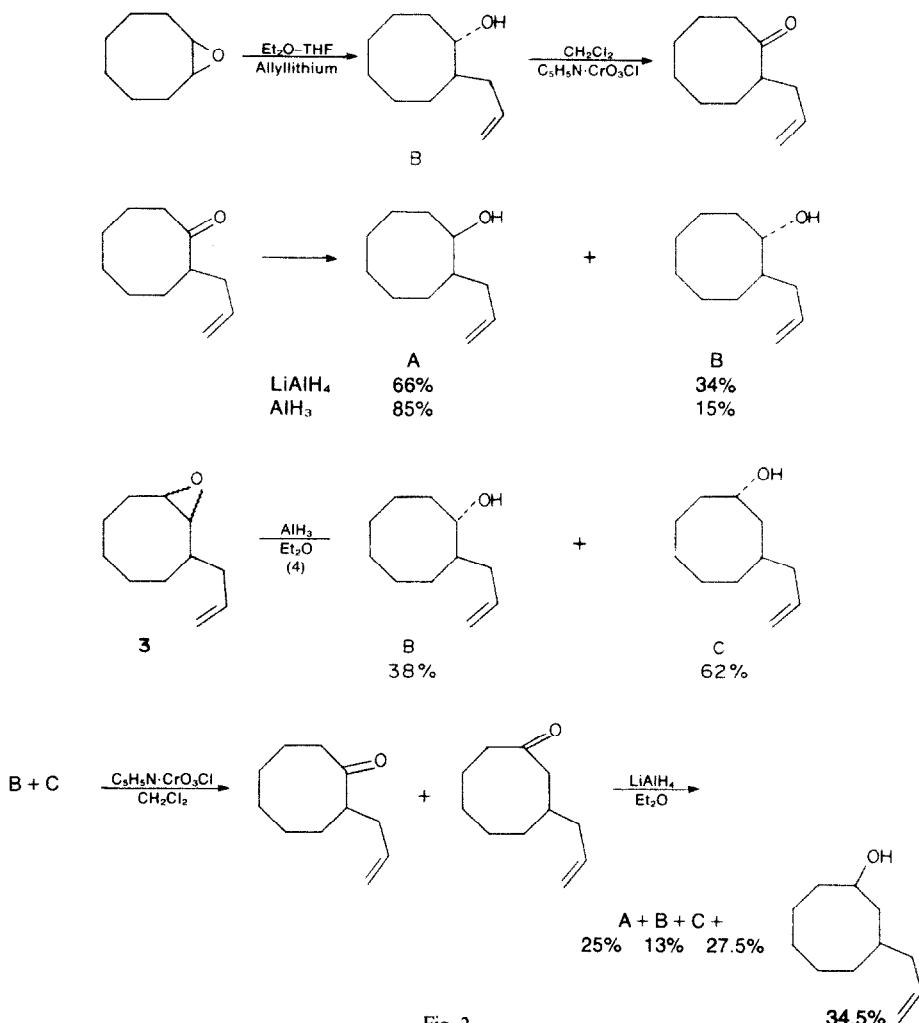


Fig. 2.

Les valeurs obtenues ont permis de tracer les courbes des Figs. 5 et 6.

Allyl-3-époxycyclooctane trans 3. 1-Dans le mélange éther hexane.

On observe la formation de cinq alcools (Fig. 3).

Les composés 3c et 3d sont bicyclo [3.3.0] octaniques et vinyliques ainsi que le montrent leurs caractéristiques spectrales en IR et RMN. L'aspect du signal du proton en α du groupe hydroxyle permet en outre de déterminer sans ambiguïté la structure exacte de ces produits. Dans

le cas de 3d, il s'agit de deux doublets (3.75 ppm) en partie superposés: l'hydrogène correspondant n'est donc couplé qu'avec deux autres protons et on peut en conclure que les groupes hydroxyle et vinyle sont situés d'un même côté du pont. En ce qui concerne 3c le signal présente une grande similitude d'aspect et de position avec les données de la littérature sur des alcools bicyclo [3.3.0] octaniques dans lesquels l'hydroxyle (seul substituant dans un des deux cycles) est en position *endo* et porté par le carbone 2.⁵⁻⁷

