

## OBTENTION DE CYCLOPENTENONES PAR ACETOXYMERCURATION ET ACETOXYTHALLATION DE VINYLALLENES†

RENÉ BAUDOY, FRANÇOISE DELBECQ et JACQUES GORE

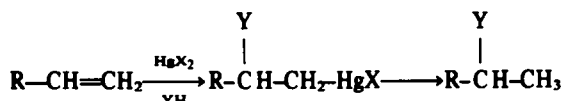
Laboratoire de Chimie Organique-ERA CNRS No. 611, Université Claude Bernard, 43, Bd du 11 Novembre 1918,  
 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 8 May 1978)

**Résumé**—Huit vinylallènes de substitution variée ont été convertis en cyclopenténones par acétoxymercuration (Rdt 50–80%) et acétoxythallation (Rdt 25–68%). Ces deux méthodes sont rapides à mettre en oeuvre et les cyclopenténones aisément purifiables. La démétallation paraît particulièrement facile et elle se réalise spontanément dans l'acide acétique, notamment dans le cas de la thallation. La réaction de magnésio-cuprates sur les sulfonates d'ène-4 yne-2 ols-1 constitue une voie simple et rapide de synthèse des hydrocarbures vinylalléniques.

**Abstract**—Eight variously substituted vinylallenes were converted to cyclopentenones by acetoxymercuration (yields 50–80%) and acetoxythallation (yields 25–68%). These two reactions are rapid and purification of the products was easy. The demetallation step is particularly favourable and is spontaneous in acetic acid. The reaction of magnesio-cuprates with the sulfonates of 4-ene 2-yne-1 ols is a rapid and simple method for the synthesis of vinylallenic hydrocarbons.

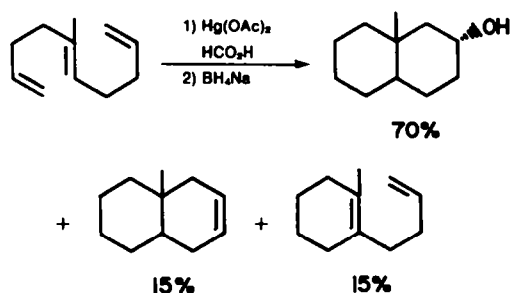
La solvomercuration-démmercuration des alcènes est une méthode communément employée pour réaliser une addition de type Markownikoff sur ces hydrocarbures avec introduction d'une fonction oxygénée ou azotée.<sup>1</sup>



Les sels de mercure les plus utilisés sont l'acétate et le chlorure (X = OAc ou Cl); l'acide acétique est un solvant courant mais le méthanol, l'eau ou diverses amines ont été aussi utilisés permettant l'introduction de groupes Y divers. L'étape de démercuration est souvent effectuée en utilisant le borohydure de sodium et dans de nombreux cas la transformation alcène → alcool peut être réalisée sans isolement de l'organomercurique intermédiaire.<sup>2</sup>

Des réactions de même type peuvent être effectuées avec les sels de thallium<sup>1b,3</sup> ou de plomb.<sup>1b</sup> Une étude comparée de l'acétoxymercuration, de l'acétoxythallation et de l'acétoxyplombation du cyclohexène<sup>4</sup> a toutefois montré que le mercure donnait les réactions les plus régiospécifiques. Les sels de thallium peuvent par contre présenter deux avantages: ils sont plus électrophiles que leurs homologues mercuriques et peuvent, dans certains cas, réagir dans des solvants apolaires;<sup>3</sup> les liaisons carbone-thallium sont plus fragiles que les liaisons carbone-mercure et la déthallation est le plus souvent spontanée.<sup>3</sup>

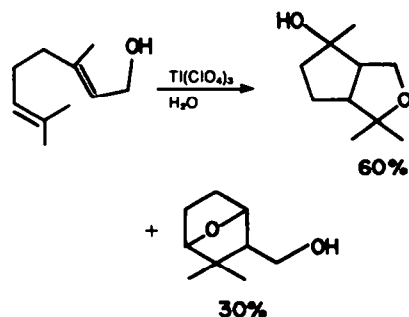
Par ailleurs, quelques études ont été consacrées à l'acétoxythallation d'hydrocarbures polyéniques. Julia *et al.* ont montré que, dans certaines conditions, les diènes-1,5 étaient cyclisés en acétates cyclohexaniques ou cyclopentaniques par acétoxymercuration;<sup>5</sup> dans les mêmes conditions, les triènes-1,5,9 conduisent à des



mélanges de composés monocycliques et bicycliques dans lesquels ces derniers prédominent.<sup>7</sup>

