

OXYDATIONS PAR LES SELS MERCURIQUES VII<sup>+</sup>. FORMATION D'ORGANO-MERCURIQUES CYCLIQUES A PARTIR D'UN TRIENE ALIPHATIQUE.

Marc JULIA et Jean-Dominique FOURNERON<sup>++</sup>

Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure, associé au C.N.R.S. n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 10 July 1973; received in UK for publication 23 July 1973)

Il a été montré que dans certaines conditions, l'action de l'acétate mercurique sur l'hexadiène-1,5 1 conduit à l'acétate d'acétoxy-4 cyclohexyl-mercure trans 2 (1a). D'autres diènes ont été cyclisés par l'acétate mercurique (1b,2), mais les composés organomercuriques n'ont pas été isolés. Le trans décatriène-1,5,9 a conduit à des dérivés cyclohexaniques et décaliniques à jonction trans (3). Le méthyl-5 trans décatriène-1,5,9, 3 est un modèle intéressant pour des synthèses de systèmes polycycliques possédant un méthyle angulaire par des cyclisations oxydantes. Il pose le problème de la régiosélectivité de l'attaque des ions mercuriniums. On peut espérer que la double liaison centrale réagira moins aisément que les doubles liaisons terminales (4). Cependant, ces deux dernières sont très semblables et on doit envisager les deux attaques avec des probabilités quasiment égales. Il apparaît toutefois que les réactions des ions mercuriniums terminaux A et B avec la double liaison centrale seront influencées différemment par le groupe méthyle.

Dans le cas du mercurinium A ce méthyle doit aider la cyclisation en dérivés cyclohexaniques et le carbone tertiaire qui reçoit la charge peut réagir avec le solvant ou avec la troisième double liaison qui se trouve bien située.

Dans le cas du mercurinium B au contraire le méthyle devrait orienter la réaction vers la formation d'un dérivé cyclopentanique comme l'a montré l'étude de la cyclisation du méthyl-6 heptadiène-1,5 (1 et 5). Il a été montré que dans les mêmes conditions la cyclisation de ce diène est beaucoup plus lente que celle du biallyle (25h et 1/4 h) (5). On pouvait envisager que la cyclisation dans le cas A soit plus rapide que dans le cas B et si la transformation de B en A est suffisamment rapide on pouvait espérer que toutes les molécules empruntent la voie conduisant aux dérivés cyclohexaniques ou décaliniques, possédant un méthyle angulaire et que la jonction des cycles soit trans.

On ajoute l'équivalent de triène 3 à une suspension d'acétate mercurique dans l'acide formique, à froid, et réduit le mélange réactionnel par le boro-

<sup>+</sup>Mémoire n° VI : M. Julia et R. Labia, Bull. Soc. Chim. Fr., 4151 (1972).

<sup>++</sup>Ce travail fait partie de la thèse de 3ème cycle de J.D. Fourneron, présentée à l'Université Paris VI le 6 avril 1973.



A partir du mélange réactionnel obtenu (8°, 2mn) nous n'avons pas pu isoler 4b lui-même. Nous avons alors traité le mélange réactionnel par le chlorure de sodium dans le but de former des dérivés chloromercuriques plus stables (4), et aussi déoxymercurer le dérivé 3b présent (9). Nous avons ainsi obtenu à 8° un mélange composé de 15% de triène 3 régénéré, 80% du mercurique monocyclique 4c et 5% de 6b. Une purification sur colonne de silice donne le produit 4c pur (75%)  $C_{12}H_{19}O_2HgCl$ ; IR 3050, 1740, 1650, 990 et 910  $cm^{-1}$ ; R.M.N. 3H,s 1,15 ppm; 1H massif large 2,6 ppm; 3H,m 4,8-6,2 ppm et 1H,s 8,02 ppm.

Le proton en  $\alpha$  du mercure à 2,6 ppm (10) donne un massif large caractéristique d'un H axial, ce qui fixe le mercure en position équatoriale. On retrouve la stéréochimie trans entre le mercure et la fonction ester observée dans le composé 2.

La réduction par le borohydrure de sodium de 4c fournit quantitativement l'alcool 4a en tout point semblable à un échantillon authentique préparé par condensation du Grignard de l'iodure de méthyle sur la (butène-3' yl)-2 cyclohexanone, (11), obtenue par alcoylation selon Stork (12) de l'énamine de la cyclohexanone par le bromo-1 butène-3. La condensation fournit deux isomères (80-20%) séparés par C.P.V. préparative. L'isomère majoritaire, identifié à 5a, présente en R.M.N. le signal du méthyle à 1,18 ppm, l'isomère minoritaire identifié à 4a à 1,09 ppm, ce qui permet d'attribuer au premier la position axiale (13). Les pourcentages sont tout à fait en accord avec les résultats de la condensation du Grignard de l'iodure de méthyle sur différentes  $\alpha$ -alcoyles cyclohexanones (14).

