

ASPECTS STÉRÉOCHIMIQUES DU RÉARRANGEMENT DE COPE DE DIETHERS D'HEXADIENES-1,5.

R. ABDELHEDI^{*}, M.L. BOUGUERRA^{**}, J.C. POMMELET^{***}, J. CHUCHE^{***}

^{*} I.N.R.S.T. Tunis. Tunisie.

^{**} Département de Chimie - Faculté des Sciences de Tunis Campus Universitaire. 1060 Tunis-Tunisie.

^{***} Département de Chimie - Faculté des Sciences 51062 Reims France.

RÉSUMÉ : La synthèse stéréospécifique de diéthers correspondant aux divinyl et dipropényl glycol a été réalisée. Ces composés se réarrangent préférentiellement à travers l'état de transition chaise. La contribution de l'état de transition bateau a été mise en évidence. Le rapport Z/E des liaisons éthyléniques des diéthers d'énol obtenus, montre que cette réaction n'est pas gouvernée par l'énergie libre correspondant à la conversion d'un substituant de la position équatoriale à la position axiale dans l'état de transition chaise mais plutôt par la stabilité thermodynamique relative des isomères Z-Z et E-E.

Le réarrangement de Cope d'hexadiènes-1,5 diol-3,4 (1) conduit après un intermédiaire énoïque à une dicétoone ou à un dialdéhyde qui se cyclise pour former une aldéhyde cyclopenténique (Schéma 1).

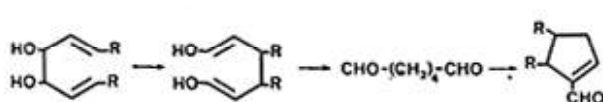


Schéma 1

La protection des fonctions alcools permet d'isoler l'intermédiaire de la première étape : le diéther d'énol ; ce qui permet d'étudier l'isomérisation Z,E sur les doubles liaisons formées.

Il devient alors aisé d'étudier la stéréochimie de la réaction qui est en relation avec la nature chaise ou bateau de l'état de transition.

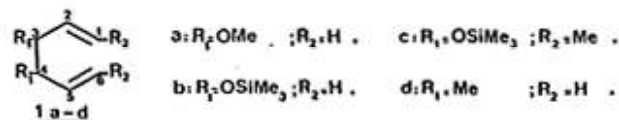
Cette étude a été conduite antérieurement sur une série de monoéthers d'hexadiènes-1,5 ol-3 (2).

Nous présentons dans cet article les résultats de cette étude menée sur une série de diéthers d'hexadiènes-1,5 diols-3,4. Ces résultats qui correspondent à des composés hexadiéniques-1,5 hétérosubstitués sont comparés à ceux correspondant au composé hexadiénique-1,5 à substituants alkyles bien connu précédemment étudié par Doering et Roth (3).

Préparation et identification stéréochimique des produits de départ.

Les diéthers 1a-b méso et thréo d'une part et 1c méso E.E d'autre part sont préparés respectivement

à partir des diastéréoisomères méso et thréo du divinyl glycol et méso du dipropényl glycol E.E. préalablement séparés (4-6).



Le diéther 1c érythro Z,E est à notre connaissance préparé pour la première fois conformément au schéma 2 (6-10).

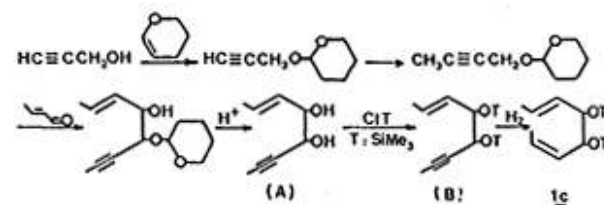


Schéma 2

Le diéther 1c est préparé à partir du diastéréoisomère érythro du glycol (A) qui a été purifié par cristallisation ($P_F = 66^\circ\text{C}$). La triple liaison du glycol silylé (B) est stéréosélectivement réduite en double liaison Z sur catalyseur de Lindlar (11). La structure des diéthers 1a-c est identifiée par RMN¹H (tableau I).

