

ACÉTOXYMERCURATION DES VINYLALLÈNES

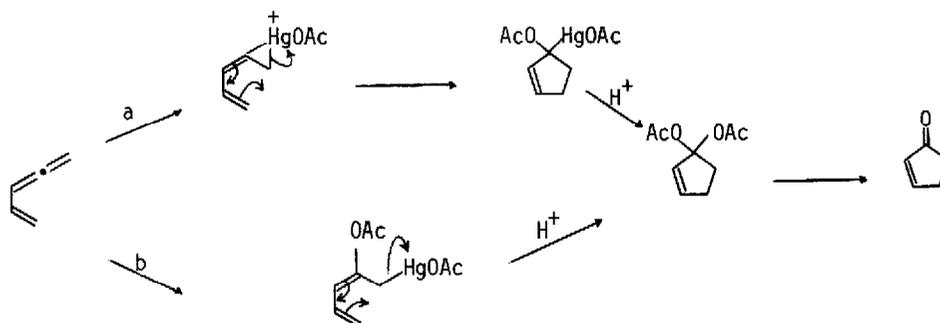
par FRANCOISE DELBECQ et JACQUES GORÉ

Laboratoire de Chimie Organique - ERA CNRS n° 611
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

(Received in France 15 July 1976; received in UK for publication 9 August 1976)

La réaction d'acétoxymercuration peut, pour certains éthyléniques, s'accompagner de cyclisation. C'est ainsi que les diènes-1,5 sont, dans des conditions opératoires définies, transformés en cyclohexanes fonctionnalisés (1) (2) et que des alcools ou amines ω -éthyléniques conduisent à des hétérocycles oxygénés ou azotés (3). L'obtention partielle de dihydrofurannes à partir d'alcools α -alléniques (4) constitue un autre exemple d'hétérocyclisation.

La recherche de réactions permettant d'effectuer dans de bonnes conditions la transformation triènes-1,2,4 \rightarrow cyclopenténones nous a conduits à étudier l'acétoxymercuration de ces hydrocarbures. On pouvait en effet escompter une cyclisation soit du mercurinium intermédiaire (voie a), soit d'un organomercurique acyclique lors du traitement par HClO_4 (voie b) analogue à celles observées par JULIA et coll. (1) (2).

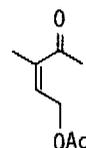
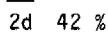
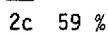
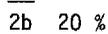
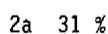
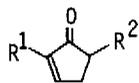
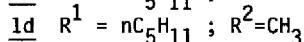
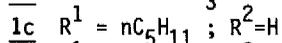
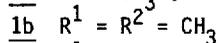
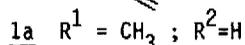
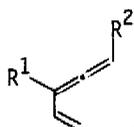


(les intermédiaires peuvent aussi être formés à partir de l'autre double liaison de l'enchaînement allénique).

Schéma 1

Les vinylallènes 1a-d (pour préparation, voir (5)) ont été traités par l'acétate mercurique dans des conditions voisines de celles utilisées par JULIA et coll. (1) pour divers diènes-1,5 : 1 (10^{-2} mole) en solution dans 30 ml de AcOH est agité 30 mn à 25° avec 10^{-2} mole de réactif. On ajoute alors 10^{-2} mole de ClO_4H et on poursuit l'agitation 30 mn. Dans chaque série, les traitements usuels suivis d'une chromatographie sur colonne d'alumine permettent d'isoler les cyclopenténones 2a-d avec les rendements indiqués ci-dessous.

Ces cétones 2 sont les produits largement majoritaires de la réaction. 2a est accompagné de 7 % du cétone ester 3a ; dans les autres séries, des traces d'autres cétones conjuguées (IR) ont été isolées mais en quantité trop faible pour être identifiées avec certitude. De même, dans chaque série, un précipité plus ou moins abondant est présent en fin de réaction : tous les essais pour purifier et identifier ses constituants se sont soldés par des échecs dus à leur instabilité.



Dans les séries c et d, les rendements en 2 ont pu être améliorés en modifiant les conditions de traitement par HClO₄ (addition de 50 μl d'acide puis chauffage 1 h à 80°). 2c est alors obtenu avec un rendement de 70 % alors que celui de 2d est porté à 50 %.

Cette réaction des vinylallènes constitue donc une voie d'accès aux cyclopenténones acceptable sur le plan synthétique si les hydrocarbures sont suffisamment stables. En effet, les rendements médiocres obtenus avec 1a et 1b sont probablement imputables à leur fragilité (5), 1c étant un vinylallène particulièrement stable (6).

Un point remarquable réside dans la facilité de décomposition de l'organomercurique intermédiaire qui se fait dans des conditions douces. Elle ne nécessite d'ailleurs pas la présence de HClO₄ : le chauffage 1 h à 80° du mélange réactionnel obtenu à partir de 1c permet d'obtenir 2c avec un rendement de 42 %.

Cette facilité de décomposition peut aussi bien être expliquée par les voies a ou b du schéma 1 qui font intervenir toutes deux un organomercurique allylique. Le choix entre ces deux voies aurait nécessité l'isolement de ce métallique. Ceci a été tenté en série c mais a abouti à un échec. Les spectres du produit isolé par chromatographie ne permettent pas d'identification (traité par HClO₄, il ne conduit d'ailleurs plus à 2c).

Des essais sur d'autres vinylallènes sont actuellement en cours dans le double but d'élucider le mécanisme de la réaction et d'obtenir des cyclopenténones à partir de squelettes pour lesquels l'époxydation selon GRIMALDI et BERTRAND (7) s'est révélée inopérante. (ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la D.G.R.S.T.).

Références

- 1 - a) M. JULIA et E. COLOMER-GASQUEZ, Bull. Soc. chim., 1972, 4148 et réf. citées
b) M. JULIA et J.D. FOURNERON, Bull. Soc. chim., 1975, 770 et réf. citées
- 2 - J.G. TRAYNHAM, G.R. FRANZEN, G.A. KNESEL et D.J. NORTHINGTON Jr., J. org. chem., 1967, 32, 3285.
- 3 - J.J. PERIE, J.P. LAVAL, J. ROUSSEL et A. LATTES, Tetrahedron, 1972, 28, 675 et réf. citées
- 4 - R. GELIN, S. GELIN et M. ALBRAND, Bull. Soc. chim., 1972, 1946
- 5 - J.P. DULCERE, M.L. ROUMESTANT et J. GORE, Bull. Soc. chim., 1974, 1119
- 6 - M.L. ROUMESTANT, M. MALACRIA, J. GORE, J. GRIMALDI et M. BERTRAND, Synthesis, sous presse
- 7 - J. GRIMALDI et M. BERTRAND, Bull. Soc. chim., 1971, 947.