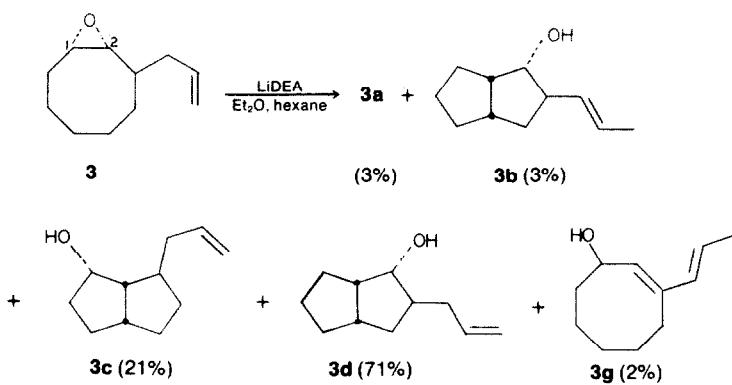


Fig. 3.

Le spectre de RMN de **3b** présente le doublet de doublet à 3.75 ppm comme dans le cas de **3d**: la fonction et le substituant se trouvent donc sur le même cycle; la présence d'un méthyle sous forme de doublet à 1.7 ppm et une bande intense à 975 cm^{-1} en IR indiquent que **3b** est l'isomère de **3d** obtenu par migration de la double liaison sous l'effet du milieu.

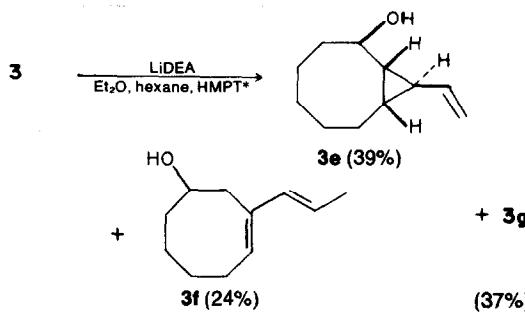
Les caractéristiques IR et RMN de **3g** montrent qu'il s'agit d'un alcool secondaire, allylique, monocyclique et portant le groupe propène-1-(*E*)-yle en position 3.

Le produit **3a** n'a pas été identifié, mais il s'agit probablement de l'isomère de **3e** obtenu par migration de la double liaison (analogie avec **3d** \rightarrow **3b**).

Les alcools bicycliques sont manifestement obtenus par α -élimination.² On peut constater qu'au cours de cette réaction l'échange H-Li se produit surtout sur le carbone 1 (75% environ): d'une part l'approche de l'amidure est plus facile que sur l'autre côté du cycle époxydique et d'autre part dans la conformation favorable à l'obtention des composés bicycliques **3b** et **3d** la gêne est moins importante entre un hydrogène allylique et un hydrogène de C₅ ainsi que le montre l'examen de modèles moléculaires. L'alcool allylique **3g** est le seul composé qui soit obtenu par β -élimination.

2-En présence d'HMPT ($\frac{|\text{HMPT}|}{|\text{Base}|} = 2$).

Les résultats sont entièrement différents. Les produits principaux obtenus dans le milieu précédemment utilisé ne se forment plus. On note la présence de trois composés **3e**, **3f** et **3g** (ordre de sortie en CPG) (Fig. 4).



Le composé **3e** est un alcool vinylique cyclopropanique. Une étude du spectre de RMN à 250 MHz montre la présence d'un quintuplet centré sur 1.17 ppm et correspondant à un proton. On établit par double irradiation que ce dernier signal correspond au proton en α de la double liaison; il est donc possible d'étudier le système cyclopropanique. La détermination des constantes de couplage entre les protons du petit cycle permet d'affirmer que les deux protons en tête de pont et le groupe vinylique sont en position *cis*. Par ailleurs, la présence du signal du proton en α de l'hydroxyle à 3.26 ppm et sa largeur à mi-hauteur (20 Hz) indiquent que ce dernier groupe est en position *exo*.^{6,9} La structure de **3e** est ainsi déterminée sans ambiguïté.

Les spectres IR et de RMN de **3f** (et leur comparaison avec ceux de **3g**) permettent de déterminer facilement la structure de ce produit.

3-En présence d'HMPT ($\frac{|\text{HMPT}|}{|\text{Base}|} > 4$).

Il ne se forme que **3e** et **3g** dans le rapport 75/25.

