

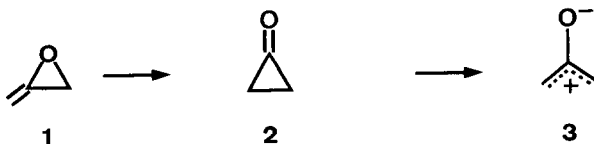
TRANSFERT STEREOSPECIFIQUE DE LA CHIRALITE AXIALE D'ALLENES FONCTIONNALISES  
PAR OXYDATION CYCLISANTE

Par M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Université d'AIX-MARSEILLE III -  
Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4

(Received in France 8 September 1977; received in UK for publication 18 October 1977)

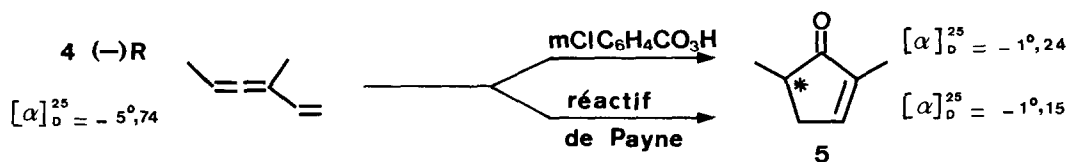
Les résultats déjà publiés concernant l'oxydation cyclisante, en présence de peracides, d'allènes fonctionnalisés tels que triènes-1,2,4 (1), triènes-1,2,5 (2) alcools  $\alpha$ -alléniques (3) ou  $\beta$ -alléniques (3,4) pouvaient s'interpréter sur la base d'une réaction intramoléculaire des isomères cyclopropanonique 2 ou oxyallyle 3 de l'oxyde d'allène 1 formé dans un premier temps, sur l'entité nucléophile présente dans le substrat.



Les données nouvelles que nous apportons ici montrent que cette hypothèse est inacceptable dans la plupart des cas. Il faut, au contraire, envisager que la réaction évolue par un processus concerté s'amorçant dès la formation de l'oxyde d'allène.

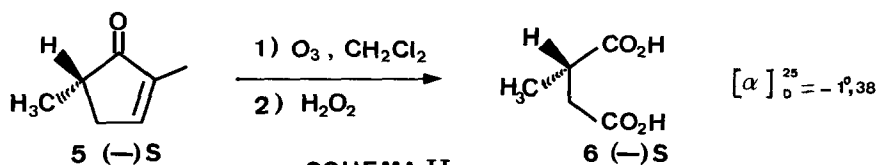
Ainsi, l'ène-allène conjugué 4 obtenu selon (5) sous forme racémique peut être partiellement dédoublé par hydroboration au moyen du diisopinocampénylborane préparé à partir du (-)  $\alpha$ -pinène et utilisé en défaut (6). L'échantillon obtenu est lévogyre et les règles de LOWE-BREWSTER (7) permettent d'assigner à l'énantiomère le plus abondant, la configuration R. Ce résultat est confirmé par l'étude de la courbe de dichroïsme circulaire (8) et par le fait que le borane issu du (-)  $\alpha$ -pinène conduit toujours à un échantillon enrichi en énantiomère R, qu'il s'agisse d'un allène acyclique ou du cyclonadiène racémique (14).

L'oxydation de cet échantillon soit par l'acide m.chloroperbenzoïque (9), soit par le réactif de PAYNE (10), conduit à une cyclopenténone conjuguée 5 lévogyre (Schéma I).



## SCHEMA I

La cétone 5 a été dégradée par ozonolyse oxydante (Schéma II) en acide  $\alpha$ -méthylsuccinique 6 lévogyre dont la configuration absolue est connue pour être S (11), ce qui permet d'attribuer la configuration S au carbone asymétrique de la cétone 5 créé lors de l'oxydation cyclisante.