De même, l'acétoxymercuration du cyclodécadiène-1,5 conduit à des alcools possédant un squelette décaline (8) alors que celle du cyclooctatétraène donne un diacétate de squelette bicyclo[4,2,0]octane.<sup>9</sup>

En comparaison, peu de cyclisations ont été signalées lors d'acétoxyplombations à l'exception de celles du cyclodécadiène-1,5<sup>8</sup> et de l'hexadiène-1,5.<sup>10</sup> Enfin, les deux seules réactions de cyclisation provoquées par un sel de thallium n'ont été que très récemment décrites,<sup>11,12</sup> par exemple:

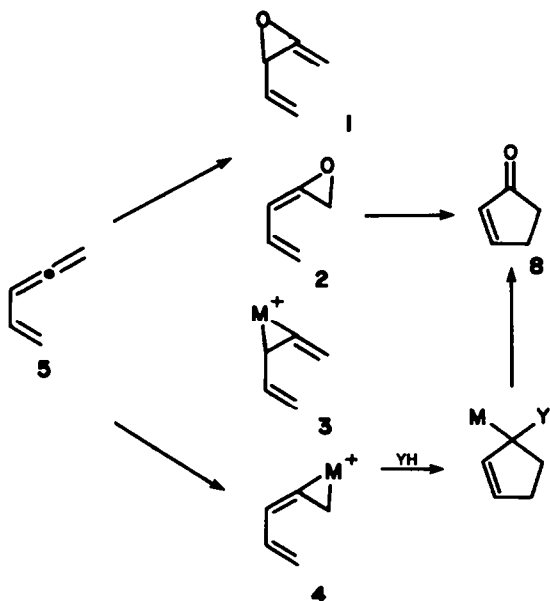


†Publication préliminaire: F. Delbecq et J. Gore, *Tetrahedron Letters* 3459 (1976).

Ce mémoire est consacré à la solvométallation des vinylallènes. En effet, l'époxydation de ces hydrocar-

bures conduisant à des cyclopenténone<sup>13</sup> résultant du réarrangement thermique péricyclique<sup>14</sup> d'un époxyde intermédiaire 1 ou 2, on pouvait imaginer qu'un ion métallonium 3 ou 4 soit le siège du même type de transposition.

Dans ce sens, l'acétoxymercuration, l'acétoxythallation et l'acétoxyplombation ont été étudiées: seules les deux premières ont conduit à des produits cyclisés qui se sont avérés dans tous les cas être les cyclopenténone.



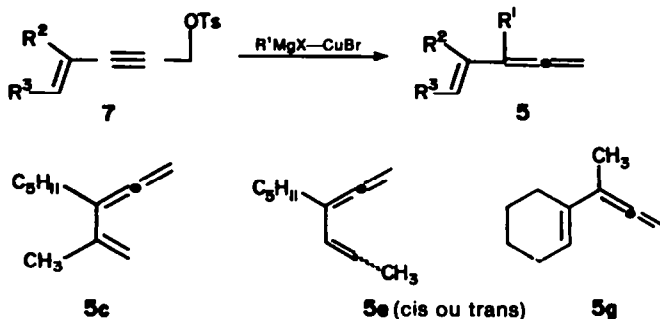
#### Préparation des hydrocarbures vinylalléniques

Cette étude de la solvométallation a été effectuée sur les vinylallènes 5a à 5h qui sont raisonnablement stables et possèdent des structures variées par le nombre et la place des substituants aliphatiques ou cycliques.

Trois méthodes ont été mises en oeuvre pour leur préparation; 5a et 5f ont été obtenus par hydrolyse d'un magnésien vinylallénique dérivant d'un halogéno-5 éne-3 yne-1.<sup>15</sup>



5c, 5e et 5g résultent de l'action d'un magnésio cuprate ( $R^1MgX + CuBr$ ) sur le tosylate d'un éne-4 yne-2 ol-1 6.



Cette réaction, qui est une extension d'un mode de préparation des allènes mis au point par Brandsma *et al.*<sup>16</sup> conduit rapidement aux vinylallènes avec d'excellents rendements (75-80%). Elle nécessite toutefois une mise au point, la température et le nombre d'équivalents molaires de CuBr et de magnésien jouant un rôle fondamental dans la sélectivité.

Les alcools 6 ont, pour leur part, été préparés par deux méthodes distinctes: 6c et 6g résultent de la réaction du lithien de l'ényne conjugué correspondant sur le trioxy-méthylène selon Ref. 17b. 6e et son tosylate ont été obtenus par la séquence représentée ci-contre.

