

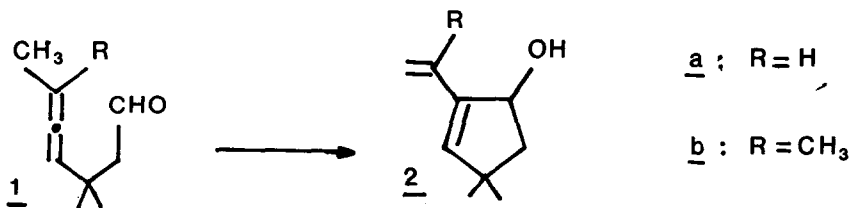
TRANSFERT DE CHIRALITE PAR HETERO-ENE SYNTHÈSE INTRAMOLECULAIRE

M. BERTRAND, M.L. ROUMESTANT, P. SYLVESTRE-PANTHET

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences et Techniques -  
 Rue Henri Poincaré - F. 13397 MARSEILLE CEDEX 13.

*SUMMARY* : The first example of transfer of axial chirality into central chirality during a reaction of hetero-ene synthesis performed with optically active  $\gamma$ -allenic aldehyde is reported.

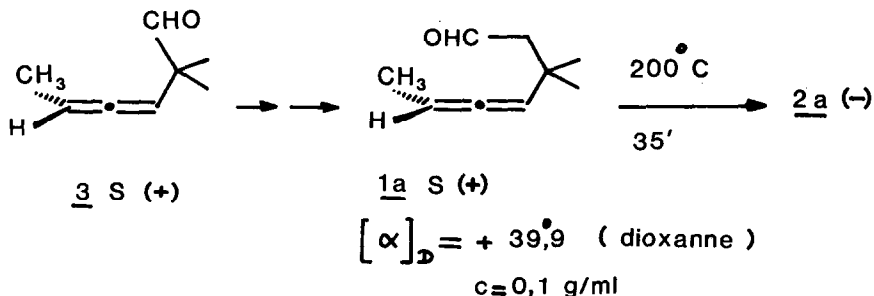
Nous avons publié récemment les premiers résultats relatifs à l'obtention de cyclopenténols 2 à partir d'aldéhydes  $\gamma$ -alléniques 1 par hétéro-ène synthèse intramoléculaire (1).



Afin de vérifier le caractère concerté de cette cyclisation et de voir si elle s'accompagne d'un transfert de chiralité axiale en chiralité sphérique, nous avons synthétisé puis cyclisé thermiquement l'aldéhyde  $\gamma$ -allénique 1a optiquement actif. A cet effet le butyne-1 ol-3 a été dédoublé en ses deux énantiomères à l'aide du sel S(-) de méthylbenzylammonium de l'hémiphthalate (2). L'antipode S(-) de l'alcool, isolé après les traitements convenables, peut être transformé en aldéhyde  $\beta$ -allénique 3 S(+) selon la méthode de JONES (3).

3S(+) est ensuite homologué par une séquence déjà décrite (1) en 1a S(+) et la cyclisation en cyclopenténol 2a est réalisée par chauffage en phase vapeur dans un tube scellé sous vide.

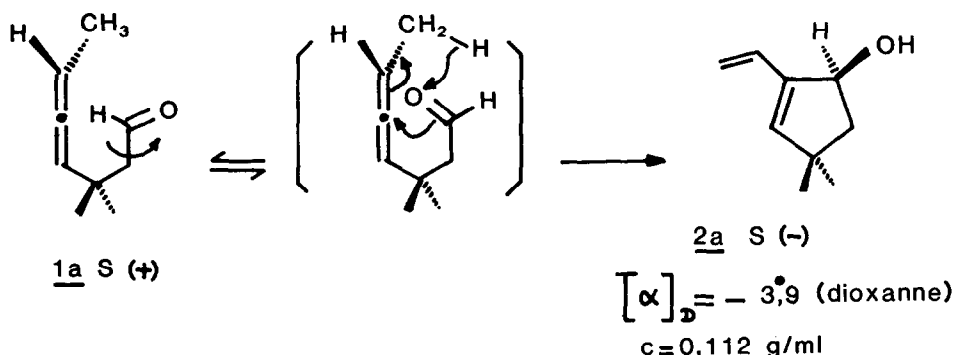
Les meilleurs résultats correspondent au chauffage de l'échantillon à 200° pendant 35 minutes. La conversion est alors totale, le pouvoir rotatoire atteint sa valeur maximum (rendement en produit pur : 70 %).



La méthode de HOREAU (4) permet d'établir que le cyclopenténol 2a (-) ainsi obtenu a la configuration S.

L'obtention privilégiée de l'énantiomère 2a S(-) dans la thermocyclisation de 1a S(+) par hétéro-ène synthèse intramoléculaire indique clairement que la réaction évolue de préférence par un état de transition de type endo.

Ce résultat est tout à fait en accord avec ce que l'on sait de la stéréochimie des réactions de ène-synthèse (5).



Après conversion de l'alcool 2a en ester à l'aide de chlorure de (-) camphanoyle, on peut déduire de l'examen du spectre de R.M.N. à 250 MHz, en solution dans  $C_6D_6$ , que l'échantillon a une pureté optique de 36 %. La pureté optique de l'aldéhyde 1a S(+) mis en jeu est certainement beaucoup plus élevée (environ 95 %) eu égard au pouvoir rotatoire spécifique du butyne-1 ol-3 utilisé.

On peut conclure que la cyclisation thermique de l'aldéhyde  $\gamma$ -allénique 1a S(+) ne s'effectue qu'avec transfert partiel de chiralité, résultat qui découle de la compétition de l'hétéro-ène synthèse "endo" et de l'hétéro-ène synthèse "exo". Le taux de racémisation devrait être diminué, si la température de réaction pouvait être abaissée suffisamment grâce à l'utilisation de la catalyse par acide de LEWIS ; des recherches dans ce sens sont en cours.

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

- 1 - M. BERTRAND, M.L. ROUMESTANT, P. SYLVESTRE-PANIHET, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 530, (1979).
- 2 - R. WEIDMANN, A. SCHOOFs et A. HOREAU, Bull. Soc. Chim. France, 645, (1976).
- 3 - E.R.H. JONES, J.D. LODEN et M.C. WHITING, Proc. Chem. Soc., 180, (1960).
- 4 - J.C. FIAUD, A. HOREAU, H.B. KAGAN, Stereochemistry. Fundamentals and methods. Determination of configuration by chemical methods, Vol. 3, p. 53, G. Thieme Publishers Stuttgart, (1977).
- 5 - W. OPPOLZER et V. SNIIECKUS, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 476, (1978) et références citées.

(Received in France 24 June 1981)