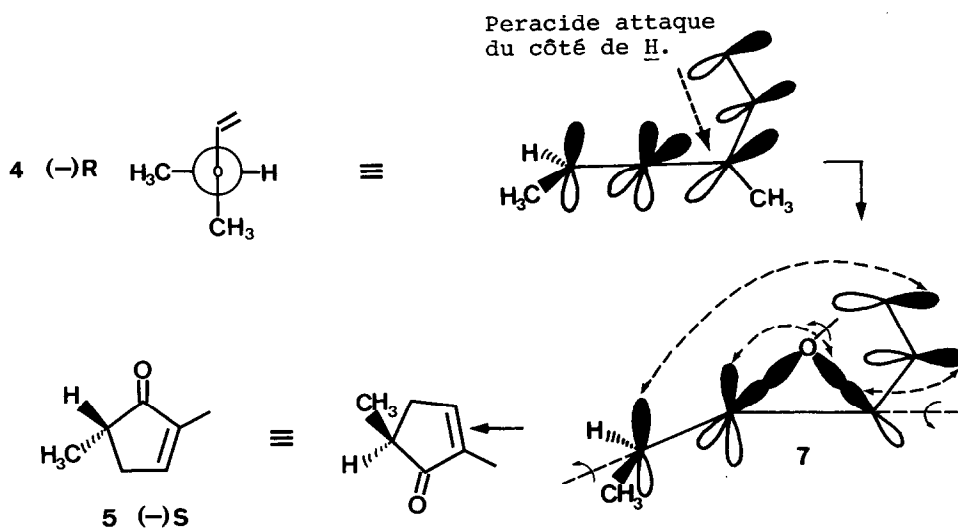
## SCHEMA II

Le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide (-) S  $\alpha$ -méthylsuccinique optiquement pur étant de l'ordre de  $[\alpha]_D^{20} = -9,2$  (11), la pureté optique de l'échantillon 6 obtenu peut être évaluée à 15%. La même estimation est valable pour la cyclopenténone 5 dont il est issu, les conditions utilisées ne provoquant pas de racémisation. La pureté optique des allènes chiraux partiellement dédoublés par la méthode de CASERIO (6) étant du même ordre de grandeur, on peut en conclure qu'il y a un transfert de chiralité à peu près quantitatif dans la cyclisation oxydante des ène-allènes chiraux tels que 4 en cyclopenténones conjuguées.

Le transfert de chiralité observé est difficilement compatible avec une évolution impliquant un intermédiaire dipolaire plan apparenté à 3 puisque la chiralité est perdue au niveau de cet intermédiaire. Pour en rendre compte, il est plus logique d'admettre que la réaction évolue intramoléculairement via un processus péricyclique thermique faisant intervenir 6 électrons, et dont l'état de transition serait aromatique au sens de HÜCKEL (zéro, ou un nombre pair de changements de phase). Un tel processus, autorisé par les règles de sélection (12) peut s'amorcer dès la formation de l'oxyde d'allène 7 issu de l'attaque stéréospécifique du peracide par la face la moins encombrée de l'entité allénique (13). L'ouverture de l'époxyde peut d'ailleurs être assistée par le donneur de protons présent dans le milieu : acide carboxylique dans le cas d'un peracide, méthanol dans la méthode de PAYNE.

Un schéma tel que le schéma III dans lequel est représenté, à titre d'exemple, un état de transition ne comportant aucun changement de phase [réaction concertée ( $\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \pi_s^2$ )] rend bien compte de la stéréochimie observée expérimentalement. Un processus ( $\pi_s^2 + \sigma_a^2 + \pi_a^2$ ) conduit d'ailleurs au même résultat.

## SCHEMA III



D'autres allènes chiraux comme l'ène-allène 8, les alcools alléniques 10 et 12, partiellement dédoublés par la méthode de CASERIO (6) puis oxydés par l'acide m.chloroperbenzoïque ou le réactif de PAYNE donnent également des produits optiquement actifs comme le montrent les données rassemblées dans le Tableau suivant :