5b, 5d et 5h résultent de l'alkylation régiosélective par l'iodure de méthyle des allényl-lithium dérivés respectivement de 5a, 5c et 5g.<sup>18</sup>

#### Acétoxy-métallation des vinylallènes

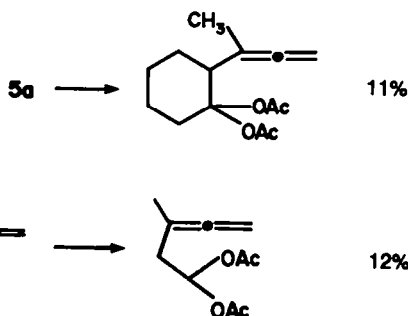
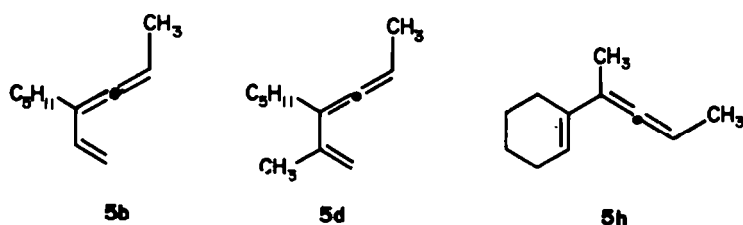
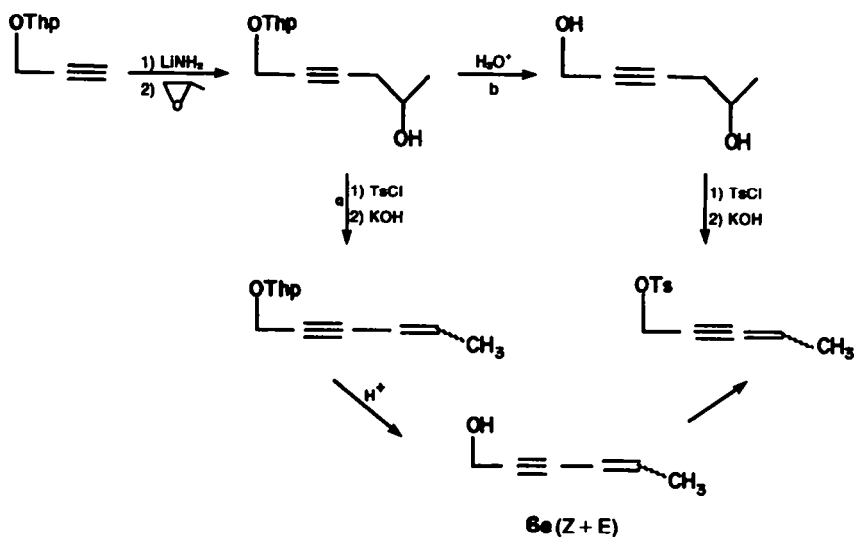
Acétoxymercuration. Le traitement des vinylallènes 5a à 5h par l'acétate mercurique conduit, dans tous les cas, à des cyclopenténone. Une étude systématique a montré que les meilleurs rendements (Tableau 1) étaient obtenus en réalisant la réaction avec un équivalent molaire d'acétate mercurique dans l'acide acétique à température ambiante. La réaction est terminée (disparition de 5 suivie par CCM) en environ 30 mn et elle est suivie d'un traitement par des traces d'acide perchlorique pendant 1 h à 70°; les cyclopenténone sont purifiées par chromatographie sur colonne de silice et sont, dans tous les cas, les seuls composés isolables; le produit brut présente en IR leurs bandes caractéristiques accompagnées de bandes plus faibles localisées vers  $1740\text{ cm}^{-1}$  et correspondant vraisemblablement à des fonctions acétates présentes dans des sous-produits non éluables. Les rendements sont généralement bons et en tout point comparables à ceux observés lors de l'époxydation des mêmes hydrocarbures.<sup>13,14</sup>

Des essais de réaction de l'acétate mercurique dans d'autres solvants (eau-THF, méthanol) n'ont conduit qu'à des mélanges complexes ne comprenant pas de cyclopenténone.

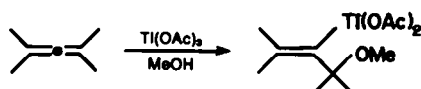
On peut noter enfin que le traitement par l'acide perchlorique n'est pas indispensable pour obtenir ces cétones mais qu'il augmente sensiblement les rendements (voir Discussion).