La structure cyclopropanique de **3e** indique que ce composé a été obtenu par réaction d'élimination-1,3 sur l'époxyde γ , δ -éthylénique de départ **3**.¹ La formation de **3f** résulte de l'isomérisation de **3g** sous l'effet du milieu: on le montre facilement en suivant l'évolution du rapport **3f/3g** au cours du temps.

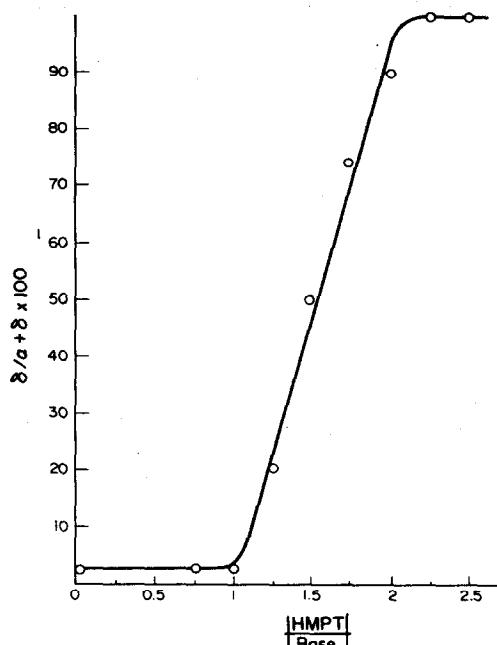


Fig. 5. Influence du rapport HMPT/Base sur le rapport 4/5 obtenu à partir de 1.

DISCUSSION

Influence du rapport $|\text{HMPT}|/|\text{amidure}|$ sur l' α -élimination

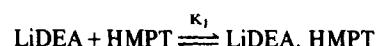
L'examen de la courbe de la Fig. 5 montre nettement que:

—tant que $|\text{HMPT}|/|\text{Base}| < 1$ on observe essentiellement l' α -élimination, la proportion de δ -élimination n'augmentant pas.

—l' α -élimination est entièrement supprimée dès que $|\text{HMPT}|/|\text{Base}| > 2$.

—entre ces deux valeurs il se produit une augmentation pratiquement linéaire du pourcentage d'élimination-1,4.

Cette courbe permet ainsi de mettre en évidence grâce à un changement de réactivité de l'époxyde l'existence de deux complexes entre l'amidure de lithium et l'HMPT: LiDEA, HMPT et LiDEA, 2HMPT correspondant aux deux équilibres:



K_1 est probablement nettement supérieure à l'unité ainsi que permettent de le penser certains résultats de la littérature.^{10,11} Comme l' α -élimination est encore pratiquement totale quand l'addition d'une mole d'HMPT a eu lieu, ceci peut signifier que l'échange entre le lithium et un hydrogène époxydique est encore possible dans la nouvelle paire d'ions obtenue (très probablement sous la forme DEA^- , $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{HMPT}$ puisque les seules paires

d'ions séparés par le solvant connues font intervenir les carbanions à charge très délocalisée).¹²

L'effet stoechiométrique de l'addition d'une deuxième mole d'HMPT sur la variation du pourcentage d'élimination-1,4 implique que K_2 soit relativement grande également. Elle n'est cependant pas notablement plus grande que K_1 puisqu' aux environs de $[HMPT]/[Base] = 1$ on observe essentiellement l' α -élimination. La nouvelle paire d'ions formée avec deux moles d'HMPT ne permet certainement plus l'échange $H-Li$. Par contre la complexation du cation augmente la réactivité de l'anion (sa basicité) et celui-ci arrache alors un hydrogène allylique du carbone 8.

Influence sur la β -élimination

L'examen de la courbe de la Fig. 6 permet de constater qu'il se produit d'abord une augmentation lente du pourcentage de γ -élimination jusqu'à $[HMPT]/[Base] = 2$ où la β -élimination représente encore 87%. Puis entre 2 et 4 environ on retrouve l'aspect de la courbe précédente: augmentation rapide et presque linéaire du pourcentage de β -élimination. Au-delà de 4,5 on ne note plus d'évolution dans les pourcentages. Ce changement de pente à partir de 2 et la constance du rapport γ -élimination/ β -élimination au-delà de 4 mettent en évidence la formation de LiDEA, 2HMPT et d'un troisième complexe résultant de la solvation du cation par quatre molécules d'HMPT. Ce dernier complexe représente l'état de solvation maximum du petit cation qu'est le lithium. On retrouve ainsi grâce à un changement de réactivité les résultats d'études spectroscopiques sur la solvation de Li^+ .¹³⁻¹⁶

