

CYCLISATION DE COMPOSES ETHYLENIQUES PAR ASSISTANCE D'IONS SELENIRANIUMS

Francis ROUESSAC

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

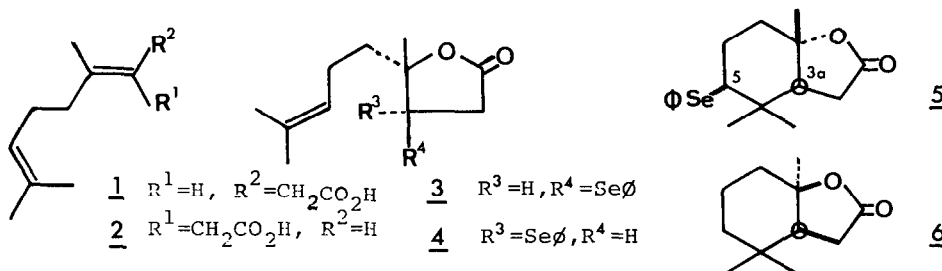
Henri ZAMARLIK,

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

Summary : Acid-catalyzed cyclization of ethylenic selenolactone 3 derived from homogèranic acid 1 affords one bicyclic lactone 5. This intramolecular rearrangement is induced by a seleniranium ion.

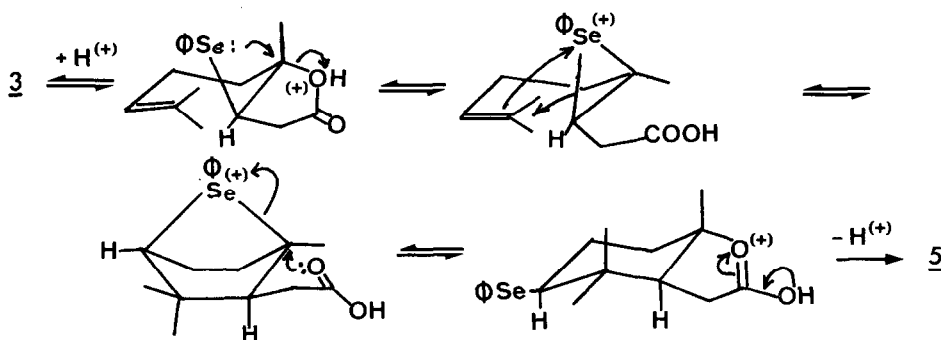
Dans une précédente communication (1), nous avons montré que les acides homogèranique 1 ou homonérique 2 conduisaient, par action de PhSeCl à des mélanges des seules lactones de monocyclisation 3 et 4, à condition de neutraliser HCl formé au cours de cette réaction. Si l'on ne prend pas cette précaution, toutes conditions inchangées par ailleurs, HCl s'additionne en partie sur la double liaison de 3 et de 4 et on note également la présence d'environ 5 % de lactone bicyclique 5. Nous avons alors supposé que 5, produit de bicyclisation de 1, dont l'unique obtention était initialement espérée par emploi des réactifs séléniés utilisés, provenait de la transformation de 3 en milieu acide.

En effet, au contact d'une solution diluée d'un acide fort, CH₃SO₃H ou H₂SO₄ 1 % (CH₂Cl₂ : éther - 95 : 5) 3 est quantitativement transformé en 5 (20°C, 15 mn). D'autres acides, tels TFA ou HCl, dont la nucléophilie de l'anion entre en compétition avec l'isomérisation recherchée donnent de moins bons rendements (addition sur la double liaison).



