

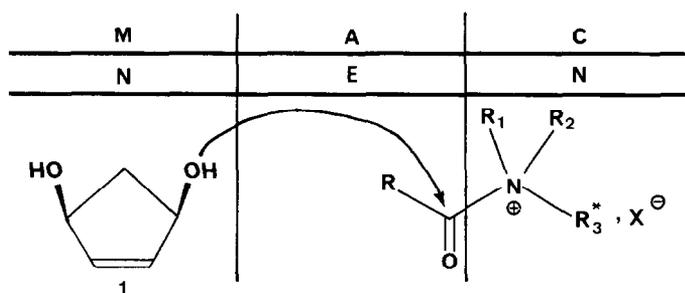
ACYLATION ÉNANTIOSÉLECTIVE D'UN DIOL MÉSO :
 LE CIS-CYCLOPENTÈNE-2 DIOL-1,4

Lucette DUHAMEL*, Thierry HERMAN

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen
 Unité Associée au C.N.R.S. n° 464 et I.R.C.O.F., 76130 Mont Saint Aignan, France.

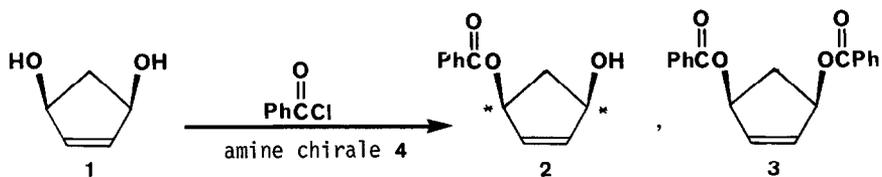
ABSTRACT : Optically active monobenzoate of cis-2-cyclopenten-1,4-diol is obtained by enantioselective acylation of the meso diol by benzoylchloride in the presence of tertiary chiral amines.

Nous avons proposé récemment une classification des réactions énantiosélectives reposant sur un mécanisme ionique apparent (1). Nous avons en particulier développé des réactions de type **PAC/NEN**, assez rarement rencontrées dans la bibliographie, où l'activité optique est créée au cours de la réaction entre un substrat Nucléophile Prochiral et une entité Electrophile Achirale associée à un Nucléofuge Chiral. Cette classification peut être généralisée en remplaçant dans le schéma proposé l'élément prochiral **P** par une structure méso **M**. Nous avons été ainsi incités, à partir des résultats obtenus dans le cadre des protonations et alkylations énantiosélectives **PAC/NEN** (1-3) à étendre notre étude aux acylations énantiosélectives d'un composé méso (4). Les essais que nous rapportons ici ont été inspirés par le schéma **MAC/NEN** (5). Nous avons choisi le cis-cyclopentène-2 diol-1,4 **1** dont les monoesters **2** sont des synthons importants pour la construction de produits naturels à squelette cyclopentanoïdique (6).

