

HETEROCYCLISATION DE DIOLS $\beta\gamma'$ -ALLENIQUES.

Jean-Jacques CHILOT, Alain DOUTHEAU et Jacques GORE.

Laboratoire de Chimie Organique I, ERA 611 du CNRS, Université Claude Bernard Lyon I, E.S.C.I.L., 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

Abstract : The silver nitrate assisted cyclization of the entitled diols 3 leads, depending on the substitution of the allenic linkage, specifically to dihydropyranes 4, when R is alkyl or to an equimolecular mixture of 4 and its tetrahydrofuranyl isomer 5 when R is hydrogen.

La cyclisation d'alcools alléniques sous l'action d'agents électrophiles divers constitue une voie d'accès intéressante à des hétérocycles oxygénés (1). C'est ainsi, en particulier que, par action des sels d'argent, les alcools β -alléniques sont transformés en dihydropyranes 1 (2) alors que les alcools γ -alléniques conduisent à des α -alcényl-2 tétrahydrofurannes 2 (1) (schéma 1).

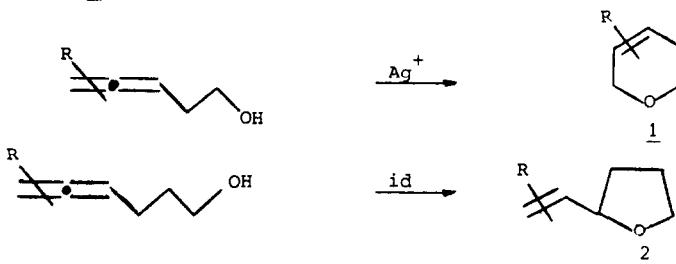


Schéma 1

Il nous est apparu que l'étude du comportement des diols $\beta\gamma'$ -alléniques 3 dans les mêmes conditions pouvait nous permettre de comparer la facilité relative des deux processus de cyclisation tout en offrant une possibilité d'accès à des composés hétérocycliques fonctionnalisés 4 ou 5 (schéma 2).

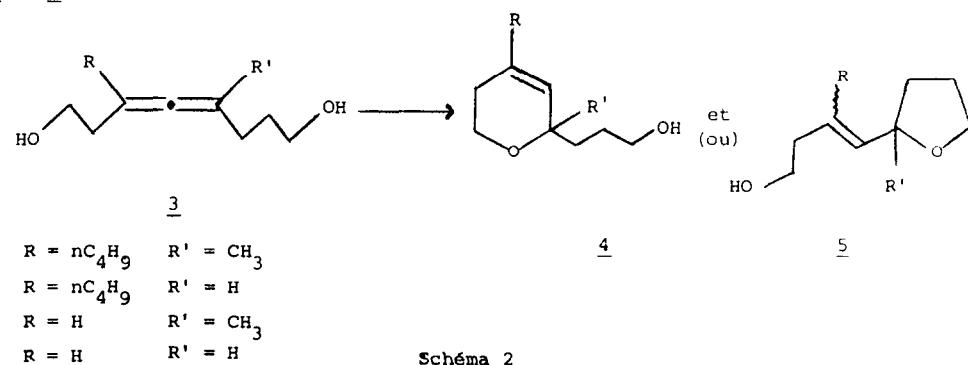
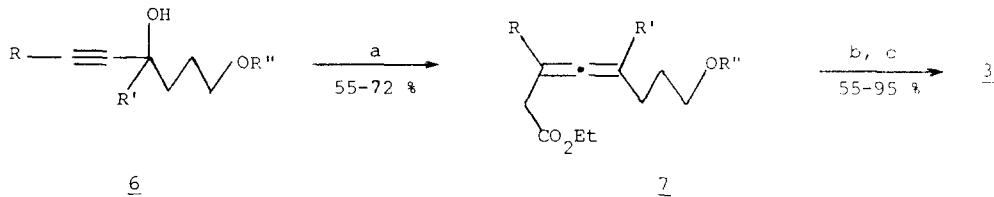