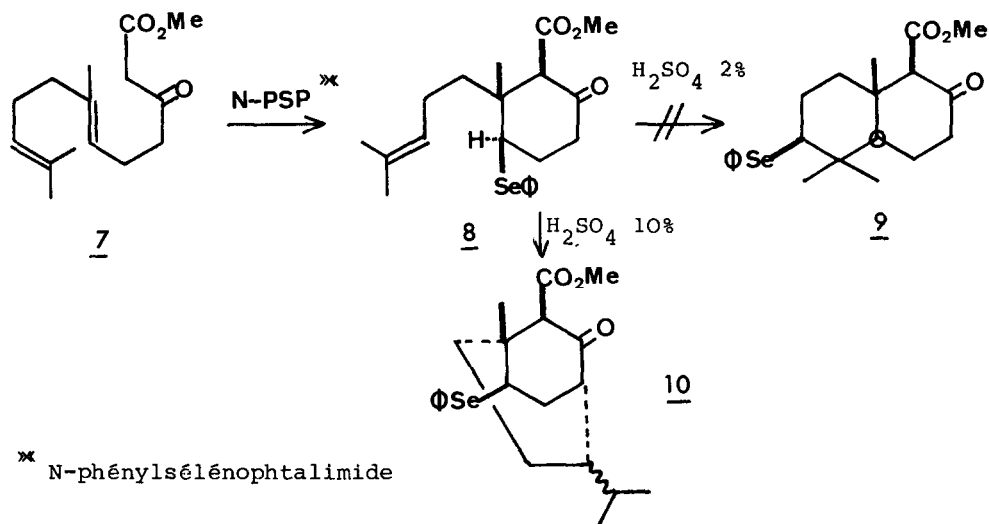
Cette transformation quantitative, au caractère totalement stéréospécifique, est indépendante de la concentration en substrat du milieu réactionnel. Elle se fait avec rétention de la configuration du carbone situé en β du carbonyle et apparaît stéréodépendante. L'isomère 4 ne donne pas en particulier la lactone à jonction cis, isomère de 5 ; il demeure inchangé par ce même traitement acide.

Ces constatations sont en faveur d'une isomérisation intramoléculaire permettant le glissement suprafacial du cation séléniranium. Ce mécanisme semble possible si l'on fait intervenir une orbitale d (vide) du sélénium, dont le niveau est abaissé, dans le cation, à celui d'une orbitale de valence (2).

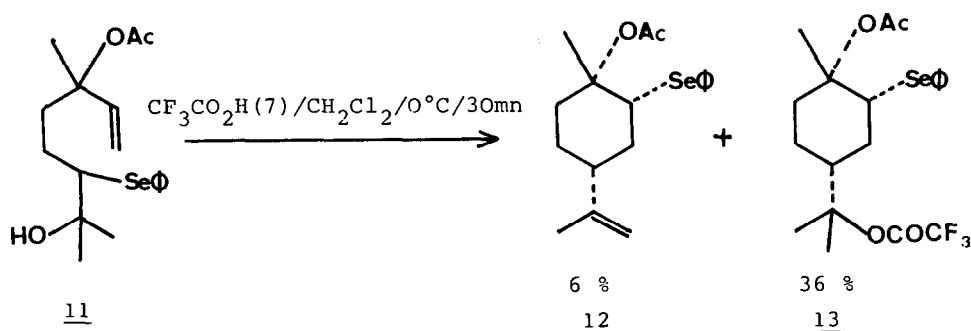


A l'appui de cette interprétation, on note l'absence d'épimères en 3a et 5 de 5 (preuves RMN) ainsi que de produits cyclopentaniques ou du butérolide correspondant à 3. Par ailleurs, la protonation de l'atome de sélénium exige un milieu acide plus concentré, ce que l'on observe en traitant 3, 4 ou 5 avec H_2SO_4 10 % (CH_2Cl_2 /éther : 8/2) traitement qui cette fois, conduit à $\emptyset Se-Se\emptyset$ et au cis-tétrahydroactinidiolide 6 (3).