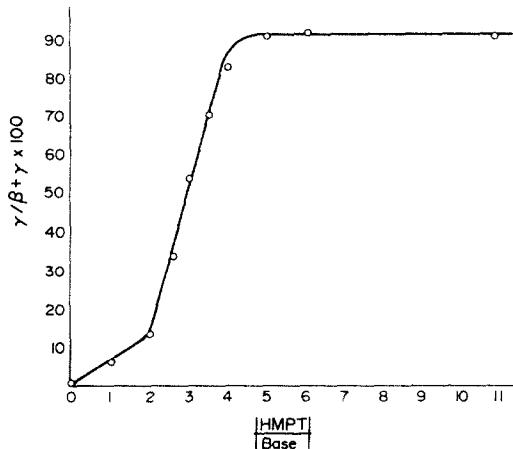


Fig. 6. Influence du rapport HMPT/Base sur le rapport 4/6 obtenu à partir de 2.

La première constatation est importante sur le plan mécanistique car elle montre que la β -élimination est encore très favorisée malgré la présence de deux molécules d'HMPT. Ceci signifie que la complexation du lithium par l'époxyde est encore possible et que le cation peut encore jouer son rôle (assistance électrophile) lors de l'ouverture de l'époxyde. Ce n'est que lorsque le lithium est entièrement complexé par l'HMPT qu'il est "sous-

trait" à l'action de l'oxygène du petit cycle. C'est alors la γ -élimination qui est observée puisque celle-ci a pour première étape la formation d'un anion par arrachement d'un hydrogène allylique par l'amidure très activé.

Cas de l'allyl-3 époxy-1,2 cyclooctane 3

Les structures des différents produits (bicyclo [3.3.0] octanique, bicyclo [5.1.0] nonanique et monocyclique) permettent de déterminer le type de réaction qui conduit à leur obtention (respectivement α -élimination, γ -élimination et β -élimination).

On constate en examinant les résultats que la conclusion tirée de l'étude effectuée sur l'époxyde 1 se vérifie parfaitement ici encore: l'addition de 2 moles d'HMPT par mole d'amidure supprime entièrement la réaction d' α -élimination.

La conclusion est moins nette en ce qui concerne la β -élimination et la γ -élimination. On note cependant que la première est prépondérante pour $[HMPT] = 2[LiDEA]$ et que la dernière représente les 3/4 des produits obtenus dans le cas où $[HMPT] > 4[LiDEA]$. L'examen des modèles moléculaires permet de comprendre pourquoi la formation de produit cyclopropanique n'est pas plus importante. Contrairement à ce qui était observé avec l'allyl-3 époxy-1,2 cyclohexane *trans*,¹ dans les conformations favorables à l'obtention de 3e on ne trouve pas de collinéarité très bonne entre le carbanion initialement formé et la liaison C-O qui est rompue sans être obligé de faire intervenir de fortes contraintes internes ou des torsions importantes défavorisant l'élimination-1,3. Les raisons du déroulement de la β -élimination peuvent paraître moins évidentes. On observe en effet que le seul hydrogène arraché est tertiaire. On ne récupère pas de produit comportant au moins quatre protons éthyléniques (facilement respérés par RMN), c'est-à-dire résultant de l'attaque d'un hydrogène secondaire, quel que soit le milieu! Ce résultat, en désaccord avec les conclusions de Rickborn, peut paraître d'autant plus surprenant que les conformations nécessaires à la *syn*-élimination sont aussi facilement atteintes avec une des deux liaisons C-H de C₈ qu'avec la liaison C-H de C₃. L'examen des modèles moléculaires montre que le processus *anti* qui ne peut faire intervenir qu'un hydrogène secondaire, en raison de la structure de l'époxyde, est très défavorisé ici pour des raisons d'ordre stérique évidentes (alors que normalement c'est le niveau énergétique de l'état de transition conduisant à l'*anti*-élimination qui est le plus bas). Comme la γ -élimination est également défavorisée, l'anion allylique initialement formé peut conduire non pas à la cyclisation mais donner lieu en partie à la migration interne de la double liaison: on comprend alors que dans l'époxyde β , γ -éthylénique ainsi obtenu ce soit l'hydrogène porté par le carbone tertiaire qui réagisse, 3f et 3g étant finalement formés, probablement par mécanisme E,CB puisqu'on est en milieu très polaire.