<u>Substrat</u>	<u>Produit</u>	
8 (-) $[\alpha]_D^{25} = -0^{\circ},72$	9	a $[\alpha]_D^{25} = -0^{\circ},818$ b $[\alpha]_D^{25} = -0^{\circ},666$
10 (-) $[\alpha]_D^{25} = -0^{\circ},550$	11	a $[\alpha]_D^{25} = -5^{\circ},466$ b $[\alpha]_D^{25} = -5^{\circ},370$
12 (+) $[\alpha]_D^{25} = +2^{\circ},76$	13	a $[\alpha]_D^{25} = -1^{\circ},25$ b $[\alpha]_D^{25} = -1^{\circ},76$

a- Epoxydation par  $\text{mClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$   
 b- Epoxydation selon PAYNE ( $\text{H}_2\text{O}_2$  50%,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ )

Bien que les configurations absolues des produits 9, 11 et 13 ne soient pas connues au stade actuel des travaux, le transfert de chiralité qui accompagne l'oxydation cyclisante est de nouveau indiscutable, ce qui permet d'écarter ici encore l'intervention d'un intermédiaire dépourvu de chiralité tel qu'une espèce transitoire dipolaire apparentée à l'oxyallyle 3.

L'oxydation cyclisante des allènes chiraux fonctionnalisés qui viennent d'être évoqués constitue, en définitive, un nouveau type de réaction avec transfert de chiralité, résultat qui accroît sensiblement l'intérêt que peut présenter cette technique dans la synthèse des cyclopenténones, des bicyclo [3.1.0] hexanones-2, des oxa-3 cyclopentanones et des oxa-3 cyclohexanones.

Ce travail est effectué dans le cadre du contrat D.G.R.S.T. n° 7570132, avec l'aide financière de la D.G.R.S.T.

#### B I B L I O G R A P H I E

=====

- 1 - a) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, *Tetrahedron Letters*, 3269, (1969).  
b) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 957, (1971).
- 2 - a) J. GRIMALDI, M. MALACRIA et M. BERTRAND, *Tetrahedron Letters* 275, (1974).  
b) J. GRIMALDI, M. MALACRIA et M. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1725, (1975).
- 3 - M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL, J. GRIMALDI et P. SYLVESTRE-PANTHET, *Tetrahedron Letters*, 1507, (1976).
- 4 - M. BERTRAND, J.P. DULCERE, G. GIL, J. GRIMALDI et P. SYLVESTRE-PANTHET, *Tetrahedron Letters*, 3305, (1976).
- 5 - J.P. DULCERE, J. GORE, M.L. ROUMESTANT, *Bull. Soc. Chim.*, III9, (1974).
- 6 - W.L. WATERS, W.S. LINN et M.C. CASERIO, *J. amer. chem. Soc.*, 90, 6741, (1968).
- 7 - a) G. LOWE, *Chem. Comm.*, 411, (1965).  
b) J.H. BREWSTER, *Topics in Stereochemistry*, 2, 33, (1967).
- 8 - P. CRABBE, E. VELARDE, H.W. ANDERSON, S.D. CLARK, W.R. MOORE, A.F. DRAKE, et S.F. MASON, *Chem. Comm.*, 1261, (1971).
- 9 - A.I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 3e Edition, LONGMAN, LONDON, 893, (1956).
- 10 - G.B. PAYNE, *Tetrahedron*, 18, 763, (1962).
- 11 - K. SCHREIBER et H. RIPPERGER, *Ann.*, 655, 114, (1962).
- 12 - KEI WEI SHEN, *J. Chem. Ed.*, 50, 239, (1973).
- 13 - Une telle hypothèse est justifiée. En effet, des attaques stéréospécifiques analogues portant sur des allènes optiquement actifs ont été observées dans les cycloadditions thermiques ( $\Pi^2_s + \Pi^2_a$ ) entre allènes et cétènes (14) et dans des réactions chélétropiques ( $\Pi^2_s + \omega^2_a$ ) entre allènes et carbènes (15).
- 14 - M. BERTRAND, J.L. GRAS et J. GORE, *Tetrahedron*, 31, 857, (1975).
- 15 - W.R. MOORE, H.W. ANDERSON et T.M. OZRETICH, *J. amer. chem. Soc.*, 93, 4932, (1971).