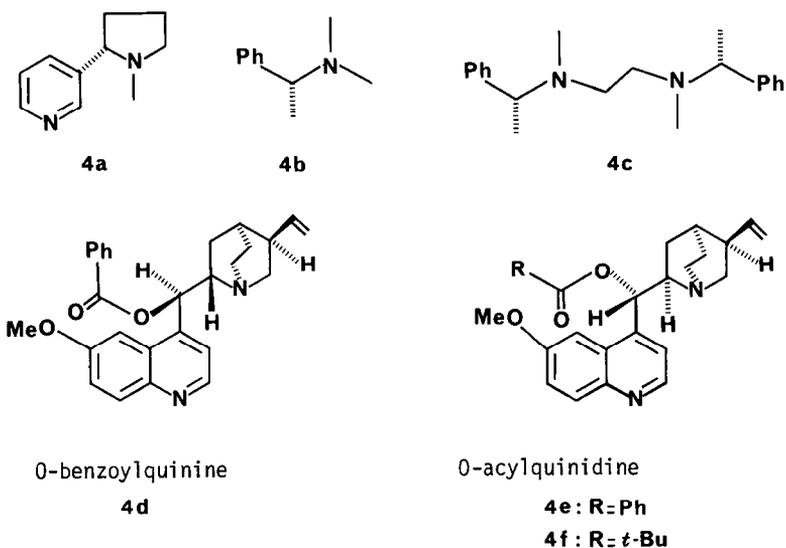


La transformation de composés méso en intermédiaires de synthèse optiquement actifs a été réalisée par des procédés enzymatiques dont certains sont actuellement très performants (7). Plusieurs méthodes chimiques diastéréosélectives (8) et quelques méthodes énantiosélectives (oxydation de diols (9), acylation d'alcoolates (10)) ont été également proposées.

L'acylation énantiosélective du diol **1** a été réalisée par action du chlorure de benzoyle dans l'éther ou le THF en présence d'une amine chirale **4** :



Les meilleurs excès énantiomériques (47 % et 40 %) ont été obtenus dans l'éther, avec la *O*-benzoylquinidine **4e**, en utilisant deux équivalents de chlorure d'acide et d'amine (Tableau).



Nous avons constaté avec l'amine **4e** qu'une prolongation du temps de contact entraînait la formation du dibenzoate **3** et une diminution de l'excès énantiomérique du monoester **2**, ce résultat suggère que **3** se forme préférentiellement à partir de l'énantiomère prédominant de **2**.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il nous est difficile d'exclure d'autres schémas réactionnels tels que, par exemple, l'action du chlorure de benzoyle sur un agrégat chiral résultant de l'établissement de liaisons hydrogènes entre les fonctions amines et les hydroxyles du diol, ou encore la réaction entre le chlorure d'acylammonium et l'agrégat chiral.

Nous poursuivons nos travaux afin d'améliorer et de généraliser les résultats.

TABLEAU : FORMATION DU MONOBENZOATE 2 PAR ACYLATION ENANTIOSELECTIVE DU DIOL 1 (11)

Amine	Solvant	f mol/l	1 /4/PhCOCl	T (°C)	Durée (j.)	^a e.e. %	Rdt%	Conf.
4a	THF	0,167	1/1/ 1	- 75	4	4,5	50	1S,4R
	Et ₂ O	0,042	"	"	"	8,5	10	"
4b	Et ₂ O	0,100	"	+ 20	5	7,1	40	1R,4S
	"	0,067	"	- 45	6	18	9	"
4c	"	0,125	"	0	"	16,5	26	"
	"	"	1/2/ 2	0	"	16 ^b	46	"
	"	0,067	"	- 20	"	23	38	"
4d	"	0,167	1/1/ 1	0	4	17	14	"
	"	"	"	- 20	"	25	7	"
4e	"	0,125	"	0	5	16,5	20	1S,4R
	"	"	"	- 20	4	19 ^b	16	"
	"	"	1/2/ 2	"	"	40 ^b	10	"
	"	"	"	"	8	24	20 ^c	"
	"	"	"	- 37	4	47	8	"
	THF	"	"	- 20	"	32	10	"
4f	Et ₂ O	0,066	"	"	6	20	13	"

a : déterminés par polarimétrie (2, 1R,4S $[\alpha]_D^{20} = + 133^\circ$, c = 1,7, CHCl₃) (8c).

b : e.e. déterminé également par HPLC du méthoxytrifluorométhyl phénylacétate de 2 (12).

c : formation de 30 % de dibenzoate 3.