CONCLUSION

Les résultats obtenus avec 1 et 2 permettent de conclure que quand on désire préparer des alcools allyliques par transposition d'époxydes à l'aide d'amidure de lithium, les réactions parasites (α -élimination, formation de cétones[†]) sont supprimées dès que $[HMPT]/[Base] = 2$ alors que pour ce même rapport, la β -élimination n'est pas notablement défavorisée. Sur le plan pratique, il suffira donc de préparer l'amidure selon la voie habituelle et d'ajouter ensuite la quantité

[†]Nous avons pu montrer que les conclusions tirées pour l' α -élimination s'appliquent au cas des cétones quand celles-ci sont des produits primaires.

d'HMPT nécessaire. Dans le cas des époxydes γ , δ -insaturés, quand on désire supprimer la β -élimination au bénéfice de la γ -élimination, il faut opérer avec un rapport $[HMPT]/[Base] > 4$. Mais alors, l'influence de facteurs stériques (dûs à l'époxyde ou à la base)—inexistante dans le cas de la suppression de l' α -élimination—intervient pour limiter l'efficacité du solvant polaire quelle que soit la proportion de celui-ci dans le mélange.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités. Les spectres IR ont été enregistrés à partir des produits purs sur appareil Perkin-Elmer 237. Les chromatographies en phase vapeur préparatives ont été effectuées sur Varian Aerograph 705 et les analytiques sur Aerograph 600 D. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur Perkin-Elmer Hitachi R24 et Cameca (250 MHz) le produit étant dissous dans CCl_4 et le tétraméthylsilane servant de référence interne. L'HMPT a été distillé sur CaH_2 et utilisé immédiatement. Le butyllithium utilisé est commercial, en solution 1.6 M environ dans l'héxane.

Obtention des diènes. Les cyclooctadiène-1,3 et 1,5 sont commerciaux.

L'allyl-3 cyclooctène a été préparé par condensation du bromure d'allyle magnésium sur le bromo-3 cyclooctène¹⁷ (Rdt = 88%)— $E_{b,16} = 83\text{--}84^\circ$. IR: $\nu(CH_2) 3070$; $\nu(C-H) 3005$; $\nu(C=C) 1640$; $\gamma(CH=CH_2) 995, 915$; $\gamma(C=C) 760, 755, 715$. RMN: $\delta 1\text{--}1.8$ (8H, massif); $1.9\text{--}2.3$ (5H, m, $=C-CH$); $4.75\text{--}5.1$ (2H, m, $=CH_2$); $5.15\text{--}6.1$ (3H, massif, $C=C$). Analyse: $C_{11}H_{18}$.

Préparation des époxydes. 1 et 2. Action de l'acide peracétique sur les diènes.¹⁸

3: Action de l'acide métachloroperbenzoïque sur l'allyl-3 cyclooctène.¹ (Rdt = 86%); $E_{b,1} = 72^\circ$. IR: $\nu(CH_2) 3075$; $\nu(C=C) 1645$; $\nu(C-O) 1260$; $\gamma(CH=CH_2) 995, 915$. RMN: $\delta 1\text{--}1.85$ (11H, massif); $1.85\text{--}2.95$ (4H, massif $=C$ et protons époxydiques); $4.80\text{--}5.25$ (2H, m, $=CH_2$); $5.50\text{--}6.25$ (H, m, $=C$). Analyse: $C_{11}H_{18}O$.

Détermination de la configuration de 3. (a) La réduction de 1.5 g (0.009 mole) d'époxyde par l'hydrure d'aluminium¹⁹ permet de récupérer 1.5 g d'alcools. La CPG montre la présence de deux pics dans le rapport 38/62 (Carbowax 20%, 6m, 145°).