Composé	1 a-c	H ₁ H ₂ H ₃ H ₄	H ₃	H ₄	CH ₃
1a méso	δ	5,05 - 6,13	3,5		3,25
	J		J _{H₃H₁} = J _{H₄H₆} = 1,15 J _{H₃H₂} = J _{H₄H₅} = 6,15		
	multiplicité	m	2d		s
1a thréo	δ	4,96 - 5,95	3,52		
	J		J _{H₁H₂} = J _{H₄H₅} = 6,15 J _{H₃H₁} = J _{H₄H₆} = 1,15		
	multiplicité	m	2d		
1b méso	δ	5 - 6,2	3,9 - 4,03		
	multiplicité	m	m		
1b thréo	δ	4,95-6,11	3,82 - 4		
	multiplicité	m	m		
1c E.E. méso	δ	5,15 - 5,88	3,68 - 4		1,7
	J				J _{CH₃H₁} = J _{CH₃H₆} = 5
	multiplicité	m	m		d
1c Z.E. méso	δ	5,1 - 5,71	4,17 - 3,37	3,76 - 4	1,64 et 1,7
	J				J _{CH₃H₁} = J _{CH₃H₆} = 5
	multiplicité		m	m	2d dédoublés

TABLEAU I : RMN¹H des composés 1a-c ; (CCl₄) ; δ(ppm) ; J(Hz).

Résultats

Le réarrangement thermique des diéthers 1a-c est réalisé dans des tubes scellés en phase liquide de 220 à 250°C.

La structure des différents produits de réarrangement 2a-c est confirmée par RMN¹H (Tableau II)

Les essais de séparation des isomères 2a-c E.E et Z.Z par chromatographie en phase vapeur n'ont pas abouti en dépit de l'utilisation de plusieurs types de phases.

La composition des différents isomères 2a-c E.E., Z.E et Z.Z est déterminée à partir des intensités relatives des signaux bien séparés des protons des doubles

liaisons et des spectres RMN¹³C. (Tableau III et schéma 3).

Les produits de réarrangement des composés 1c méso E.E et 1c érythro Z.E sont hydrolysés séparément. Dans le premier cas l'aldéhyde cyclopenténique cis provient uniquement de l'hydrolyse des isomères 2c méso E.E et Z.Z à raison de 6 % Alors que dans le deuxième cas l'aldéhyde cyclopenténique trans provient uniquement de l'hydrolyse des isomères 2c thréo E.E et Z.Z

La composition des mélanges d'aldéhydes cyclo-

Composés : <u>2a-c</u>		H ₁	H ₄	H ₂	H ₃	H ₅ H ₄
<u>2a Z.Z</u>	δ	5,77		4,27		1,5-2,5
	J	J _{1,2} =J _{6,5} =6,5; J _{1,3} =J _{6,4} =1		J _{2,1} =J _{5,6} =6; J _{2,3} =J _{5,4} =7		
	multiplicité	2t		2t		m
<u>2a E.E</u>	δ	6,26		4,61		1,5-2,5
	J	J _{1,2} =J _{6,5} =13; J _{1,3} =J _{6,4} =1		J _{2,1} =J _{5,6} =13; J _{2,3} =J _{5,4} =7		
	multiplicité	2t		2t		m
<u>2a Z.E</u>	δ	5,79	6,23	4,26	4,64	1,5-2,5
	J	J _{1,2} =6,25 J _{1,3} =1	J _{6,5} =12,5 J _{6,4} =1	J _{2,1} =6,25 J _{2,3} =7	J _{5,6} =12,5 J _{5,4} =7	
	multiplicité	2t	2t	2t	2t	m
<u>2b Z.Z</u>	δ	6,06		4,42		1,5-2,5
	J	J _{1,2} =J _{6,5} =6; J _{1,3} =J _{6,4} =1		J _{2,1} =J _{5,6} =6; J _{2,3} =J _{5,4} =7		
	multiplicité	2t		2t		m
<u>2b E.E</u>	δ	6,12		4,85		1,5-2,5
	J	J _{1,2} =J _{6,5} =12; J _{1,3} =J _{6,4} =1		J _{2,1} =J _{5,6} =12; J _{2,3} =J _{5,4} =7		
	multiplicité	2t		2t		m
<u>2b Z.E</u>	δ	6,1	6,15	4,43	4,92	1,5-2,5
	J	J _{1,2} =6 J _{1,3} =1	J _{6,5} =12 J _{6,4} =1	J _{2,1} =6 J _{2,3} =7	J _{5,6} =12 J _{5,4} =7	
	multiplicité	2t	2t	2t	2t	m
<u>2c Z.E</u> thréo	δ	6,08	6,04	4,22	4,76	1,5-2,9
	J	J _{1,2} =6 J _{1,3} =1	J _{6,5} =12 J _{6,4} =1	J _{2,1} =6 J _{2,3} =9	J _{5,6} =12 J _{5,4} =9	
	multiplicité	2d	2d	2d	2d	2m
<u>2c Z.E</u> érythro	δ	6,04	6,04	4,2	4,76	
	J	J _{1,2} =6 J _{1,3} =1	J _{6,5} =12 J _{6,4} =1	J _{2,1} =6 J _{2,3} =9	J _{5,6} =12 J _{5,4} =9	1,5-2,9
	multiplicité	2d	2d	2d	2d	2m

