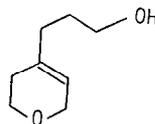
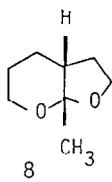
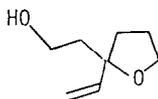
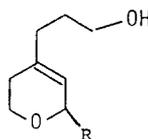
67

La CPV analytique sur colonne capillaire (FFAP, 25m, 80°) et la RMN du  $^{13}\text{C}$  montrent que 6 est un diastéréoisomère pur et la structure cis lui a été attribuée pour des raisons thermodynamiques d'une part, en raison de l'existence d'un effet NOE en RMN du  $^1\text{H}$  entre le groupe méthyle et l'hydrogène angulaire d'autre part (7).

La cyclisation du diol 4 par 0,25 équivalent molaire de chlorure mercurique dans le chlorure de méthylène (5 heures ; température ambiante) a conduit avec un rendement de 90 % à un mélange du cétal 8 et du tétrahydrofurane 9, 8 étant largement majoritaire (90 %). Le traitement du même diol 4 par le nitrate d'argent dans les conditions utilisées pour 3 nécessite 85 heures et produit le même cétal 8 (90 %) qu'accompagne le composé 10 (10 %) (Rendement global : 85 %) (6).

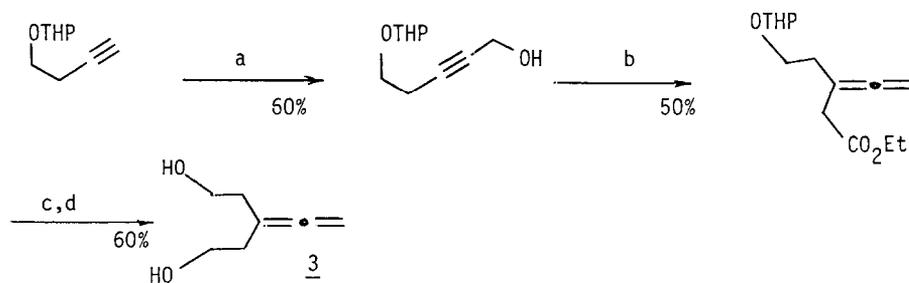
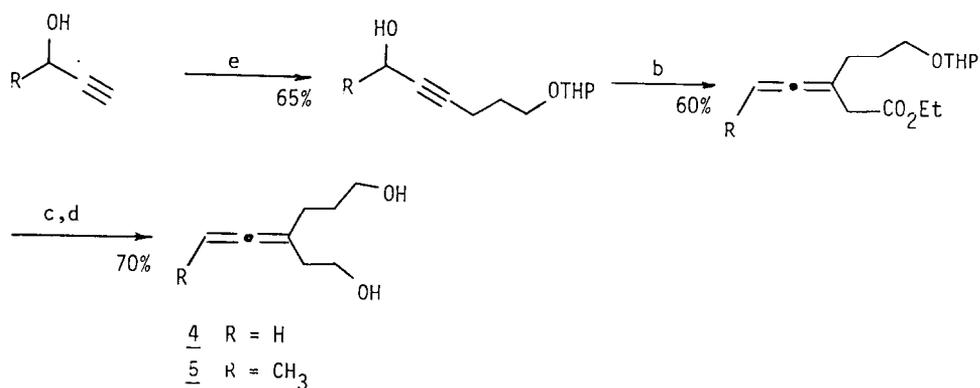
8910 R = H12 R = CH<sub>3</sub>

Là encore, la CPV analytique et la RMN du  $^{13}\text{C}$  montrent que 8 est constitué d'un seul diastéréoisomère. Le fait que l'on retrouve en RMN du proton un effet NOE de même amplitude que dans le cas de 6 entre le méthyle et l'hydrogène angulaire (7) nous a fait attribuer la structure cis à ce cétal 8. On peut d'ailleurs noter que cet isomère cis est stabilisé par rapport à l'isomère trans par l'existence d'un effet anomère dans une de ses conformations.

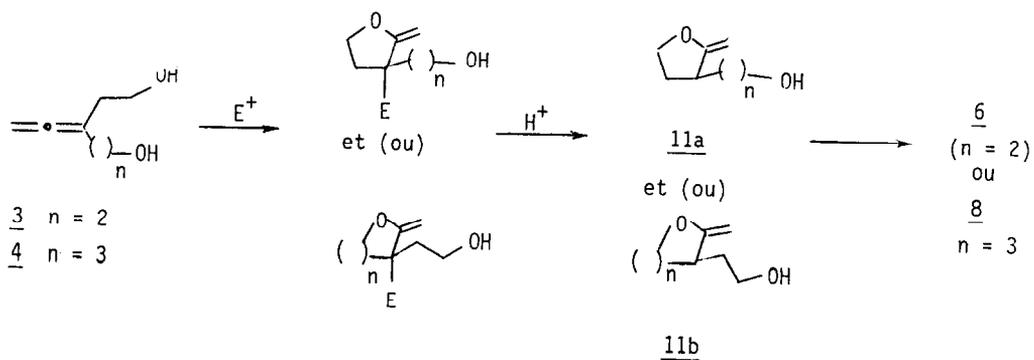
La cyclisation de ces diols 3 et 4 constitue donc une voie d'accès originale à ces cétales bicycliques 6 et 8 qui possèdent un type de structure peu représenté dans la littérature (8). Elle est de plus un nouvel exemple d'attaque nucléophile sur le carbone central allénique puisque la formation de ces deux composés ne peut être justifiée que par la cyclisation acido-catalysée de l'un des éthers d'énols 11a et 11b formés par la séquence décrite dans le schéma 3.