(b) L'action de l'allyllithium²⁰ sur 4 g d'époxyde cyclooctane conduit à l'obtention de l'allyl-2 cyclooctanol *trans*. (Rdt = 82%); $E_{b,1} = 95^\circ$. IR: $\nu(OH) 3400$; $\nu(CH_2) 3080$; $\nu(C=C) 1645$; $\gamma(CH=CH_2) 995, 910$. RMN: $\delta 1.1\text{--}2.0$ (13H, m); $2.3\text{--}2.9$ (2H, s et m, OH et $=C$); $3.3\text{--}3.7$ (H, m, CHOH); $4.85\text{--}5.30$ (2H, m, $=CH_2$); $5.5\text{--}6.2$ ($=C$). Analyse: $C_{11}H_{20}O$.

(c) **Oxydation de l'allyl-2 cyclooctanol *trans*.** On place dans un ballon 50 ml de dichlorométhane 2.8 g (0.0166 mole) d'alcool et on ajoute 6 g de chlorochromate de pyridinium (0.028 mole) à température ambiante.²¹ On suit l'évolution par CPG. Quand l'oxydation est terminée on récupère la phase organique, épüée très soigneusement à l'éther le solide noir visqueux restant au fond du ballon, lave la phase organique par de la soude à 3%, puis à l'eau, séche et évapore le solvant. On récupère 2.5 g d'allyl-2 cyclooctanone (89% brut). Les caractéristiques spectrales d'un échantillon purifié sont les suivantes. IR: $\nu(CH_2) 3075$; $\nu(C=O) 1700$; $\nu(C=C) 1640$; $\gamma(CH=CH_2) 1000, 915$. RMN: $\delta 1\text{--}2.8$ (15H, massifs); $4.85\text{--}5.20$ (2H, m, $=CH_2$); $5.25\text{--}6.05$ ($=C$). Analyse: $C_{11}H_{18}O$.

(d) **Réduction de l'allyl-2 cyclooctanone.** La réduction de 0.5 g de cétone par 1 g de LAH dans 10 ml d'éther est terminée au bout de 4 h de reflux. Après le travail habituel, une CPG (Carbowax 20%, 6m, 145°) permet de repérer l'allyl-2 cyclooctanol *cis* (66%) et l'allyl-2 cyclooctanol *trans* (34%) par comparaison avec b). L'emploi d'hydrure d'aluminium conduit à un mélange *cis/trans* 85/15.

(e) **Oxydation du mélange d'alcools de (a).** On opère comme précédemment—(c)—sur 0.5 g d'alcools. On obtient deux produits: l'allyl-2 cyclooctanone déjà décrite et l'allyl-3 cyclooctanone qu'on peut séparer par CPG (TCEP 20%, 1m 50, 145°). Cette dernière cétone présente les caractéristiques suivantes. IR: $\nu(CH_2) 3065$; $\nu(C=O) 1700$; $\nu(C=C) 1640$; $\gamma(CH=CH_2) 1005, 920$.

RMN: $\delta 0.8\text{--}2.7$ (15H, massif); $4.75\text{--}5.1$ (2H, m, $=C$); $5.40\text{--}6.10$ (H, m, $=C$). Analyse: $C_{11}H_{18}O$.

(f) **Réduction du mélange de cétones de (e).** La réduction de 50 μ l par LAH dans l'éther conduit à l'obtention des quatre alcools parfaitement séparés sur colonne Carbowax (20%, 6m, 145°). La séparation en CPG du mélange (a)) (Carbowax, 20%, 1m 50, 145°) permet d'obtenir l'allyl-3 cyclooctanol *trans* pur. IR: $\nu(OH) 3330$; $\nu(CH_2) 3065$; $\nu(C=C) 1640$; $\gamma(CH=CH_2) 990, 920$. RMN: $\delta 1\text{--}2.2$ (15H, massif); 2.50 (H, s, OH); $3.7\text{--}4.1$ (H, m, CHOH); $4.75\text{--}5.15$ (2H, m, $=CH_2$); $5.40\text{--}6.10$ (H, m, $=C$). Analyse: $C_{11}H_{20}O$.

Réactivité de l'allyl-3 cyclooctène *trans* 3.