Références et notes

- 1) (a) P. Duhamel, J. Jamal Eddine et J.Y. Valnot, *Tetrahedron Letters* 1984, 25, 2355.
(b) L. Duhamel, P. Duhamel, J.C. Launay et J.C. Plaquevent, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1984, II-421.
- 2) (a) L. Duhamel et J.C. Plaquevent, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1982, II-69 et II-75.
(b) L. Duhamel et J.C. Launay, *Tetrahedron Letters* 1983, 24, 4209.
- 3) P. Duhamel, J.Y. Valnot et J. Jamal Eddine, *Tetrahedron Letters* 1982, 23, 2863.
- 4) T. Herman, D.E.A., Rouen 1983.
- 5) Le groupe acyle prochiral sp^2 du sel d'acylammonium est assimilé à un groupe achiral puisque le centre prochiral n'est pas transformé en centre chiral dans le produit final.
- 6) (a) M. Harre, P. Raddatz, W. Walenta et E. Winterfeld, *Angew.Chem.Int.Ed.* 1982, 21, 490.
(b) R. Noyori et M. Susuki, *Angew.Chem.Int.Ed.* 1984, 23, 847.
- 7) Pour la transformation du diacétate de **1** en monoacétate, voir :
Y.F. Wang, C.S. Chen, G. Girdaukas et C.J. Sih, *J.Am.Chem.Soc.* 1984, 106, 3695.
K. Launen et M. Schneider, *Tetrahedron Letters* 1984, 25, 5875.
K. Launen, E. Reimerdes et M. Schneider, *Tetrahedron Letters* 1985, 26, 407.
S. Miura, S. Kurozumi, T. Toru, T. Tanaka et M. Kobayashi, *Tetrahedron* 1976, 32, 1893.
- 8) (a) S. Terashima et S.I. Yamada, *Tetrahedron Letters* 1977, 1001.
(b) S. Terashima, M. Nara et S. Yamada, *Tetrahedron Letters* 1978, 1487.
(c) M. Nara, S.T. Shima et S. Yamada, *Tetrahedron* 1980, 36, 3161.
(d) M. Nara, S. Terashima et S. Yamada, *Tetrahedron* 1980, 36, 3175.
(e) Y. Nagao, T. Ikeda, M. Yagi, E. Fujita et M. Shiro, *J.Am.Chem.Soc.* 1982, 104, 2079.
(f) Y. Nagao, T. Inoue, E. Fujita, S. Terada et M. Schiro, *J.Org.Chem.* 1983, 48, 132.
(g) Y. Nagao, T. Inoue, E. Fujita, S. Terada et M. Schiro, *Tetrahedron* 1984, 40, 1215.
(h) T. Mukaiyama, T. Tomioka et M. Shimizu, *Chem.Lett.* 1984, 49.
(i) T. Mukaiyama, Y. Tanabé et M. Shimizu, *Chem.Lett.* 1984, 401.
- 9) Y. Ishii, K. Osakada, T. Ikariya, M. Saburi et S. Yoshikawa, *Chem.Lett.* 1982, 1179.
- 10) J. Ichikawa, M. Asami et T. Mukaiyama, *Chem.Lett.* 1984, 941.
- 11) A 0,1 g (10^{-3} M) de diol **1** et 1 éq. d'amine **4** en solution dans 6 ml de solvant placés à la température indiquée dans le tableau, on ajoute, à la seringue, une solution de 10^{-3} M de chlorure de benzyle dans 2 ml de solvant. On suit l'avancement de la réaction par CCM (silice 60 F 254, 5 mm; éluant : Et₂O/éther de pétrole = 80/20; révélateur : vanilline). On maintient selon les conditions du tableau, filtre le précipité, traite la solution par 10 ml d'HCl 1,2 N et extrait à l'éther. La phase étherée est lavée par 15 ml d'une solution saturée en NaHCO₃, puis séchée sur MgSO₄. On chromatographie l'ester **2** sur 5 g de silice Merck 230-400 mesh ASTM. Sauf indication contraire pour les essais du tableau, nous n'avons pas observé la formation de dibenzoate **3**.
- 12) J.A. Dale et H.S. Mosher, *J.Am.Chem.Soc.* 1973, 95, 512.

(Received in France 29 March 1985)