Toutefois, cette attaque sur le carbone allénique central n'est observée que dans le cas où l'enchaînement cumulé possède un groupe méthylène terminal. En effet, le diol 5 traité par 1,1 équivalent molaire de nitrate d'argent 24 heures à température ambiante conduit exclusivement (70 %) au dérivé dihydropyrannique 12. Ce même composé est aussi seul obtenu (60 %) lorsque 5 est soumis à l'action de 1,1 équivalent molaire de chlorure mercurique ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °, 45 mn) suivie d'une réduction par le borohydrure de sodium dans les conditions usuelles de démercuration (9).

Contrairement au cas de 3 et 4, la démercuration n'est pas dans ce cas spontanée, ce qui interdit à la réaction d'être catalytique en sel mercurique.

Sché ma 1Sché ma 2

**Conditions** : a : BuLi puis (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, THF-HMPT, -60° ; b : CH<sub>3</sub>C(OEt)<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, 140° ; c : LiAlH<sub>4</sub> ; d : MeOH, H<sup>+</sup> ; e : LiNH<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> liq. puis Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OTHP.

Sché ma 3

Il apparait donc que l'attaque nucléophile interne sur le carbone extrême de l'enchaînement allénique nécessite la présence d'au moins un substituant alkyle sur celui-ci. On peut à ce propos noter que la cyclisation d'acides  $\beta$ -alléniques sur le carbone central (2) pour conduire à des  $\delta$ -lactones n'a été décrite que sur deux exemples où les substrats comportaient un groupe méthylène terminal.

Cette importance de la substitution sur la régiosélectivité de l'attaque avait déjà été signalée dans les additions intermoléculaires assistées par des électrophiles (1) et se justifierait par une plus grande stabilité de la déficience électronique au niveau du carbone vinylique lorsque cette déficience n'est pas stabilisée au niveau d'un carbone extrême par l'effet donneur de substituant(s) alkyle(s).

(Les auteurs remercient le Dr. J.J BARRIEREUX (Sté Atochem) pour sa précieuse assistance dans les études de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ).

#### Références et notes

1. a) S.R LANDOR " The chemistry of the allenes", tome 2 Chap. 5 Academic Press London 1982.  
b) W. SMADJA, Chem. Rev. 1983, 83, 263.
2. A. JELLAL, J. GRIMALDI et M. SANTELLI, Tetrahedron Letters 1984, 25, 3179.
3. P. AUDIN, A. DOUTHEAU et J. GORE, Bull. Soc. Chim. 1984, II, 297 et réf. citées.
4. J.J. CHILOT, A. DOUTHEAU et J. GORE, Bull. Soc.Chim. 1984, II, 307.
5. W.S JOHNSON, L. WERTHEMANN, W.R BARTLETT, T.J BROCKSOM, T.Li, D.J FAULKNER et M.R PETERSEN, J.Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 741.
6. Réactions effectuées sur  $2.10^{-3}$  moles de diol ; les produits de réaction sont purifiés sur 80 fois leur poids de silice (éluant : éther) ; les cétales 6 et 8 ne subissent pas de dégradation notable après plusieurs mois à  $-20^\circ$ .
7. Ces mesures ont été faites par effet NOE différentiel (10) en irradiant le méthyle d'une part, l'hydrogène angulaire d'autre part.
8. Quelques cétales bicycliques homologues de 6 et 8 ont déjà été décrits :  
a) M.JALALI, G.BOUSSAC et J.Y.LALLEMAND, Tetrahedron Letters, 1983, 24, 4307 et réf. citées.  
b) M.G.VINOGRADOV, M.S.POGOSYAN, A.Y.SRTEINSHNEIDER et G.I.NIKISHIN, Izv.Akad.Nauk. SSSR. Ser.Khim., 1983-842 (Chem.Abstr., 1983, 99, 53639r).  
c) Y.UENO, K.CHINO, M.WATANABE, O.MURIYA et M.OKAWARA, J.Amer.Chem.Soc., 1982, 104, 5564.
9. R.C LAROCK, Angew. Chem. Int. Ed., 1978, 17, 27.
10. D. NEUHAUSS, R.N. SHEPPARD et I.R.C. BICK, J. Amer. Chem. Soc. , 1983,105, 5996 et réf. citées.

(Received in France 10 December 1985)