Acétoxyplombation. L'acétoxyplombation a été tentée sur deux vinylallènes (5a et 5f) qui ont été traités par le tétracétate de plomb dans l'acide acétique (2h à 25°). Dans les deux cas, un mélange complexe de composés est obtenu à partir duquel il n'a été possible d'isoler purs que les diacétates alléniques figurés ci-dessous:

Un essai dans le benzène n'ayant pas conduit à des résultats plus encourageants, l'étude de la plombation des vinylallènes n'a pas été poursuivie plus avant. Il est en effet connu que ces réactions conduisent à des



été montré, dans le seul travail effectué à notre connaissance, que l'action de l'acétate de thallium(III) dans le méthanol sur deux allènes conduit avec des rendements quantitatifs à des organothalliques stables.<sup>21</sup>



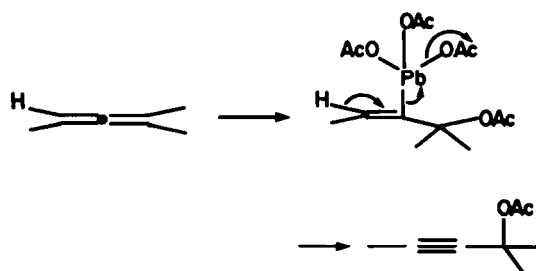
La réaction du triacétate de thallium sur les vinylallènes **5a** à **5h** conduit majoritairement aux cyclopenténones (Tableau 1). Les conditions qui ont donné les meilleurs rendements consistent à faire réagir, en général à température ambiante, l'hydrocarbure avec 1.1 équivalent d'acétate de thallium(III) en solution dans l'acide acétique glacial. La réaction, suivie par CCM, s'avère complète en 30 mn environ et les cyclopenténones sont isolées par chromatographie sur colonne de silice, accompagnées, dans certains cas, de traces d'un acétate comportant un enchaînement allénique; ce dernier n'a pu toutefois être isolé pur et identifié d'une manière certaine. Comme dans l'acétoxymercuration, le produit brut contient d'autres composés possédant une (ou des) fonction acétate; ces composés s'avèrent très polaires et n'ont pu être élués lors de la chromatographie.

Divers essais ont été effectués avec le nitrate de thallium(III) dans le méthanol et le pentane ainsi qu'avec le perchlorate dans une solution aqueuse d'acide perchlorique. Ils ont conduit à des mélanges complexes dans lesquels figurait parfois la cyclopenténone (IR, CCM) en faible quantité.

#### DISCUSSION

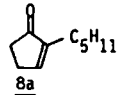
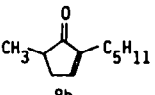
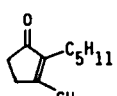
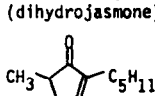
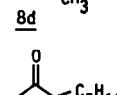
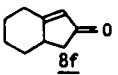
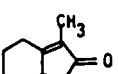
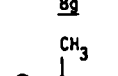
L'acétoxymercuration et l'acétoxythallation permettent donc de transformer les vinylallènes en cyclo-

mélanges complexes de produits résultant de la possibilité d'éliminations au niveau de l'organométallique intermédiaire. C'est ainsi qu'il a été montré<sup>19</sup> que l'acétoxyplombation d'allènes conduisait à des acétates d'alcools propargyliques (rendements non précisés), ce qui peut s'interpréter par une réaction d'addition suivie d'une élimination.



**Acétoxythallation.** Si la solvomercuration des allènes a fait l'objet de quelques études,<sup>20</sup> il n'en est pas de même en ce qui concerne la réaction des sels de thallium. Il a

Tableau I. Acétoxy-méthylation des vinylallènes 5a à 5h

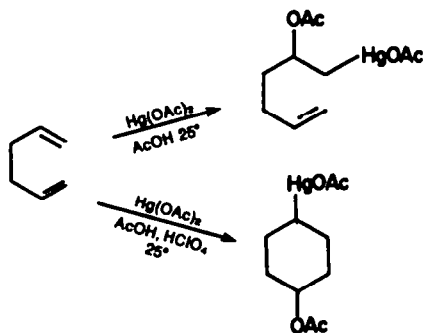
Vinylallène 5 de départ	Cyclopenténone 8 obtenue	Acétoxy-mercuration	Acétoxy-thallation
5a	 8a	70 %	60 %
5b	 8b	50 %	68 %
5c	 8c (dihydrojasmane)	54 %	45 %
5d	 8d	79 %	61 %
5e	 8e	51 %	25 %
mélange <i>cis</i> + <i>trans</i>		50 %	-
<i>cis</i> (Z) <i>trans</i> (E)		78 %	-
5f	 8f		36 %
5g	 8g	75 %	60 %
5h	 8h	49 %	44 %

penténones, ce qui confère une portée synthétique certaine à ces deux réactions. Comme déjà signalé, les rendements sont comparables à ceux de l'époxydation des mêmes hydrocarbures par les peracides<sup>13</sup> avec l'avantage que les cyclopenténones sont plus aisément purifiables: lors de l'époxydation, elles peuvent en effet être difficilement séparables des époxydes  $\alpha$ -alléniques ou de cétoesters résultant de l'ouverture de l'époxyde d'allène initialement formé.<sup>22</sup>

