

OUVERTURE REGIOSELECTIVE D'ALCOOLS TETRAHYDROFURANNIQUES PAR $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$
 SYNTHÈSE DE L'exo-ET DE L'endo-BREVICOMINE

Maria JATCZAK*, Roger AMOUROUX** et Maurice CHASTRETTE**

* Institut de Chimie, Université de LODZ, 90136 LODZ Pologne

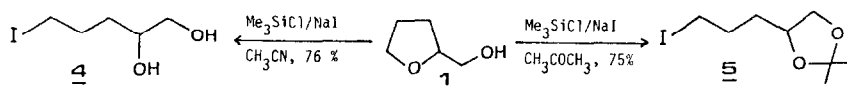
** Laboratoire de Chimie Organique Physique, UA 463, Université Claude Bernard
 LYON I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 VILLEURBANNE Cedex France

Abstract : $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$ in acetone opens regioselectively tetrahydrofurfuryl alcohols and hydroxy-3 tetrahydrofuran to give the corresponding iodoacetones in good yields. An application to the synthesis of the exo-and endo-brevicomins is described.

La réactivité de l'iodure de triméthylsilyle (Me_3SiI) et de son équivalent $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}/\text{CH}_3\text{CN}$ a été largement exploitée dans plusieurs transformations en synthèse organique¹. L'une d'elles est le clivage des éthers utilisé en particulier pour la déprotection des alcools et des phénols². Appliquée au tétrahydrofuranne cette réaction fournit quantitativement l'éther silylé de l'iodo-4 butanol-1^{2b,3}. Nous avons envisagé de l'étendre aux cycles tétrahydrofurannes fonctionnalisés pour lesquels se pose un problème de régiosélectivité et de chimiosélectivité. Nous décrivons ici les résultats obtenus dans le cas de l'alcool tétrahydrofurfurylique 1, de l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne 2, et de l'alcool α -éthyltétrahydrofurfurylique 3.

Lorsque ces alcools sont traités par $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$ (1,1 équivalent, 20°C, 2-4 h) dans CH_3CN , on obtient après hydrolyse les iododiols correspondants. Bien que le réactif soit capable aussi de transformer les alcools en iodures⁴, la seule réaction observée est l'ouverture du cycle. A cause de la grande instabilité des iododiols obtenus, rendant difficile l'étude de la régiosélectivité de la réaction, nous avons cherché à les piéger in situ sous forme d'acétonides. Dans ce but, nous avons effectué la réaction dans un mélange acétone-acétonitrile ou dans l'acétone pure. Les conditions nécessaires à la formation d'acétals étant réunies (milieu anhydre et acide) nous avons obtenu les iodoacétals attendus avec des bons rendements. A

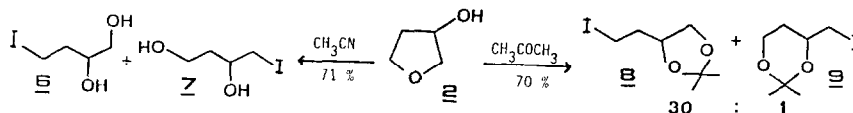
Schéma 1



notre connaissance, c'est la première fois que le réactif $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$ est utilisé dans un autre solvant que CH_3CN .

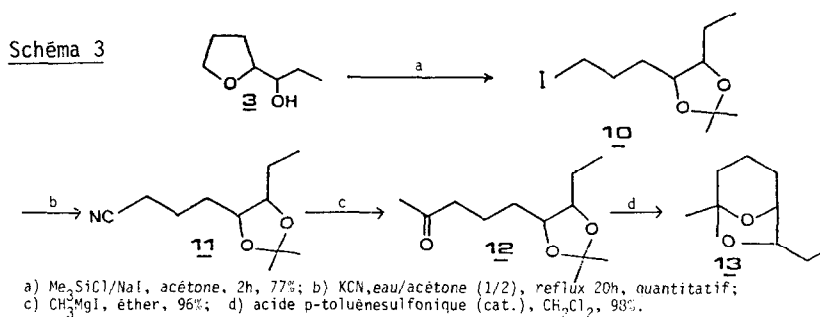
L'ouverture de l'alcool tétrahydrofurfurylique 1 dans CH_3CN fournit régiosélectivement l'iodo-4 pentanediol-1,2 4 (schéma 1). La coupure de la liaison C-O se fait donc au niveau du carbone le moins substitué selon un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$. Dans le mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ et dans CH_3COCH_3 , nous obtenons l'iodoacétal 5 avec des rendements de 73 et 75 %⁵. De même, l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne 2 conduit dans CH_3CN aux iododiols 6 et 7 (schéma 2) dans des proportions non déterminées. Si, en fin de réaction, on additionne de l'acétone au

Schéma 2



milieu réactionnel on isole les iodoacétals 8 et 9 dans le rapport 30/1 (rendement 68 %) ⁵. La même régiosélectivité est observée lorsque l'ouverture est effectuée dans le mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ou dans l'acétone (rendements 72 et 70 %).

