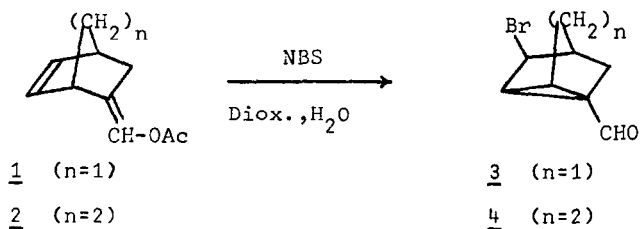


REACTIONS D'ADDITION AVEC PARTICIPATION DE DOUBLES  
LIAISONS ALLYLIQUES ET HOMOALLYLIQUES.  
II - ETUDE DU MECANISME ET APPLICATION SYNTHETIQUE.

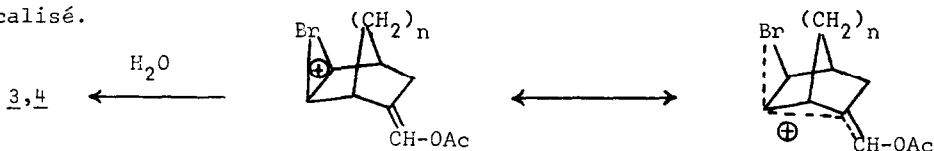
par F. JUNG et J.J. RIEHL

Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Chimie,  
Université Louis Pasteur, 1 rue Elaise Pascal, 67-Strasbourg (France).  
(Received in France 23 December 1971; received in UK for publication 6 January 1972)

Dans le cadre d'une étude de la réaction des N-halosuccinimides sur les acétates d'énol dérivés d'aldéhydes, nous avons montré que cette réaction peut s'effectuer avec participation d'une double liaison allylique ou homoallylique (1,2). Ainsi, les acétates d'énol 1 et 2 conduisent, dans de très bonnes conditions, aux aldéhydes bromés tricycliques 3 et 4.



Nous avons interprété cette réaction par la formation intermédiaire sur la double liaison endocyclique d'un ion bromonium, sans doute délocalisé.



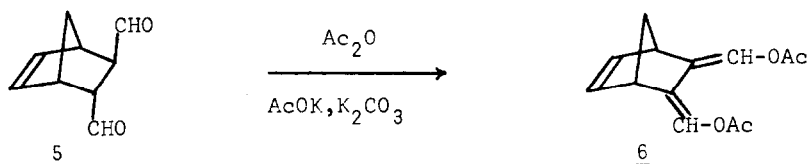
Nous exposons maintenant des arguments qui établissent la position exo du brome dans les composés tricycliques 3 et 4 :

- d'une part en appliquant cette réaction au diacétate d'énol 6, et en cyclisant le produit obtenu 7 en composé tétracyclique 9 (cette synthèse cons-

titue une nouvelle approche par voie chimique de ce composé tétracyclique 9);

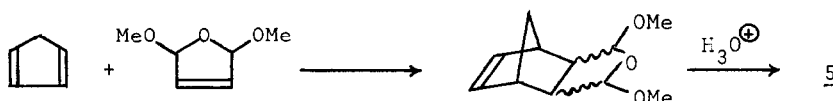
- d'autre part en analysant les spectres de RMN de ces composés (3, 4) pris en présence du complexe d'euporium,  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ .

A) Le diacétate d'énol 6 a été obtenu avec un rendement d'environ 90% à partir du dialdéhyde 5. L'acétylation a été conduite en présence de carbonate de potassium anhydre (\*)(\*\*).