Schéma 2

Les quatre alcools 3a-d représentant les diverses possibilités de substitution de l'enchaînement allénique ont été obtenus à partir des alcools acétyléniques 6 (3) par transposition de Claisen-Johnson (4) suivie d'une réduction de la fonction ester du composé 7 intermédiaire, puis d'une déprotection de la fonction alcool γ -allénique (schéma 3).



a : $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3^+$, H^{135° ; b : LiAlH_4 ; c : EtOH, H^+
 R'' = tétrahydropyrannyle ou tétrahydrofurannyle.

Schéma 3

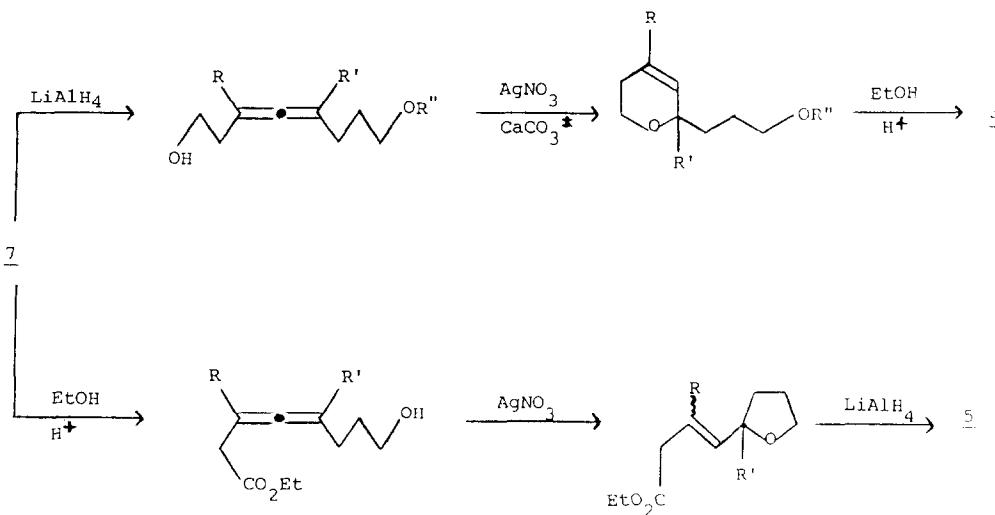
Ces alcools ont été soumis à l'action du nitrate d'argent dans le mélange eau-acétone (1/2). Les résultats consignés dans le tableau montrent que la cyclisation s'effectue avec de bons rendements dans des conditions relativement douces, la nature des produits obtenus étant fonction de la substitution de l'enchaînement allénique du diol de départ. C'est ainsi que 3a et 3b sont transformés exclusivement en dihydropyrannes 4 alors que 3c et 3d conduisent à un mélange environ équimoléculaire des hétérocycles 4 et 5. Sur le plan de la synthèse, ces deux types de composés peuvent être d'ailleurs spécifiquement obtenus à partir des esters alléniques 7, intermédiaires de la préparation des diols 3 (schéma 4).

La nature du produit de cyclisation des diols 3 apparaît donc fortement influencée par la substitution de l'enchaînement allénique et en particulier par la nature (H ou alkyle) du groupement R. Cette influence doit s'exercer sur le processus même de la cyclisation. En effet, l'analyse en cours de réaction montre la formation simultanée de 4d et 5d en pourcentages constants, que ne modifie pas un doublement des temps indiqués dans le tableau. Par ailleurs, le traitement séparé de 4d et 5d dans diverses conditions acides (BF_3 , Et_2O ; APTS, CH_2Cl_2 ; NO_3H , eau-acétone) n'a pas permis de mettre en évidence une interconversion de ces deux composés. Enfin, dans l'hypothèse où une équilibration s'effectuerait au niveau des organo-argentiques intermédiaires (schéma 5), le diol 3d a été traité dans les mêmes conditions en ajoutant au milieu deux équivalents molaires d'acide nitrique sans que le rapport 4d/5d en soit modifié.