TABLEAU II : RMN¹H des composés 2a-c ; (CCl₄); δ (ppm); J (Hz)

Composés	Température (°C)	Temps (h)	Quantités relatives		2a-d Z.Z
			Z.E	E.E	
1a méso	220	10	100	-	-
1b méso	240	4	100	-	-
1c méso (E.E)	250	8	94		6
1c érythro (Z.E)	250	8	90		10
1d méso*	225	6	99,7		0,3
1a thréo	220	7	12	30	58
1b thréo	235	5	9	36	55
1d thréo*	180	18	<1	90	10

* réf (3)

TABLEAU III : Thermolyse des diéthers 1a-c en phase liquide.

penténiques est déterminée par chromatographie en phase vapeur en utilisant une colonne SE 30.

Il n'a pas été possible d'évaluer les proportions partielles des diastéréoisomères 2c E.E et Z.Z par RMN¹H et ¹³C, étant donné leurs valeurs relativement faibles.

Par analyse des spectres de RMN¹³C des mélanges d'isomères il a été possible d'identifier les différents pics de chacune des trois structures possibles E.E., Z.E et Z.Z des composés 2a-b et 2c thréo (Tableau IV) et d'évaluer quantitativement (12) les proportions dont les valeurs sont égales à celles indiquées dans le tableau III.

Discussion

Conformément au schéma 3, les diéthers 1a-b méso se réarrangent complètement par l'intermédiaire de l'état de transition chaise pour conduire aux isomères 2 a-b Z.E.

Le réarrangement des diastéréoisomères correspondants 1a-b thréo conduit aux isomères 2a-b E.E et Z.Z par l'intermédiaire de l'état de transition bateau.

Le diéther 1c méso E.E. se réarrange par l'intermédiaire de l'état de transition chaise pour former l'isomère 2c thréo Z.E dont le produit d'hydrolyse est l'aldéhyde cyclopenténique trans.

Le réarrangement du même diéther par l'intermédiaire de l'état de transition bateau devrait conduire à l'isomère 2c méso Z.Z et/ou l'isomère 2c méso E.E dont le(s) produit(s) d'hydrolyse est l'isomère cis de l'aldéhyde cyclopenténique.

Enfin le diéther 1c érythro Z.E se réarrange par l'intermédiaire de l'état de transition chaise pour conduire à l'isomère 2c érythro Z.E dont le produit d'hydrolyse est l'aldéhyde cyclopenténique cis.

Le réarrangement du même diéther par l'intermédiaire de l'état de transition bateau devrait conduire à l'isomère 2c thréo et/ou l'isomère 2c thréo E.E dont le (s) produit (s) d'hydrolyse est l'isomère trans de l'aldéhyde cyclopenténique.

À la lumière de ces résultats et bien que nous n'observons pas de désaccord à propos du réarrangement des composés 1a-b et 1d méso nous remarquons tout d'abord une contribution non négligeable de l'état de transition bateau bien que généralement l'état de transition prenne préférentiellement la forme chaise. Celle-ci possède apparemment le plus bas niveau d'énergie. Autrement dit s'il n'y a pas de barrière stérique pour le réarrangement de Cope à travers les deux formes de l'état de transition, la forme chaise se trouve favorisée.

Ainsi Doering et Roth (2) ont montré dans le cas du composé 1d, que la conformation chaise est d'au moins 5,7 kcal. mole⁻¹ plus stable que la conformation bateau. Ces résultats sont confirmés par le calcul (13).

Toutefois il existe un certain nombre de cas pour lesquels dans l'état de transition les six atomes de carbone adoptent la conformation bateau (14-22). Il est donc raisonnable, compte tenu des facteurs d'ordre stérique et électrique, de s'attendre lors du réarrangement d'une molécule particulière à une certaine

Composés	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Z.E.	146,9	102,6	25,8	28,6	106,2	148,0
2a Z.Z	146,8	102,1	24,7	24,7	102,1	146,8
E.E	148,1	106,7	29,7	29,7	106,7	148,1
Z.E	138,3	110,1	24,5	27,4	111,3	139,9
2b Z.Z	137,7	111,3	23,7	23,7	111,3	137,7
E.E.	139,7	111,3	28,4	28,4	111,3	139,7
2c Z.E thréo	138,6	115,7	34,4	38,7	116,3	139

TABLEAU IV : Déplacements cliniques des composés 2a-c.