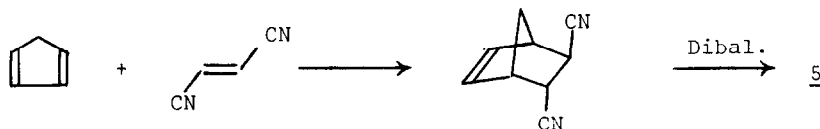


Le dialdéhyde 5 a été obtenu par deux voies différentes :

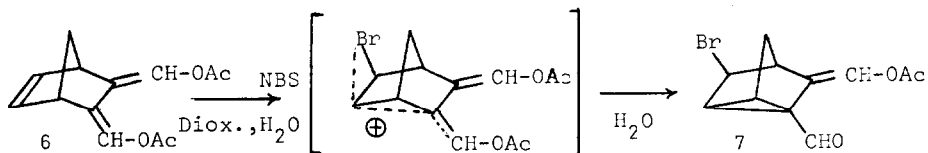
a) par la méthode décrite par K. ALDER (3),



b) par condensation du cyclopentadiène avec le dicyanoéthylène, suivie de la réduction du dinitrile obtenu en dialdéhyde selon ZAKHARKIN, par l'hydrure de di-isobutylaluminium (4).



Par action de la NBS, le diacétate d'énol 6 conduit avec de très bons rendements à l'aldéhyde tricyclique 7 pratiquement pur (\*\*).

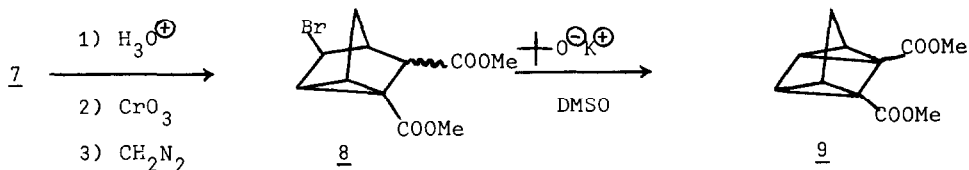


(\*) Les détails concernant l'amélioration de la méthode classique de synthèse des acétates d'énol dérivés d'aldéhydes par addition de carbonate de potassium, seront décrits dans le mémoire explicitant les publications préliminaires.

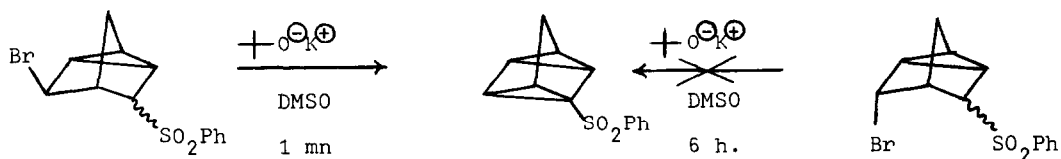
(\*\*) L'analyse centésimale, les spectres IR, de RMN et de masses sont en accord avec cette structure.

Le mécanisme de la réaction est sans doute semblable à celui que nous avons proposé pour expliquer la formation des composés 3 et 4 (2).

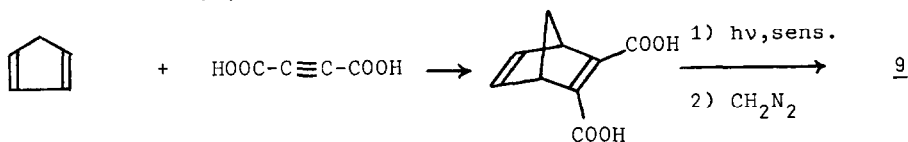
La position exo du brome dans la molécule 7 nous paraît établie de façon quasi certaine par les séquences suivantes :



CRISTOL a en effet montré que la stéréochimie exo de l'atome de brome est nécessaire au succès de cette cyclisation (5).



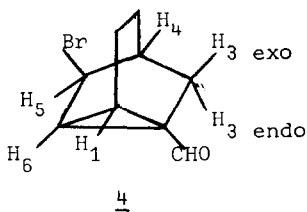
Par ailleurs la structure du diester tétracyclique 9 a été confirmée par la synthèse suivante (6,7,8) :



B) L'application à notre problème de structure de la récente technique de déblindage paramagnétique induite par  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  nous a donné des résultats intéressants (9).