On peut noter (Tableau 1) que si les rendements de la mercuration sont généralement supérieurs à ceux de la thallation, le comportement des deux sels métalliques est très parallèle; la seule différence est que, lors de la thallation, les cyclopenténones sont obtenues dans le milieu réactionnel sans aucun traitement par l'acide perchlorique. Lors de la mercuration, seule une fraction de la cétone est alors présente: dans le cas de 5a, l'hydrolyse du milieu réactionnel après 30 mn à température ambiante permet d'isoler seulement 30% de cyclopenténone alors que le traitement 1 h à 70° par une trace d'acide perchlorique porte ce rendement à 70% (le chauffage 1 h à 70° sans ClO<sub>4</sub>H donne un rendement intermédiaire de 42%).

Ces résultats laissent supposer que la cyclisation in-

tervient au niveau des métallonium primitivement formés à l'inverse de ce qui a été établi par Julia *et al.* dans le cas de l'acétoxymercuration des diènes-1,5.<sup>23</sup> Ces auteurs ont en effet montré que le traitement d'un tel hydrocarbure par l'acétate mercurique dans l'acide acétique conduit à un organomercurique non cyclisé mais que la même réaction en présence d'acide perchlorique s'accompagne de cyclisation. Ces faits étaient démontrés tant par les spectres des organomercuriques que par la structure de leurs produits de réaction avec le borohydrure de sodium.



L'acide perchlorique semble donc jouer un rôle plus secondaire dans le cas de l'acétoxymercuration des vinylallènes et l'hypothèse la plus vraisemblable, compte tenu des résultats de la thallation, serait qu'il assiste la solvolysé d'un organomercurique déjà cyclisé. Cette hypothèse amène à postuler le mécanisme représenté ci-dessous dans lequel la cyclisation a lieu au niveau des métallonium A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> (probablement en équilibre compte tenu de la réversibilité de ce type de réaction<sup>24</sup>) pour conduire au carbocation B. Celui-ci pourrait être transformé en l'intermédiaire C par une transposition ou bien piégé par l'acide acétique pour produire l'organométallique D; ce dernier serait à son tour transformable en C, puis en cyclopenténone éventuellement par chauffage en milieu légèrement acide.

Les sous-produits polaires de la réaction pourraient provenir de l'ouverture de A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> par l'acide acétique conduisant à des organométalliques comportant une liaison métal-carbone vinylique difficilement solvolyse.

Les hypothèses émises ci-dessus auraient pu être étayées par l'isolement des organométalliques intermédiaires. Cela a été tenté lors de réactions d'acétoxymercuration menées sur le vinylallène 5a qui a été traité (20 min, 25°) par un équivalent d'acétate mercurique dans l'acide acétique. Après hydrolyse et extraction par le chlorure de méthylène le produit brut (1.1 g à partir de 800 mg d'allène) est composé de vinylallène résiduel, de cyclopenténone (~30%) et de composé(s) responsable(s) en IR d'une bande intense à 1580 cm<sup>-1</sup> caractéristique des fonctions acétates liées au mercure.<sup>20b</sup> Tous les essais pour isoler ce(s) composé(s) se sont avérés vains: il y a en effet décomposition assez rapide avec dépôt de mercure et obtention de produits lourds non identifiés dont les spectres IR et de RMN sont apparus ininterprétables.

Par ailleurs, il semble difficile de dire si la cyclisation se fait de manière concertée à partir des métallonium A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> ou si elle transite par un carbocation résultant de leur ouverture. Le fait que 5e *cis* conduise par mercuration à la cyclopenténone est plutôt en faveur de la seconde hypothèse, le méthyle vinylique devant alors constituer une gêne certaine à l'établissement d'un état de transition cyclique à partir de A<sub>1</sub> ou A<sub>2</sub>. La nette

différence de rendement observée entre les deux isomères *cis* et *trans* semble montrer toutefois qu'un processus concerté doit intervenir, au moins en partie, et que la réaction peut suivre l'un ou l'autre des deux processus en fonction du substrat et peut être de la nature du métal.

Malgré ces questions concernant les mécanismes, il n'en reste pas moins vrai que la transformation vinylallènes → cyclopenténones peut être efficacement réalisée par acétoxymercuration et acétoxythallation. Comme montré dans ce mémoire, ces triènes-1,2,4 sont d'accès aisé par diverses réactions, celle des magnésio-cuprates sur les sulfonates d'ène-4 yne-2 ols-1 apparaissant particulièrement appropriée pour la préparation de quantités importantes de ces hydrocarbures.