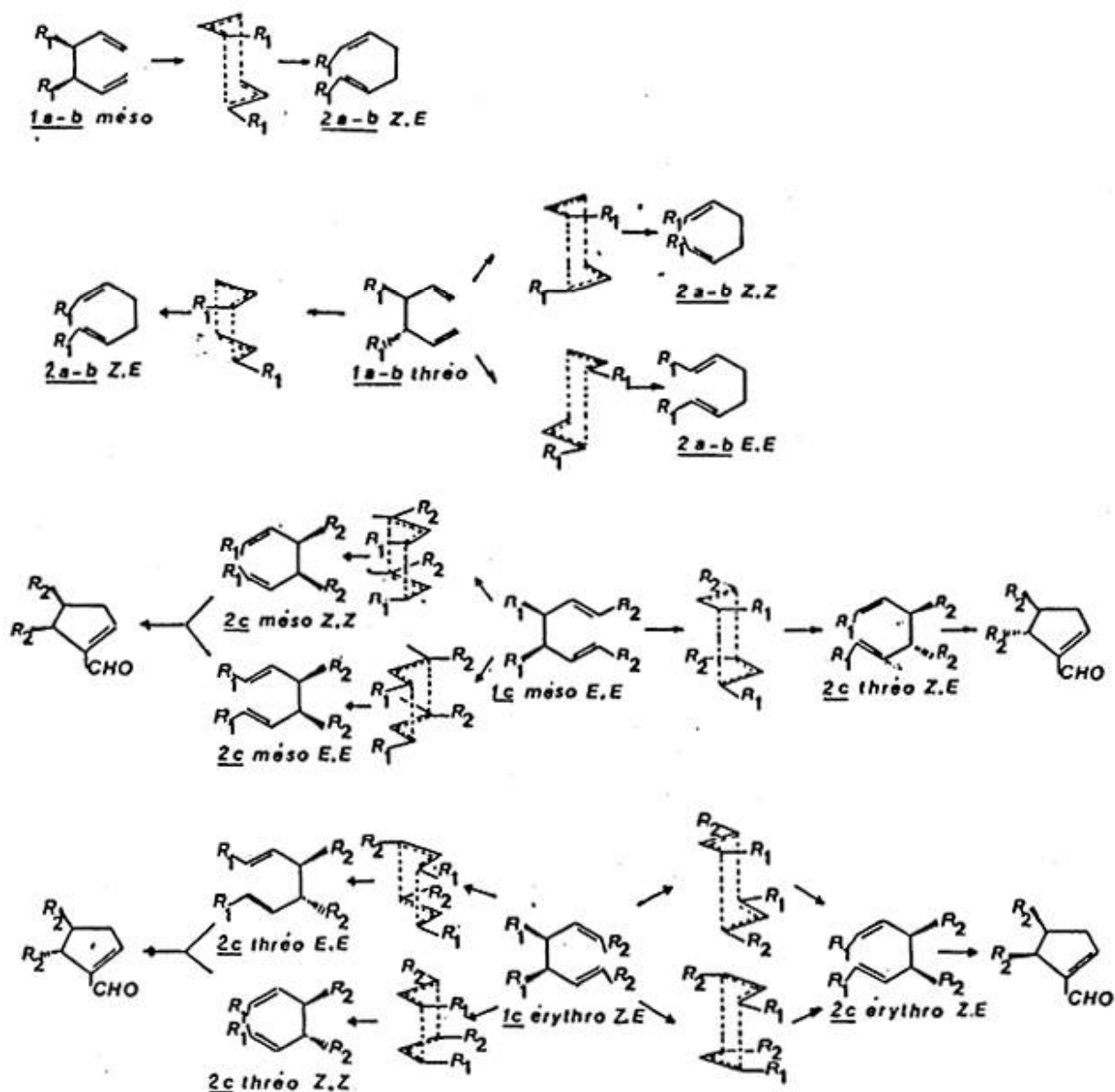


Schéma 3

compétitivité des deux formes chaise et bateau de l'état de transition.

