

ORIENTATION DES REACTIONS D'ALCOYLOXYMERCURATION-DEMERCURATION
SUR DES OLEFINES ENCOMBRES.

APPLICATION A LA SYNTHESE REGIOSELECTIVE ET STEREOSPECIFIQUE
D'ALCOOLS ET D'ETHERS EN SERIE GLUCIDIQUE.

S. CZERNECKI, C. GEORGOU LIS et C. PROVELENGHIU **

Laboratoire de Cinétique et Mécanismes de Réactions Organiques, CNRS ER 84 associée
à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 PARIS.

(Received in France 15 April 1975; received in UK for publication 19 June 1975)

La solvomercuration-démmercuration des oléfines offre une voie intéressante à bien des égards pour la synthèse d'alcools et d'éthers avec orientation spécifique de l'addition selon Markovnikov^{1,2} (fixation de Hg sur le carbone le moins substitué), l'hydroboration assurant par ailleurs la synthèse d'alcools par addition anti-Markovnikov³ *.

Cependant, on signale la formation d'une faible quantité de composé AM lors de l'hydroxymercuration du diméthyl-3,3butène-1² et la fixation préférentielle du nucléophile sur le carbone le plus dégagé pour les oléfines de type R-CH=CH-R'⁴ .

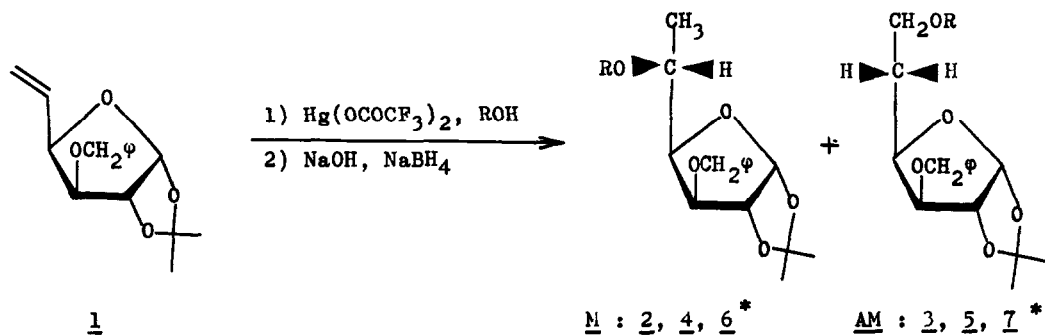
Un antagonisme apparaît donc entre les effets stériques lorsqu'ils existent, et les effets électroniques.

Nous avons essayé de mettre à profit la sensibilité de cette réaction de solvomercuration à l'encombrement en recherchant un substrat dont la double liaison présente une forte dissymétrie.

Cela est souvent le cas en série glucidique, aussi avons-nous choisi le 3-O-benzyl-5,6-dideoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-hex-5-ène-furanose 1 qui, en plus d'une notable différence d'encombrement entre les carbones 5 et 6, offre l'avantage de conduire après démercuration au 5-deoxyhexose (AM) ou aux diastéréoisomères 6 deoxy de configuration L-ido ou D-gluco (M).

* Les produits "Markovnikov" et "anti-Markovnikov" seront respectivement désignés par M et AM dans la suite du texte.

** Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'Etat de Mlle C. PROVELENGHIU



* 2, 3 : R = H 4, 5 : R = isoPr 6, 7 : R = tBu

Fig. I

Afin d'évaluer le rôle joué par l'encombrement du nucléophile dans l'orientation de l'addition, nous avons procédé sur le substrat 1 à des hydroxy (R=H) et alcoyloxy (R=isoPr,tBu) mercurations suivies de démercuration (Cf. Fig.1). Les résultats reproduits dans le Tableau II ont été obtenus par les techniques habituelles des solvomercurations² avec le trifluoracétate mercurique⁴.

Celui-ci est utilisé afin d'éviter une trop importante compétition entre l'anion du sel et le solvant⁵ dans l'addition nucléophile. Cependant son usage comporte certains inconvénients essentiellement dus à la difficulté de le rendre exempt d'eau.

Nous avons obtenu dans chaque cas un mélange de deux produits d'addition M et AM, séparés par chromatographie en couche mince (C.C.M.), auxquels nous avons respectivement attribué les structures 2 et 3 pour l'hydroxymercuration, 4 5 et 6 7 pour les isopropyl et tertibutyl oxymercuration par étude de leurs propriétés spectroscopiques ou par identification avec un produit connu (Cf. Tableau I).

Si l'on examine la composition des mélanges d'isomères (Tableau II), on constate que les proportions de composés M et AM passent du rapport 2 : 1 pour l'hydroxymercuration, au rapport 1 : 2 pour la tertibutyloxymercuration.

Cette spectaculaire augmentation de l'orientation anti-Markovnikov est la conséquence de la tendance accrue du nucléophile le plus volumineux tBuOH à se fixer sur le site le plus dégagé. Il devient donc possible d'influer par le choix du nucléophile sur l'orientation de l'addition.