Dans le cas du composé 3, les spectres de RMN obtenus de cette façon sont en accord avec la structure proposée, mais la symétrie de la molécule nous empêche de trancher entre les deux stéréochimies possibles pour l'atome de brome.

Par contre dans le cas du composé 4, la stéréochimie exo de l'atome de brome a été établie grâce à cette technique.



Par addition d'une quantité environ équimoléculaire de complexe à la solution ( $\text{CDCl}_3$ ), le spectre de RMN de 4 devient partiellement du premier ordre et peut être parfaitement interprété.

$H_1$ : d large,  $J_{H_1H_6} = 8$  Hz ;  $H_6$ : d de d,  $J_{H_6H_1} = 8$  Hz,  $J_{H_6H_5} = 3,5$  Hz ;  
 $H_3$  exo: d fin,  $J_{H_3 \text{ exo} H_3 \text{ endo}} = 12$  Hz,  $J_{H_3 \text{ exo} H_4} = 0$  Hz ;  $H_3$  endo: d de d,  
 $J_{H_3 \text{ endo} H_3 \text{ exo}} = 12$  Hz,  $J_{H_3 \text{ endo} H_4} = 5,3$  Hz ;  $H_5$ : t large,  $J_{H_5H_4} = 5,3$  Hz,  
 $J_{H_5H_6} = 3,5$  Hz ;  $H_{ald}$ : s fin.

Dans le cas d'une stéréochimie exo de l'atome d'hydrogène  $H_5$ , nous devrions avoir un singulet large. En effet:  $J_{H_5 \text{ exo} H_6} \sim J_{H_5 \text{ exo} H_4} = J_{H_3 \text{ exo} H_4} \sim 0$  Hz.

#### En conclusion :

Les résultats que nous venons d'exposer étayent donc le mécanisme que nous avons proposé pour rendre compte de l'addition de la NBS dans les systèmes bicyclo-[2.2.1] hépténique et [2.2.2] octénique (2).

La synthèse par voie non photochimique d'un dérivé tétracyclique [2.2.1.0<sup>2.6</sup>.0<sup>3.5</sup>] constitue une application intéressante de la réaction de la NBS sur l'acétate d'énol bicyclique 6.

Enfin, des travaux en vue de la synthèse totale de sesquiterpènes possédant les squelettes du CYCLOSATIVENE et du LONGICYCLENE (10) à partir d'un précurseur du type 7, sont actuellement en cours dans notre laboratoire.

#### Références :

- 1) J.J. RIEHL et F. JUNG, Tetrahedron Letters, 1969, p.3139.
- 2) J.J. RIEHL et F. JUNG, Tetrahedron Letters, 1971, p.325.
- 3) K. ALDER, H. BETZING et K. HEIMBACH, Ann.Chem., 1960, 638, 187.
- 4) L.I. ZAKHARKIN et I.M. KHORLINA, Doklady Akad.Nauk.SSSR, 1957, 116, 422 ; Chem. Abstract, 1958, 52, 8040.
- 5) S.J. CRISTOL, J.K. HARRINGTON et M.S. SINGER, J.Amer.Chem.Soc., 1966, 88, 1529.
- 6) O. DIELS et K. ALDER, Ann. Chem., 1931, 490, 236.
- 7) S.J. CRISTOL et R.L. SNELL, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5000.
- 8) G.S. HAMMOND, W.J. TURRO et A. FISCHER, J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 4674.
- 9) C.C. HINCKLEY, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 5160 ; A.J. RAFALSKI, J. BARCISZEWSKI et M. WIEWIOROWSKI, Tetrahedron Letters, 1971, 2829 et références citées.
- 10) S. DEV et U.R. NAYAK, Tetrahedron, 1968, 24, 4099 ; E. ZAVARIN, L.A. SMEDMAN et R. TERANISHI, Phytochem., 1969, 8, 1457.