Alcools <u>3</u>	Conditions de cyclisation eq.mol.	t°	temps	Produit <u>*</u>	Rdt.
<u>3a</u>	3	60°	3h	<u>4a</u>	72 %
<u>3b</u>	3	60°	1h30	<u>4b</u>	70 %
<u>3c</u>	1	60°	2h	<u>4c</u> (45 %) <u>**</u>	
	1	20°	16h	<u>5c</u> (55 %)	75 %
<u>3d</u>	1	60°	3h	<u>4d</u> (50 %) <u>**</u>	
	1	20°	21h	<u>5d</u> (50 %)	60 %

- * Les produits de la réaction ont été isolés purs par flash-chromatographie (5). L'ensemble de leurs spectres vérifient les structures postulées.
- ** La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire montre la présence des isomères E et Z en proportions voisines de 95/5.

Tableau



rendements : 7b → 5b : 55 % ; 7c → 4c : 70 % ; 7c → 5c : 60 % ; 7d → 4d : 40 % ;
7d → 5d : 55 %.

- * la présence de CO_3Ca est indispensable pour éviter la déprotection de la fonction alcool.

Schéma 4

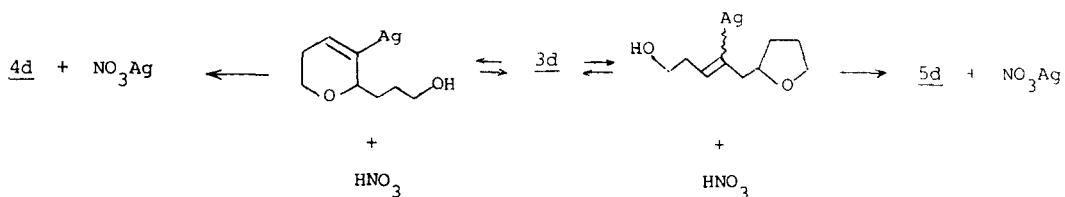


Schéma 5

Nous tentons actuellement de réaliser la cyclisation des diols 3 à l'aide d'autres électrophiles afin de mieux appréhender les facteurs qui jouent sur la compétition des deux réactions. Cette étude pourra éventuellement permettre de comparer les processus de cyclisation 6-endo-trig et 5-exo-trig qui sont tous les deux autorisés selon BALDWIN (6), mais dont la facilité relative n'a pas été déterminée à notre connaissance (7).

REFERENCES

- 1) P.AUDIN, A.DOUTHEAU, L.RUEST et J.GORE, Bull.Soc.chim. 1981, 313 et réf. citées.
- 2) L.J.OLSSON et A.CLAESSON, Synthesis, 1979, 743.
- 3) Pour la méthode de synthèse des alcools 6 à partir de la γ -butyrolactone ou du dihydro-2,3 furanne, voir P.AUDIN, A.DOUTHEAU et J.GORE, soumis à Tetrahedron Letters.
- 4) J.K.CRANDALL et G.L.TINDELL, Chem.Comm. 1970, 1411.
- 5) W.C.STILL, M.KAHN et A.MITRA, J.Org.Chem., 1978, 43, 2923.
- 6) a. J.E.BALDWIN, Chem.Comm., 1976, 734.
b. J.E.BALDWIN, J.CUTTING, W.DUPONT, L.KRUSE, L.SILBERMAN et R.C.THOMAS, Chem.Comm., 1976, 736.
- 7) La facilité comparée des processus 6-exo-trig et 6-endo-trig a été étudiée dans le cas d'esters α -éthyléniques ω -hydroxylés : J.E.BALDWIN et R.A.REISS, Chem.Comm., 1977, 77.

(Received in France 15 July 1982)