En milieu non polaire. 5.5 g d'époxyde (0.033 mole) sont isomérisés au bout de 3 h de reflux. Après le travail habituel la distillation permet de récupérer 5 g (91%) d'un mélange de cinq produits passant entre 92° et 96° sous 3 mm, bien séparés sur colonne analytique Carbowax (10%, 6m, 140°); dans l'ordre:

(a) inconnu 3a (3%).
(b) Propène-1-(*E*)-yl-3 *exo* bicyclo [3.3.0] octanol-2 *endo* 3b (3%). IR: $\nu(OH) 3350$; $\nu(C-H) 3020$; $\nu(C=C) 1650$; $\gamma(C=C) 970$. RMN: [250 MHz] $\delta 1.1\text{--}2.9$ (16H dont CH_3 , H).

d. $J = 15$ Hz à 1.7 et OH, s à 2.2); 3.75 (H, doublet de doublet, $J = 8.7$ Hz et 8 Hz, CHOH); 5.15-5.70 (2H, m, $=C$). La proportion de ce produit augmente au détriment de 3d quand on laisse le mélange réactionnel évoluer pendant 24 h.

(c) Allyl-8 *exo* bicyclo [3.3.0] octanol-2 *endo* 3c (21%). IR: $\nu(OH) 3350$; $\nu(CH_2) 3080$; $\nu(C=C) 1640$; $\gamma(CH=CH_2) 990$ et 905. RMN: [250 MHz] $\delta 1.1\text{--}2.9$ (14H, massif dont OH, s, à 2.3); 4.10 (H, m, CHOH); 4.95-5.15 (2H, m, $=CH_2$); 5.80-6.05 (H, m, $=C$). Analyse: $C_{11}H_{18}O$.

(d) Allyl-3 *exo* bicyclo [3.3.0] octanol-2 *endo* 3d (71%). IR: $\nu(OH) 3350$; $\nu(CH_2) 3060$; $\nu(C=C) 1640$; $\gamma(CH=CH_2) 1005, 920$. RMN: [250 MHz] $\delta 1.2\text{--}2.70$ (14H, massifs dont OH, s, à 2.25); 3.75 (H, doublet de doublet, $J = 8.7$ Hz et 8 Hz, CHOH); 4.95-5.20 (2H, m, $=CH_2$); 5.80-6.0 (H, m, $=C$). Analyse: $C_{11}H_{18}O$.

(e) Propène-1-(*E*)-yl-3 cyclooctène-2 ol 3g (2%).

En milieu polaire. (a) Isomérisation avec $[HMPT] = 2[LiIDEA]$. Elle est complète en quelques heures à température ambiante.

Il se forme trois produits qu'on peut séparer par CPG sur Carbowax (30%, Om30, 155°). La proportion du second produit augmente au cours du temps au détriment du troisième.

Vinyl-9 *exo* bicyclo [6.1.0] nonanol-2 *exo* 3e (39%). IR: $\nu(OH) 3350$; $\nu(CH_2)$ cyclopropane 3080, 2990; $\nu(C=C) 1640$, très intense; $\gamma(CH_2) 905$. RMN: [250 MHz]; $\delta 0.78\text{--}0.92$ (H_1 , H_2 , m); 1.14-1.26 (H_3 , quintuplet); 1.28-1.94 (10H, massif); 2.63 (H, s, OH); 3.22-3.40 (H, m, CHOH); 4.78-4.88 (H₅, doublet de doublet); 4.95-5.08 (H₆, doublet de doublet); 5.36-5.54 (H₄, octuplet); $J_{H_1-H_2} = 4$ Hz; $J_{H_2-H_3} = 4$ Hz; $J_{H_3-H_4} = 8$ Hz; $J_{H_4-H_5} = 10$ Hz; $J_{H_4-H_6} = 17$ Hz; $J_{H_5-H_6} = 2$ Hz. La largeur à mi-hauteur du signal du proton en α de l'hydroxyle est de 20 Hz. Analyse: $C_{11}H_{18}O$.

Propène-1-(*E*)-yl-3 cyclooctène-3 ol 3f (24%). IR: $\nu(OH) 3350$; $\nu(CH_2) 3020$; $\nu(C=C) 1620$; $\gamma(CH_2)$ $\delta 1\text{--}9$ (9H, massif et doublet centré sur 1.75, $J = 5$ Hz, CH_3); 1.9-2.6 (4H, massif et doublet, $J = 6.5$ Hz, $-CHOH-CH_2-C=$); 3.5-4.0 (H, m, CHOH); 5.3-6.2 (3H, m, $=C$). Analyse: $C_{11}H_{18}O$.

