

PHENYLSELENOLACTONISATION DES ACIDES HOMOGÉRANIQUE ET HOMOMÉRIQUE

Annick Rouessac et Francis Rouessac

Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, Université du Maine 72017 - LE MANS

Henri Zamarlik

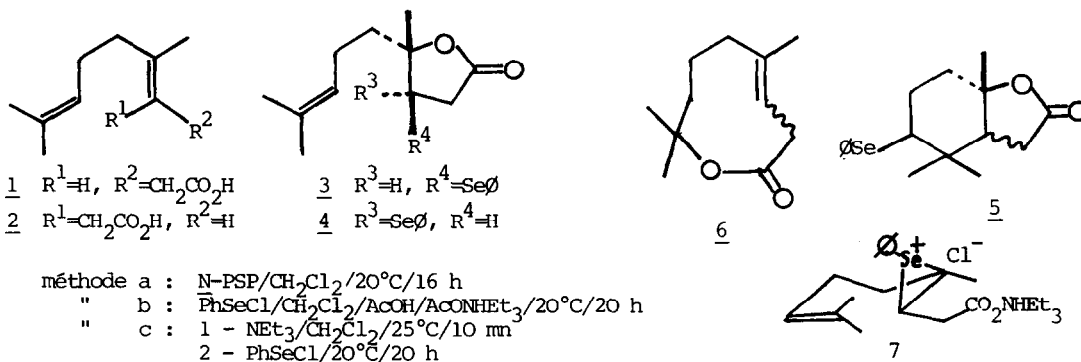
Laboratoire de Chimie Organique et Biologique, Faculté des Sciences, Université de Tours
 37200 - TOURS

Summary : The reaction of PhSeCl and N-PSP with homogeric acid (1) or homomeric acid (2) affords butanolides in a stereospecific way. Despite the large number of cyclic cases studied in the litterature such acyclic systems were remained largely unexplored. PhSe⁺ was unable to realize polycyclization.

La sélénolactonisation de nombreux acides monoinsaturés au moyen de réactifs séléniés électrophiles a été largement utilisée ces dernières années (1), divers travaux montrant que cette réaction correspond à une *anti*-addition sur la double liaison (2). En conjonction avec des projets de synthèse de terpénoïdes naturels polycycliques, nous avons entrepris l'étude de la sélénolactonisation de molécules possédant un enchaînement polyisoprénique de type naturel avec le chlorure de phénylsélényle ou le N-phénylsélénoptalimide (N-PSP), bien que l'utilisation de réactifs séléniés pour réaliser des polycyclisations à partir de diènes n'ait donné lieu qu'à peu de réussites (3).

Nous rapportons dans cette note, les conclusions de nos essais avec les acides homogérique 1 (4) et homomérique 2 (5) (acides E- et Z- diméthyl-4,8 nonadiène-3,7 oïques).

Lorsqu'on traite, à température ambiante, les acides 1 ou 2 avec un équivalent de N-PSP (méthode a) ou bien avec PhSeCl en présence de ACONHET₃ (méthode b) (6) ou bien les sels de triéthylammonium de 1 ou 2 avec PhSeCl (méthode c), on obtient les deux lactones monocycliques 3 ou 4, à l'exclusion des lactones bicycliques 5 résultant d'une polycyclisation de type électrophile ou des lactones à grand cycle 6. Les meilleurs résultats, obtenus avec CH₂Cl₂ comme solvant (7) vérifient le caractère stéréospécifique de la réaction de phényllactonisation en série *acyclique* pour laquelle il n'existait pas, à notre connaissance et contrairement à la sulfényllactonisation, d'exemples publiés (8).



L'apparente chimiosélectivité du réactif pour la double liaison médiane de 1 ou 2 résulte de la réversibilité de la première étape (2) alliée au déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation du butanolide.

La formation complète des lactones finales 3 ou 4 nécessite plusieurs heures à température ambiante, alors que le complexe d'addition (ion séléniuranium tel 7) est formé quasi-instantanément sur l'une ou l'autre des liaisons π du substrat, ce qu'atteste la décoloration de PhSeCl au fur et à mesure qu'il est ajouté. Une étude par RMN des intermédiaires éventuels n'a pu cependant mettre en évidence la présence de phénylséléniures β-chlorés (9).

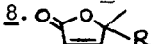
Il apparait enfin que le cation phénylsélényle s'avère une espèce dont l'électrophilie est inadaptée à la polycyclisation des polyènes, dans les conditions opératoires ci-dessus (10).