La saponification de 4c par le carbonate de sodium dans le méthanol à température ordinaire a fourni l'alcool mercuré (100%) 4d,  $C_{11}H_{19}OHgCl$ . F=112-115°; R.M.N. 3H,s 1,15 ppm; 1H, massif large 2,6 ppm (10); 3H,m 4,8-6,2 ppm. Masse: 404, 332, 294, 237, 202, 167, 149, 108.

Le formiate 4c, dissous dans le minimum de THF et traité par l'acide formique à température ordinaire, est entièrement transformé après 5 h en un mélange qui après réduction d'une partie aliquote par le borohydrure de sodium fournit 15% de 8, 15% de 9 et 70% de 6a, identifiés par C.P.V. étalonnée à des échantillons authentiques. (Le rendement global est voisin de 100%). Par cristallisation dans le benzène on isole avec un Rdt de 60% (par rapport au triène 3) l'organomercurique 6b:  $C_{12}H_{18}O_2HgCl$ . F=128-133°; I.R. 1740  $cm^{-1}$ . R.M.N. 3H,s 0,97 ppm; 1H, massif large 2,7 ppm (10); 1H, massif large 5,1 ppm; 1H,d J=1Hz 8,1 ppm (13). Masse: 432, 370, 237, 202, 191, 169, 107. Là encore le signal du proton en  $\alpha$  du mercure situe celui-ci en position équatoriale.

La réduction par le borohydrure de sodium de ce composé fournit quantitativement le décahydro-1,2 $\beta$ ,3,4,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,8 $\alpha$ ,méthyl-8 $\alpha\beta$  naphthalénol-2, 6a, en tout point identique à un échantillon authentique et aux données de la littérature (15) F=57-58°. I.R. 3400, 1470, 1150, 1050, 990  $cm^{-1}$ . R.M.N. 3H,s 0,81 ppm et 1H,m 3,56 ppm.

L'alcool mercuré 4d traité dans les mêmes conditions conduit aux mêmes produits; après réduction par le borohydrure de sodium on obtient 7% de 8, 7% de

9 et 85% de 6a.

L'acétate mercurique dans l'acide formique est donc très efficace pour transformer le triène 3 en dérivés décaliniques à jonction trans. La fonction organo-mercurelle permettra d'autres transformations. Le processus se fait en deux étapes : la première sous l'influence du sel mercurique et la seconde sous l'influence du solvant acide. Cependant dans cette deuxième étape le mercure joue un rôle prépondérant pour déterminer la stéréochimie de la jonction des cycles. En effet la cyclisation acido-catalysée de substrats de type 4a ou 8 conduit à des systèmes décaliniques à jonction cis (16,17,18). Les raisons de cette différence sont à l'étude. On peut déjà remarquer (tableau 4ème ligne) qu'à basse température l'ionisation du site tertiaire conduisant à l'épimérisation de ce carbone se fait sans cyclisation.

#### REFERENCES

- 1 - a M. Julia et E. Colomer, Bull. Soc. Chim. Fr., 1796 (1973).  
b M. Julia, E. Colomer et S. Julia, Bull. Soc. Chim. Fr., 2397 (1966)
- 2 - M. Kurbanov, A.V. Semenovskiy, W.A. Smit, L.V. Shmelov et V.F. Kucherow, Tetrahedron Letters, 22, 2175 (1972).
- 3 - M. Julia et E. Colomer, Bull. Soc. Chim. Fr., 1148 (1972).
- 4 - J. Chatt, Chem. Rev., 7, 48 (1951).  
H.C. Brown et P.J. Geoghegan, J. Org. Chem., 37, 1938 (1972).
- 5 - E. Colomer, Thèse, Paris, (1970).
- 6 - G.M. Whitesides et J. San Philipppo, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 92, 6611 (1970) et références citées.
- 7 - B.J. Van Leuven et R.J. Ouellette, J. Amer. Chem. Soc., 90, 7056 (1968) et références citées.
- 8 - M. Julia et J.D. Fourneron, à paraître.
- 9 - K. Ichikawa, O. Itoh, T. Kawamura, M. Fujiwara et T. Ueno, J. Org. Chem., 31, 447 (1966).
- 10 - D.J. Pasto et J.A. Gontarz, J. Amer. Chem. Soc., 91, 719 (1969)
- 11 - J.M. Conia et F. Leyendecker, Bull. Soc. Chim. Fr., 830 (1967).
- 12 - G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovics et R. Terrel, J. Amer. Chem. Soc., 85, 207 (1963).
- 13 - Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, L.M. Jackman et S. Sternhell, Pergamon Press (1969).
- 14 - J. Ficini et A. Maujean, Bull. Soc. Chim. Fr., 219 (1971).
- 15 - J.A. Marshall et R.D. Carroll, J. Org. Chem., 30, 2748 (1965).
- 16 - W.C.F. Burnop et R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 720 (1940) et références citées  
W.S. Johnson et P.J. Neustaedler, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5348 (1965).
- 17 - G. Stork et A.W. Burgstahler, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5068 (1955)  
P.A. Stadler, A. Eschenmoser, H. Schutz et G. Stork, Helv. Chim. Acta, 40, 2191 (1957).
- 18 - W.S. Johnson, Acc. Chem. Res., 1, 1 (1968).