D'autre part il a été proposé (23) et largement accepté (24-25) que le rapport Z/E des liaisons éthyléniques obtenues lors du réarrangement de Cope d'hexadiènes-1,5 dépend de la variation de l'énergie libre (ΔG°) correspondant à la conversion d'un substituant de la position équatoriale à la position axiale dans le cyclohexane, et non pas à la différence d'énergie des isomères Z et E. Cette interprétation est basée sur plusieurs exemples et particulièrement sur les étu-

des cinétiques à partir du méthyl-3 hexadiène-1,5 (26). Ainsi HANSEN et Col. (25) ont montré que dans le cas du réarrangement de ce dernier, dont l'énergie d'activation $\Delta\Delta G = 1,6 \text{ kcal. mole}^{-1}$ on peut conclure que le rapport Z/E correspond à peu près à l'énergie conformationnelle du groupement méthyle $\Delta G^\circ = 1,7 \text{ kcal. mole}^{-1}$ et non pas à la différence d'énergie de l'isomérisation Z-E : $\Delta\Delta G = 1 \text{ kcal. mole}^{-1}$. Ces résultats qui correspondent au profil thermodynamique du schéma 5, sont conformes à ceux obtenus à partir du composé 1d.

Pour les composés 1a-b thréo la position équatoriale est favorisée de 0,4 à 1 kcal.mole⁻¹ (27) et nous aurions dû obtenir une prédominance en isomères trans-trans (E.E) des oléfines substituées.

Or les diantéroisomères 1a-b thréo se sont réarrangés par l'intermédiaire de la conformation chaise la plus encombrée (2 substituants en position axiale) pour conduire aux produits majoritaires 2a-b Z.Z.

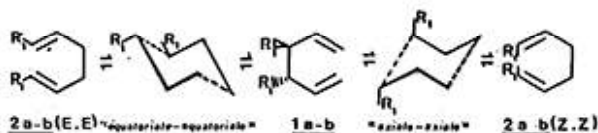


Schéma 4

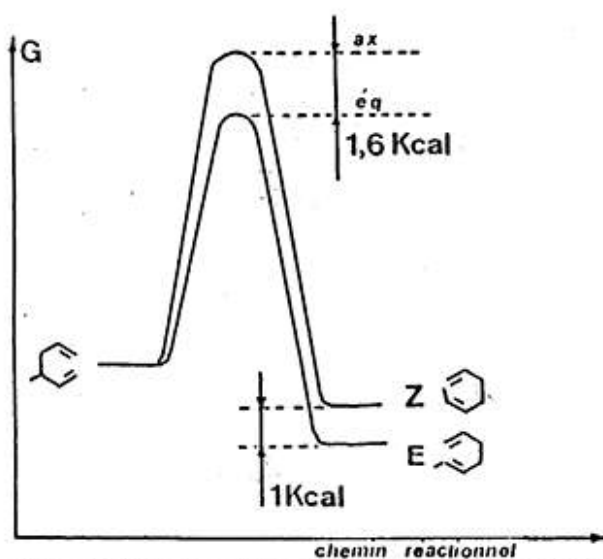


Schéma 5 : Profil thermodynamique du réarrangement de Cope du méthyl-3 hexadiène-1,5.

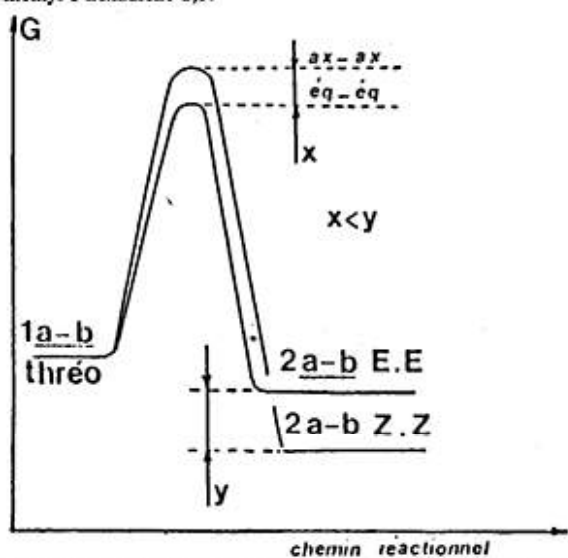


Schéma 6 : Profil thermodynamique du réarrangement de Cope des dérivés 1a-b thréo.

Bien que nous n'ayons pas réussi à séparer les isomères Z.Z et E.E pour étudier la réversibilité de la réaction, (schéma 4) il est fort probable que la stéréosélectivité est gouvernée par la stabilité thermodynamique des isomères 2a-b Z.Z. et E.E. Dans ce cas le profil thermodynamique du réarrangement de ces dérivés pourrait se schématiser selon le schéma 6.