H

H

$J = 15.5$ Hz. $=C-C=C-$).

|

H

|

Propène-1-(E)-yl-3 cyclooctène-2 ol **3g** (37%). IR: $\nu(OH)$ 3350;

$\nu(C=C)$ 1650, 1625; $\gamma(C=C)$ 970; $\gamma(C-H)$ du cycle) 860, 790. RMN: δ 1.1-2.0 (11H, massif et doublet

centré sur 1.75, $J = 5$ Hz, CH_3) 2.1-2.5 (2H, m, $CH_2-C=C-$); 2.8 (H, s, OH); 4.2-4.7 (H, m, $CHOH$); 5.3-6.15 (3H dont doublet

centré sur 5.40, $J = 6$ Hz, $CHOH-CH=C-$ et doublet centré sur

=C

|

H

|

H

(b) Isomérisation avec $|HMPT| > 4|LiDEA|$.

Dans les mêmes conditions il se forme **3e** (75%) et **3g** (25%) uniquement.

Tracé des courbes

Evolution du rapport α -élimination/ δ -élimination en fonction du rapport $|HMPT|/|Base|$. On utilise le même nombre d'équivalents de base et d'époxyde dans ce cas. On prépare la solution de LiDEA dans l'éther et ajoute les quantités désirées d'HMPT, porte au reflux d'éther et introduit rapidement l'époxyde 1. La réaction est suivie par CPG et l'hydrolyse effectuée quand il ne reste plus que 4 et 5. Le mélange est chromatographié et les pourcentages déterminés par planimétrie grâce à une courbe d'étalonnage. Les résultats permettent de tracer la courbe de la Fig. 5.

Evolution du rapport β -élimination/ γ -élimination en fonction du rapport $|HMPT|/|Base|$. On opère de la même façon que dans le cas précédent en utilisant cette fois l'époxyde 2. Les résultats permettent de tracer la courbe de la Fig. 6.

Remerciements—Les auteurs remercient Madame J. Seyden pour les fructueuses discussions échangées à propos des résultats présentés dans ce mémoire et les deux précédents.

REFERENCES

- ¹M. Apparu et M. Barrelle, *Tetrahedron* **34**, 1691 (1978).
- ²M. Apparu et M. Barrelle, *Tetrahedron* **34**, 1541 (1978).
- ³A. C. Cope, A. E. Keough, P. E. Peterson, H. E. Simmons Jr. et G. W. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3900 (1957); ⁴G. H. Whitham et M. Wright, *J. Chem. Soc. C* 886 (1971).
- ⁵Rickborn a montré que ce réactif réduit de façon spécifique les époxydes substitués contrairement à LAH qui peut conduire à un certain pourcentage d'inversion. B. Rickborn et W. E. Lamke, II, *J. Org. Chem.* **32**, 537 (1967).
- ⁶I. Tabuschi, K. Fujita et R. Oda, *J. Org. Chem.* **35**, 2383 (1970); K. Fujita, K. Hata, R. Oda et I. Tabuschi, *J. Org. Chem.* **38**, 2640 (1973).
- ⁷J. K. Crandall et L. H. Chang, *J. Org. Chem.* **32**, 532 (1967).
- ⁸D. Gaudé, M. Barrelle et M. Apparu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 758 (1977).
- ⁹C. D. Poulter, E. C. Friedrich et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6892 (1969).
- ¹⁰A. C. Cope, S. Moon et C. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4843 (1962).
- ¹¹E. J. Panek et T. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6921 (1974).
- ¹²B. Rickborn et R. M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1693 (1971).
- ¹³M. Szwarc, *Ions and Ions Pairs in Organic Reactions*, p. 5 et suivantes, Wiley, Interscience, New York (1972).
- ¹⁴J. Smid, *Angew. Chem. Intern. Edit.* 112 (1972).
- ¹⁵R. Waack, M. A. Doran et P. E. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2109 (1966).
- ¹⁶L. L. Chan et J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4547 (1967).
- ¹⁷L. L. Chan et J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4654 (1968).
- ¹⁸A. C. Cope, S. Moon, C. H. Park et G. L. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4865 (1962).
- ¹⁹J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins et J. P. Arrington, *J. Org. Chem.* **32**, 423 (1968).
- ²⁰J. M. Coulter, J. W. Lewis et P. P. Lynch, *Tetrahedron* **24**, 4489 (1968).
- ²¹M. Apparu et M. Barrelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* sous presse.
- ²²E. J. Corey et G. W. Suggs, *Tetrahedron Letters* 2647 (1975).