Bibliographie et notes

- (1) Cf. *inter alia* : a) D.L.J. Clive, *Tetrahedron*, 1978, 34, 1049 - b) K.C. Nicolaou, S.P. Seitz, W.J. Sipio et J.F. Blount, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3884 - c) K.C. Nicolaou, D.A. Claremon, W.E. Barnette et S.P. Seitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3704 - d) D.L.J. Clive, C.G. Russell, G. Chittattu et A. Sinyh, *Tetrahedron*, 1980, 36, 1399.
- (2) D.G. Garratt, M.D. Ryan et A. Kabo, *Can. J. Chem.*, 1980, 58, 2329.
- (3) D.L.J. Clive, G. Chittattu et C.K. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1978, 441. T. Kametani, K. Suzuki, H. Kurobe et H. Nemoto, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1979, p. 1128. W.P. Jackson, S.V. Ley et J.A. Morton, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1980, p. 1028. D.G. Garratt et A. Kabo, *Can. J. Chem.*, 1980, 58, 1030.
- (4) T.R. Hoyer et M.J. Kurth, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 3693.
- (5) 2 est obtenu par hydratation, à T.A. du nitrile néérique, préparé selon A. Mizumo et T. Shioiri, *Synthesis*, 1980, 1007. 2 est accompagné de quantités variables de 1, dont la séparation est réalisable par chromatographie sur silice des esters méthyliques (CH_2N_2).
- (6) La réaction de PhSeCl libère HCl qui s'additionne en partie sur 3 ou 4, conduisant en l'absence d'une base aux produits à Cl III^{re}.
- (7) L'emploi d'autres solvants (CH_3NO_2 , AcOEt) est possible, sans altérer la stéréospécificité de la réaction.
- (8) B.M. Trost, M. Ochiai et P.G. Mc Dougal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 7103. Le réexamen des exemples publiés à partir desquels cette stéréospécificité est déduite, démontre à l'évidence que la formation d'un isomère unique résulte plus des contraintes stériques propres aux structures alicycliques étudiées que du caractère stéréospécifique intrinsèque à la réaction.
- (9) D. Goldschmidt, D. Liotta, C. Lee et G. Zima, *Tetrahedron Letters*, 1979, 4801.
- (10) F. Rouessac et H. Zamarlik, *ce journal*, publication suivante.

Caractéristiques spectrales :

Les composés décrits sont des racémiques, un seul énantiomère étant représenté. La structure des composés nouveaux est conforme aux diverses analyses et mesures auxquelles ils ont été soumis. 3 et 4 ont également été transformés ($\text{NaIO}_4/\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}/25^\circ\text{C}/15\text{ mn}$) en le même buténolide 8.



- 1 RMN^{13}C (CDCl_3 , TMS) 16,38 (q), 17,65 (q), 23,42 (q), 26,45 (t), 33,55 (t), 39,58 (t), 114,97 (d), 123,93 (d), 131,65 (s), 139,66 (s), 179,29 (s).
ester méthylique RMN^1H (CDCl_3 , TMS) 1,60-1,69 (m, 2 CH_3) ; 1,70 (s, CH_3) ; 2,02-2,09 (m, 4H) ; 3,10 (d, J=7 Hz, CH_2) ; 3,22 (s, CH_3) ; 5,20 (m, 1H) ; 5,40 (t, J = 7 Hz).
- 2 RMN^{13}C (CDCl_3 , TMS) 16,38 (q), 17,65 (q), 23,41 (q), 26,27 (t), 33,55 (t), 39,56 (t), 115,63 (d), 123,89 (d), 132,08 (s), 139,72 (s), 179,10 (s).
ester méthylique RMN^1H (CDCl_3 , TMS) 1,57 (s, CH_3) ; 1,61 (s, CH_3) ; 1,64 (q, J=1,3 Hz, CH_3) ; 2,02-2,10 (m, 4H) ; 3,10 (dxq, J=7 et 1,3 Hz) ; 3,23 (s, CH_3) ; 5,20 (m, 1H) ; 5,40 (t, J=7 Hz).
- 3 S. masse $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ^{80}Se , $\text{M}^+=338,0788$ pour 338,0785 calc.
 RMN^1H (CDCl_3 , TMS) 1,47 (s, CH_3) ; 1,57 (ps, CH_3) ; 1,67 (ps, CH_3) ; 2,88 (AB de ABX
 $\nu_A = 2,78$, $\nu_B = 2,98$, $J_{AB} = 18\text{ Hz}$, $J_{AX} = 12\text{ Hz}$, $J_{BX} = 9\text{ Hz}$, 2H) ; 3,77 (X de ABX, dd,
 $J_{AX} = 12\text{ Hz}$ et $J_{BX} = 9\text{ Hz}$, 1H) ; 7,4-7,7 (m, 5H).
 $R_F = 0,41$ (éther) IR, (film) : $\nu_{\text{COO}} = 1780\text{ cm}^{-1}$, 1245 (F), 1060 (F), 950 (f) (bandes de 3 absentes dans 4).
- 4 S. masse $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ^{80}Se , $\text{M}^+=338,0788$ pour 338,0785 calc.
 RMN^1H (CDCl_3 , TMS) 1,45 (s, CH_3) ; 1,63 (ps, CH_3) ; 1,7 (ps, CH_3) ; 2,88 (AB de ABX
 $\nu_A = 2,77$, $\nu_B = 2,97$, $J_{AB} = 17\text{ Hz}$, $J_{AX} = 12\text{ Hz}$, $J_{BX} = 9\text{ Hz}$, 2H) ; 3,74 (X de ABX, dd, $J_{AX} = 12\text{ Hz}$
 $J_{BX} = 9\text{ Hz}$, 1H) ; 7,4-7,7 (m, 5H).
 $R_F = 0,33$ (éther/hexane 1 : 1).
IR (film) $\nu_{\text{COO}} = 1780\text{ cm}^{-1}$, 1225 (F), 1080 (F), 940 (F) (bandes de 4 absentes dans 3).
- 8 S. masse $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $\text{M}^+=180,1188$ pour 180,1150 calc.
 RMN^1H (CDCl_3 , TMS) 1,47 (s, CH_3) ; 1,59 (s, CH_3) ; 1,69 (s, CH_3) ; 1,75-2,15 (m, 4H) ; 5,20 (m, 1H) ; 6,10 (d, J=5 Hz, 1H) ; 7,63 (d, J=5 Hz, 1H).

(Received in France 26 April 1981)