Dans l'acétone, l'ouverture régiosélective de l'alcool α -éthyltétrahydrofurfurylique 3 (mélange érythro/thréo) fournit les iodoacétals isomères 10a et 10b que nous avons utilisés séparément pour la synthèse de l'exo-et de l'endo-brévicomine ⁶. Après séparation sur silice, 10a conduit à l'exo-brévicomine 13a et 10b à l'endo-brévicomine 13b via les nitriles 11a et 11b et les cétones 12a et 12b (schéma 3) ⁸. Ceci nous permet d'attribuer les structures thréo aux isomères 10a, 11a et 12a et érythro aux isomères 10b, 11b et 12b ⁷.



Références et notes.

- 1 - Revue : G.A. Olah et S.C. Narang, *Tetrahedron*, **38**, 2225, 1982.
- 2 - a) T.L. Ho and G.A. OLAH, *Synthesis*, 417, 1977. b) M.E. Jung et M.A. Lyster. *J. Org. Chem.*, **42**, 3761, 1977. c) G.A. Olah, S.C. Narang, B.G.B. Guptan and R. Malhorta, *Synthesis*, **61**, 1979. d) T. Morita, Y. Okamoto and H. Sakutai, *Tetrahedron Lett.*, **19**, 2523, 1978.
- 3 - M.G. Voronkov, V.F. Puzanova, S.F. Pavlov and E.I. Dubinskaya, *Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR, Ser. Khim.*, **448**, 1975.
- 4 - M.E. Jung and P.L. Ornstein, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 2659, 1977.
- 5 - Acétonide 5 : RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,15 (s, 3H), 1,33 (s, 3H), 1,47-2,27 (m, 4H), 3,17 (t, 2H), 3,53 (d, 1H), 3,76-4,33 (m, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 108,51 (s), 74,69 (d), 68,99 (t), 34,26 (t), 29,64 (t), 26,83 (q), 25,55 (q), 6,57 (t). Masse m/e (%) : 270 (M^+ , 0,9), 255 (100), 195 (20), 72 (26), 67 (28), 43 (96). Acétonide 8 : RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,32 (s, 3H), 1,36 (s, 3H), 1,83-2,25 (m, 2H), 3,22 (t, 2H), 3,43-3,77 (m, 1H), 3,83-4,28 (m, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 108,79 (s), 75,42 (d), 68,40 (t), 37,74 (t), 26,89 (q), 25,47 (q), 1,23 (t). Masse m/e (%) : 256 (M^+ 3,5), 241 (96), 181 (51), 72 (23), 43 (100).
- 6 - Pour une synthèse récente de ces deux phéromones voir : T. Cohen et M. Bhupathy, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4163, 1983 et les références citées pour les synthèses antérieures.
- 7 - 10a (thréo) : RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,98 (t, 3H), 1,33 (s, 6H), 1,43-2,23 (m, 6H), 3,2 (t, 2H), 3,66-3,76 (m, 2H). Masse m/e (%) : 283 (M-15, 100), 241 (14,5), 223 (10,5), 154 (8), 113 (8), 100 (14,5), 95 (44), 59 (35,5), 43 (69). 10b (érythro) : RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,95 (t, 3H), 1,26 (s, 3H), 1,35 (s, 3H), 1,38-2,18 (m, 6H), 3,08 (t, 2H), 3,86-4,16 (m, 2H). Masse m/e (%) : 283 (M-15, 100), 241 (31,5), 223 (7,5), 157 (10), 129 (15), 113 (13), 95 (35), 71 (13), 59 (35), 43 (83). 11a (thréo) : IR (film) ν cm^{-1} : 2240 (CN). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,96 (t, 3H), 1,33 (s, 6H), 1,32-2,05 (m, 6H), 2,41 (t, 2H), 3,53-3,8 (m, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 119,39 (s), 107,86 (s), 81,90 (d), 79,72 (d), 31,68 (t), 27,26 (q, 2C), 25,60 (t), 22,57 (t), 16,97 (t), 10,23 (q). Masse m/e (%) : 182 (M-15, 72), 122 (54), 120 (21,5), 96 (44,5), 81 (20), 59 (55,5), 43 (100). 11b (érythro) : IR (film) ν cm^{-1} : 2245 (CN). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,96 (t, 3H), 1,21 (s, 3H), 1,35 (s, 3H), 1,13-1,83 (m, 6H), 2,33 (t, 2H), 3,51-4,05 (m, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 119,39 (s), 107,37 (s), 79,22 (d), 76,92 (d), 28,67 (t), 28,53 (q), 25,84 (q), 22,70 (t), 22,57 (t), 16,97 (t), 10,71 (q). 12a (thréo) : IR (film) ν cm^{-1} : 1720. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,95 (t, 3H), 1,31 (s, 6H), 1,28-1,83 (m, 6H), 2,08 (s, 3H), 2,43 (t, 2H), 3,35-3,68 (m, 2H). Masse m/e (%) : 199 (M-15, 73), 139 (59), 98 (55), 81 (58), 59 (71), 43 (100). 12b (érythro) : IR (film) ν cm^{-1} : 1720. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,90 (t, 3H), 1,26 (s, 3H), 1,35 (s, 3H), 1,13-2,03 (m, 6H), 2,06 (s, 3H), 2,45 (t, 2H), 3,6-4,1 (m, 2H).
- 8 - Les brévicomines 13a et 13b ont des spectres IR, RMN ^1H , de masse identiques à ceux de la littérature : R.M. Silverstein, *J. Chem. Ed.*, **45**, 794, 1968.

(Received in France 13 February 1985)