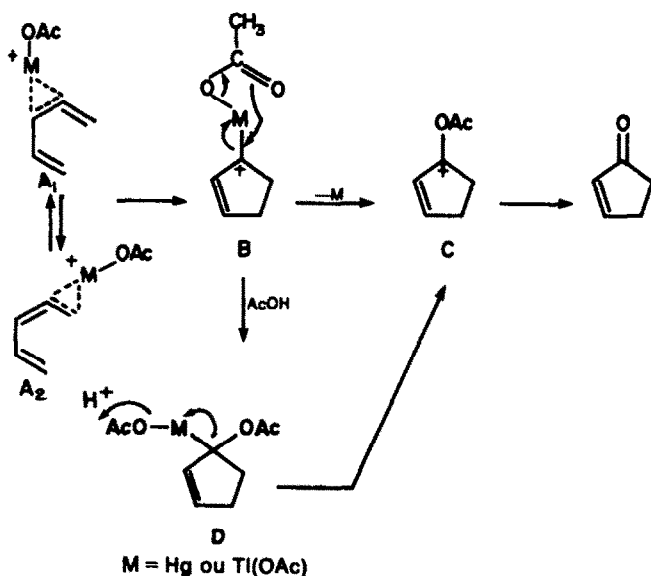
Les travaux en cours au laboratoire devraient permettre de montrer que ces vinylallènes constituent par leur accessibilité et leur réactivité des synthons précieux pour l'obtention de produits naturels comportant dans leur structure un élément cyclopenténone.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Chromatographie sur colonne gel de silice Merck No. 7734. Chromatographie en phase vapeur "Aerograph 1700" à détecteur par catharomètre (gaz vecteur hydrogène). Spectres IR sur spectrophotomètre Perkin Elmer 337 en film sur pastilles KBr, position des bandes d'absorption en cm<sup>-1</sup>. Spectres RMN du <sup>1</sup>H spectrographe Varian A 60, solvant CCl<sub>4</sub>, référence interne TMS, déplacements chimiques en ppm, constantes de couplage en Hz. Spectres RMN du <sup>13</sup>C spectrographe Varian XL 100, solvant CDCl<sub>3</sub>. Spectres de masse spectrographe Varian MAT CH5 énergie d'ionisation 70 eV.

#### Préparation des alcools 6

Selon Ref. 17b pour 6c et 6g; méthyl-4 pentène-4 yne-2 ol-1 6c, E<sub>15</sub> = 70°; Rdt = 72%; IR: 3350, 3090, 2230, 1615, 1070, 1020, 910 cm<sup>-1</sup>. Cyclohexène-1 yle-3 propényne-2 ol-1 6g, E<sub>2</sub> = 87°; Rdt = 84%; IR: 3300, 3020, 2220, 1630, 1030, 930, 850 cm<sup>-1</sup>. Hexène-4 yne-2 ol-1 6e: La condensation du lithien du dérivé tétrahydropyranylé de l'alcool propargylique sur l'oxyde de propène s'effectue selon (17a). Rdt = 52%; E<sub>6, 10</sub> = 88-92°C. La formation du tosylate et la déshydratation se font ensuite en une seule étape: 0.1 mole d'alcool est placé dans 140 ml d'éther à -5°. On ajoute 0.14 mole de chlorure de tosylo puis, par petites quantités, 56 g de potasse fraîchement broyée de sorte que la température ne dépasse pas 0°. On met alors sous azote et laisse



remonter la température. Une réaction légèrement exothermique a lieu, puis le mélange réactionnel est chauffé 1 h à 50°. Après hydrolyse par de l'eau glacée, extraction à l'éther et séchage, le solvant est évaporé et le produit brut purifié par chromatographie sur colonne (éluant éther de pétrole, Rdt = 78%). Le déblocage de l'éther est effectué en traitant 0.08 mole dissoute dans 160 ml de méthanol par 400 mg d'acide paratoluènesulfonique pendant 3.5 h. On ajoute une petite quantité de carbonate de sodium, filtre et évapore le méthanol, reprend à l'eau et extrait à l'éther en saturant la phase aqueuse en NaCl. L'alcool 6e est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant éther/éther de pétrole 10/90; RDT = 88%). Les deux isomères géométriques ont été séparés par CPV (colonne Réoplex -150°). Isomère Z: IR: 3300, 3020, 2200, 730  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.83 (3H) d.d, J = 6.5 et 1.5; 4.34 (2H) d; 5.44 (1H) d.m., J = 10.5 et 1.5; 5.94 (1H) d.q, J = 10.5 et 6.5. Isomère E: IR: 3300, 3020, 2220, 955  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.76 (3H), d.d, J = 7 et 2; 4.27 (2H) d, J = 2; 5.47 (1H) d.m, J = 16 et 2; 6.14 (1H) d.q, J = 16 et 7.