Nous pensons qu'au début de la réaction nous obtenons probablement plus d'isomères E.E qui sont vraisemblablement les isomères cinétiques. Ensuite ces derniers redonnent les composés de départ 1a-b thréo, qui ayant la possibilité de franchir la barrière énergétique X relativement faible (schéma 6) conduisent aux isomères Z.Z qui sont vraisemblablement les composés thermodynamiques.

Cette hypothèse est appuyée par le bon accord qui lie étroitement les composés étudiés dans des conditions d'équilibre à basse température pour lesquels les isomères Z d'oléfinés hétérosubstitués se trouvent favorisés dans la majorité des cas (24, 28, 29).

Ainsi dans ce cas aussi, il paraît raisonnable que la stéréosélectivité observée (ZZ par rapport à E.E) est gouvernée par la stabilité thermodynamique des isomères en équilibre à travers 1a-b thréo.

Finalement nous pouvons conclure que les diéthers 1a-c se réarrangent préférentiellement par l'intermédiaire de l'état de transition de conformation chaise en notant une faible contribution de la conformation bateau dans quelques cas seulement. D'autre part comme dans le cas des monoéthers d'hexadiènes-1,5 (2) on doit être prudent dans la prévision de la stéréosélectivité du réarrangement de Cope par analyse conformationnelle de l'état de transition (23) particulièrement dans le cas d'hexadiènes-1,5 hétérosubstitués.

soumis en septembre 1985
accepté en novembre 1986

RÉFÉRENCES

1. J. Chucho et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 1491.
2. R. Abdelhedi, M.L. Bouguerra, J.C. Pommelet et J. Chucho, *J. Soc. Chim. Tun.*, 1984, 12, 13.
3. W. Von E. Doering and N. R. Roth, *Tetrahedron*, 1962, 18, 67.
4. J. Chucho, G. Dana et M. R. Monot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, 3300.
5. B.A. Stoochnoff and L.L. Benoiton, *Tetrahedron Letters*, 1973, 1, 21.
6. E.J. Corey and A. Venkateswarlu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 6190.
7. G.F. Woods et D.N. Dramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2246.

8. J.F. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1965, 859.
9. S. Yamamura et Y. Hirata, *J. Chem. Soc.*, 1968, C, 2887.
10. F. Mercier, R. Epsztein et S. Holland, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, 690.
11. H. Lindlar, *Helv. Chem. Acta.*, 1947, 35, 446.
12. Dans le cas des composés de structure similaire quand les carbones correspondant sont comparés les différences en temps de relaxation et NOE sont souvent négligeables.
 - a) H. Hiemstra and H. Wynberg, *Tetrahedron Letters*, 1977, 2183.
 - b) A. Z. Meyers, E.S. Synder and J.J. Ackerman *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 8186.
13. A. Brown, M.J.S. Dewar et W. Schoeller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5516.
14. R.P. Lutz, S. Bernal, R.J. Boggio, R.O. Harris and M.W.H.C. Nicolas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3985.
15. E. Vogel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1963, 2, 1.
16. a/ W. Von E. Doering et W.R. Roth, *Ibid*, 1963, 2, 15.
b/ W. Von E. Doering et W.R. Roth, *Tetrahedron*, 1963, 19, 715.
17. E. Vogel, *Ann. Chem.*, 1958, 615, 1.
18. G.H. Hammond et C.D. de Boer *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 899.
19. D.J. Trecker et J.P. Henry, *Ibid*, 1964, 84, 902.
20. J.C. Pommelet, N. Manisse et J. Chucho, *Tetrahedron*, 1972, 28, 3929.
21. J.A. Berson et P.B. Dervan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 7597.
22. E. Vogel et W. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1963, 2, 1739.
23. C.L. Perrin and D.J. Faulckner, *Tetrahedron Letters*, 1969, 2783.
24. H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall and H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 2324.
25. H.J. Hansen and H. Schmid, *Tetrahedron*, 1974, 30, 1959.
26. H.M. Frey and R.K. Solly, *Trans. Faraday Soc.*, 1968, 64, 1858.
27. E.L. Eliel, "Stereochemistry of carbon Compounds", McGraw-Hill book Company, Inc. 1962.
28. T. Okyana, T. Fueno and J. Furukawa, *Tetrahedron*, 1969, 25, 5409.
29. D.J. Foster and E. Tobler, *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 834.