En ce qui concerne la configuration des produits M, la rotation spécifique de 2 $[\alpha]_D^{20} = -68^\circ$, permet d'identifier ce produit au 3-O-benzyl-6-deoxy-1, 2-O-isopropylidène- α -D-glucofuranose déjà connu $[\alpha]_D^{20} = -67,5^\circ$ ^{6,7}, et par transformation de 2 en 4 et 6 nous avons établi leur configuration également α -D-gluco.

Tableau I

Propriétés spectroscopiques et physiques ^{a,b,c}.

formule brute ^a		Etat physique	$[\alpha]_D^{20}$ (c, CHCl ₃)	R.M.N. ^c	
				H ₅	H ₆ , (J _{5/6} =6Hz)
C ₁₆ H ₂₂ O ₅	<u>2</u>	Liq.	- 68° 6	m, 1H δ=4,4 ppm	d, 3H δ=1,2 ppm
	<u>3</u>	Aig. jaunes F=47-50°C	- 46° 6	m, 2H δ=1,85 ppm	t, 2H δ=3,7 ppm
C ₁₉ H ₂₈ O ₅	<u>4</u>	Liq.	- 40° 3,2	m, 1H δ=3,9 ppm	d, 3H δ=1,2 ppm
	<u>5</u>	Liq.	- 36° ^d 2,7	m, 2H δ=1,8 ppm	t, 2H δ=3,4 ppm
C ₂₀ H ₃₀ O ₅	<u>6</u>	Aig. jaunes F=63°C	- 43,2° 2,5	m, 1H δ=4 ppm	d, 3H δ=1,2 ppm
	<u>7</u>	Liq.	- 37,5° 3,3	m, 2H δ=1,85 ppm	dd, 2H δ=3,4 ppm

a : Pour tous les composés, les résultats analytiques correspondent à la formule brute, à $\pm 0,3\%$ au plus, valeurs confirmées par la spectrographie de masse.

b : Les spectres I.R. correspondent aux structures proposées.

c : Les spectres R.M.N. sont conformes aux structures proposées. Les composés M présentent un méthyle doublet en 6 (J_{5/6}=6 Hz). Pour les composés AM, le CH₂ en 6 est triplet dans le spectre de 3 et 5, et sous forme de deux doublets dans celui de 7 marquant le blocage de la conformation par tBu (J₁=J₂=6 Hz).

d : 5 est souillé de traces de 1.

Tableau II

ROH	Conditions	Composition du mélange d'isomères		R % ^a	Autres produits
		% M	% AM		
HOH	0,5 h 25°C	<u>2</u> : 68	<u>3</u> : 32	100	
isoPrOH	2 h 40°C	<u>4</u> : 65	<u>5</u> : 35	85	(1+alcools)15%
tBuOH	10 h 35°C	<u>6</u> : 33	<u>7</u> : 67	88	alcools 12%

a : ramené à Hg⁰

La formation de ces composés crée un centre d'asymétrie supplémentaire en C₅, ce qui devrait, du fait de la libre rotation de la liaison C₄/C₅, conduire à la formation des deux diastéréoisomères β-L-ido et α-D-gluco.

La séparation soignée des mélanges par C.C.M. permet d'isoler les seuls isomères gluco dont le pouvoir rotatoire correspond à une pureté optique de 100 %

La solvomercuration selon Markovnikov est donc dans ce cas stéréospécifique. Cela pourrait être dû au blocage du mercurinium intermédiaire, probablement par coordination entre l'atome de mercure et l'un ou l'autre des oxygènes proches*.

Ainsi, l'orientation des réactions d'alcoyloxymercuration-démércuration sur les oléfines encombrées permet de mettre en évidence les rôles concomitants du nucléophile, de l'atome de mercure et du substrat.

La régiosélectivité de l'addition peut être contrôlée par un choix judicieux du nucléophile, la stéréospécificité étant régie par l'environnement du site réactionnel.

L'extension de ce travail à d'autres nucléophiles et à d'autres substrats éthyléniques relevant du domaine des glucides est poursuivie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) E.F. KIEFER, W.L. WATERS, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4401 (1965)
- 2) H.C. BROWN, P.J. GEOGHEGAN, J. Org. Chem., 35, 1844 (1970)
- 3) G. ZWEIFEL, H.C. BROWN, Org. Reactions, 13, 4401 (1965)
- 4) H.C. BROWN, MIN-HON-REI, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5696 (1969)
- 5) H.C. BROWN, J.T. KUREK, Ibid., 91, 5647 (1969)
- 6) M.L. WOLFROM, S. HANESSIAN, J. Org. Chem., 27, 2107 (1962)
- 7) D.E. KIELY, H. WALLS Jr, R.L. BLACK, Carb. Res., 31, 387 (1973)

* Une discussion plus complète de cet aspect du mécanisme fera l'objet d'une autre publication.