L'assistance de la fonction lactone dans cette transformation qui conduit à une jonction trans de type naturel, est nécessaire. En effet, soumis à un traitement comparable (H_2SO_4 2 % & 1h - 20°C), le cétoester 8, obtenu à partir du géranylacétoacétate de méthyle 7 selon le procédé récemment décrit (4), ne s'isomérisse pas en dérivé décalinique 9 (5). Par contre, en milieu sulfurique 10 % (CH_2Cl_2/Et_2O), on assiste à une cyclisation électrophile différente, conduisant à 10.



L'isomérisation $\text{3} \rightarrow \text{5}$ présente une grande analogie avec la transformation suivante, tout récemment décrite par Kametani et Coll. (6), dans laquelle ces auteurs font intervenir un ion séléniranium intermédiaire pour expliquer la migration du radical phénylsélényle :



Par ailleurs, d'autres travaux récents en chimie du soufre (8, 9) montrent également que les ions thiiraniums sont impliqués dans la cycloisomérisation de certains composés éthyléniques.

En conclusion, l'originalité de ces premiers exemples d'isomérisation tient dans la migration de l'entité séléniée qui apparaît lorsque certaines conditions sont réunies comme un moyen de créer une nouvelle liaison C-C. En tenant compte des voies d'accès possibles pour faire naître l'ion séléniranium nécessaire à la transposition, cette transformation ne devrait pas manquer d'être utilisée en chimie des substances naturelles pour synthétiser des composés ... exempts de sélénium.

Bibliographie et Notes

- (1) A. Rouessac, F. Rouessac et H. Zamarlik, Tetrahedron Letters, 1981, Communication précédente.
- (2) Le schéma présenté suggère plutôt l'évolution stéréospécifique 3 → 5 qu'une suite de stades, d'autres intermédiaires pouvant être dessinés. L'un des auteurs (F.R.) remercie le Professeur Nguyen Trong Anh pour d'intéressants commentaires sur ce sujet.
- (3) Le cis THA 6 thermodynamiquement plus stable que l'isomère trans est le produit normalement isolé par transformation de 1 dans ces conditions.
- (4) W.P. Kackson, S.V. Ley et J.A. Morton, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1980, p. 1028.
- (5) Dans la réaction 7 → 8 (Rdt 70 %), il se forme conjointement trois autres produits non identifiés dont aucun ne correspond à 9.
- (6) T. Kametani, H. Kurobe et H. Nemoto, J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 756.
- (7) L'utilisation de TFA, agent électrophile, laisse planer un certain doute quant à l'origine de 13, tel qu'il apparaît dans le mécanisme proposé par ces auteurs, ce composé pouvant être simplement issu de 12.
- (8) W.A.J. Loos, A.J.W. Van den Berg, H.M. Van Iersel, J.W. de Haan et H.M. Buck, Recueil, J. Roy. Neth. Chem. Soc., 1980, 99, 53.
- (9) I. Fleming, I. Patersen et A. Pearce, J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 256.

Caractéristiques de 5, composé racémique, un seul énantiomère représenté.

F = 141°C (éther/hexane) - CCM silice Merck, réf. 5748 : $R_F = 0,5$
(éther)

Spectre IR (KBr) : ν_{COO} : 1775 cm^{-1} , autres bandes intenses à 1575, 1475, 1185, 917, 730 et 690 cm^{-1} .

R M N ^1H : 1,00 (s, CH_3) ; 1,23 (s, CH_3) ; 1,36 (s, CH_3) ; 1,5 - 2,6 (m, CDCl_3 , δ 3 CH_2 et $\text{CH}\alpha$) ; 3,03 (dd, J = 12 et 4,5 Hz, CHSe) ; 7,40 (m, TMS) 3H - m et p) ; 7,70 (m, 2H - o).

Spectre de masse : m/e 338,0788 (M^+ calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ^{80}Se : 338,0785)
338 (32) ; 180 (68) ; 135 (44) ; 121 (100) ; 95 (56) ;
69 (39) ; 43 (69) ; 41 (31).

(Received in France 26 April 1981)