#### Préparation des tosylates 7

7c, 7e et 7g sont préparés selon Brandama<sup>17c</sup>, rendements quantitatifs. 7e peut aussi être obtenu directement par la voie b du schéma réactionnel (partie théorique). Le déblocage de la fonction alcool propargylique est effectué en premier selon le même procédé que précédemment; Rdt = 96%. 0.01 mole de diol dans 20 ml d'éther à -5° est traitée par 0.028 mole de chlorure de tosyloyle et 13 g de potasse broyée de sorte que la température reste inférieure à 0°. Puis le mélange réactionnel est chauffé 2 h au reflux de l'éther, jeté dans l'eau glacée et traité comme habituellement. Rdt = 60% en produit brut non purifiable par chromatographie sur colonne de silice. IR: 2230, 1600, 1370, 1180, 950, 820  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Préparation des vinylallènes 5

A partir des magnésiens vinylalléniques pour 5a et 5f selon Ref. 15. Cyclohexène-1 yle-3 propadiène-1,2 5f, Rdt = 40%, IR: 3010, 1940, 1640, 925, 885, 845  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$ : 1.55 (4H) m; 2 (4H) m; 4.87 (2H) d.d, J = 7 et 2; 5.6 (1H) m; 5.73 (1H) t, J = 7.

A partir des tosylates 7. A une solution de 0.075 mole de bromure de pentyl magnésium (pour 5e et 5c) ou de chlorure de méthyl magnésium (pour 5g) dans 200 ml de THF à -30°, on ajoute sous agitation et par petites portions un équivalent (pour 5e et 5c) ou trois équivalents (pour 5g) de bromure cuivreux.

Le magnésio cuprate en phase hétérogène brun-rouge (5e et 5c) ou jaune (5g) ainsi préparé est agité sous azote pendant 1.5 h à -15°. On additionne alors lentement, à -30°, 0.05 mole de tosylate en solution dans 25 ml de THF. Le mélange réactionnel abandonné sous agitation à la température ambiante pendant 2 h noircit, puis est hydrolysé par 350 ml d'eau saturée en chlorure d'ammonium. Après trois extractions à l'éther, la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée. Le résidu liquide est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane).

Méthyl-4 pentyl-3 pentatriène-1,2,4 5c, Rdt = 76%, IR: 3080, 1930, 1620, 885, 850  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$ : 0.9 (3H) t; 1.4 (6H) m; 1.85 (3H) s; 2.15 (2H) m; 4.9 (4H) m. Pentyl-3 hexatriène-1,2,4 5e, Isomère Z. Rdt = 78%, IR: 3010, 1940, 1630, 840, 730  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$ : 0.83 (3H) t; 1.26 (6H) m; 1.70 (3H) d, J = 6; 1.93 (2H) m; 4.7 (2H) M; 5.2-5.9 (2H) m. Isomère E, Rdt = 78%, IR: 3030, 1940, 960, 850  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$ : 0.87 (3H) t; 1.3 (6H) m; 1.70 (3H) d.d, J = 6 et 1.5; 2 (2H) M; 4.74 (2H) M; 5.44 (1H) d.q, J = 16 et 6; 5.87 (1H) d.m. Cyclohexène-1 yle-3 butadiène-1,2 5g, Rdt = 80%, IR: 3040, 1935, 920, 850, 800  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$ : 1.6 (4H) m; 1.75 (3H) t, J = 3; 2.1 (4H) m; 4.75 (2H) m; 5.6 (1H) m.

Les vinylallènes 5b, 5d et 5h sont obtenus par alkylation de 5a, 5c et 5g selon Ref. 18.

#### Préparation des cyclopenténoles

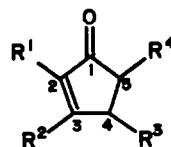
Par acétoxymercuration. Trois millimoles de vinylallène pur sont ajoutées goutte-à-goutte à une suspension de 1 équivalent d'acétate mercurique dans 9 ml d'acide acétique glacial. La solution hétérogène, siège d'un léger échauffement, est agitée 30 mn à la température ambiante puis additionnée de quelques gouttes d'acide perchlorique. Le mélange réactionnel porté 1 h à 70° est

ensuite versé dans 20 ml d'eau, repris par l'éther et filtré sur coton. La phase organique brun foncé est lavée jusqu'à pH basique par une solution à 5% de carbonate de potassium, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée. Le brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (30 g/g) avec l'éluant: éther sulfurique-éther de pétrole 5/95.

Par acétoxythallation. Deux millimoles de vinylallène pur sont ajoutées goutte-à-goutte à une solution de 1.1 équivalent d'acétate de thallium III dans 5 ml d'acide acétique glacial. La solution devenue limpide est agitée sous azote à la température ambiante (a, l, g) ou à 40°, jusqu'à disparition totale du vinylallène en CCM. On ajoute alors 2 gouttes d'HCl fumant et après 10 mn d'agitation, les sels de thallium (I) sont éliminés par filtration. Le filtrat est ensuite versé dans 20 ml d'eau; après extraction à l'éther, la phase organique est soumise aux mêmes traitements que pour l'acétoxymercuration.

En raison de la haute toxicité des sels de thallium,<sup>3a</sup> la manipulation doit être conduite avec beaucoup de précautions.

Caractéristiques spectrales des cyclopenténoles. IR:  $\nu_{\text{C-H}}$  3040, 3020;  $\nu_{\text{C-O}}$  1700,  $\nu_{\text{C-C}}$  1530 si R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> = H, 1650 si R<sup>1</sup> et



R<sup>2</sup> ≠ H;  $\delta_{\text{C-H}}$  790-890; RMN  $^1\text{H}$ : lorsque R<sup>1</sup> = H:  $\delta$  ~ 6; R<sup>2</sup> = H:  $\delta$  ~ 7, lorsque R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>:  $\delta_{\text{CH}_3}$  ~ 1.5 à 2.

RMN  $^{13}\text{C}$ :

$\delta$  des carbones du cycle

cétone	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
8a	209.11	146.28	156.79	27.52	34.51
8b	211.94	145.24	155.35	35.48	39.76
8c	209.16	140.51	169.65	31.81	34.31
8d	211.34	139.17	167.62	40.63	39.50
8e	209.03	145.22	162.18	33.32	43.29
8f	208.69	126.50	184.40	41.85	42.35
8g	208.48	132.53	175.42	40.25	41.21
8h	210.86	131.49	172.98	49.20	46.80

Lorsque R<sup>2</sup> = H le signal de C<sub>5</sub> est un doublet.

SM: toutes les cyclopenténoles ont un pic moléculaire relativement intense. De plus, lorsque R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, le pic de base est M-56 et lorsque R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, le pic de base est M-43.

Acétoxyplombation. 3 millimoles de vinylallène pur sont ajoutées à une suspension d'un équivalent d'acétate de plomb dans 9 ml d'acide acétique glacial. La solution hétérogène est agitée à la température ambiante jusqu'à ce qu'elle devienne limpide. Le mélange réactionnel est alors versé dans 20 ml d'eau et subit les traitements habituels. (Diacétoxy-2' cyclohexyle)-3 butadiène-1,2, IR: 3040, 1950, 1740  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$ : 1.63 (9H) M; 1.83 (3H) s; 1.90 (6H) s; 4.70 (2H) q, J = 3. SM: 252 (0.1% M<sup>+</sup>); 150 (100%). Méthyl-3 diacétoxy-5 pentadiène-1,2, IR: 1960, 1760, 860  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.70 (3H) t, J = 3.5; 2.0 (6H) s; 2.28 (2H) d.t, J = 6 et 3.5; 4.57 (2H) h, J = 3.5; 6.7 (1H) t, J = 6. SM: 156 (1%, M-42); 43 (100%).

Remerciements—Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la Délégation à la Recherche Scientifique et Technique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>Pour revues, voir. "D. A. Shearer et G. F. Wright, *Can. J. Chem.* 33, 1002 (1955); "W. Kitching, *Organometallic Chem. Rev.* 3, 61 (1968); "R. C. Larock, *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*, p. 257. Elsevier, Amsterdam (1976).
- <sup>2</sup>H. C. Brown et P. J. Geoghegan, *J. Org. Chem.* 35, 1844 (1970) et 37, 1937 (1972).
- <sup>3a</sup>E. C. Taylor et A. C. McKillop, *Accounts Chem. Res.* 3, 338

- (1970); <sup>a</sup>A. C. McKillop et E. C. Taylor, *Adv. Organometallic Chem.* **11**, 147 (1973); <sup>c</sup>A. C. McKillop, *Pure Appl. Chem.* **43**, 463 (1975).
- <sup>44</sup>J. B. Lee et M. J. Price, *Tetrahedron* **20**, 1017 (1964); <sup>b</sup>H. J. Kabbe, *Annalen* **656**, 204 (1962).
- <sup>5</sup>R. J. Ouelette et R. J. Bertsch, *J. Org. Chem.* **41**, 2782 (1976).
- <sup>6</sup>M. Julia, E. Colomer et S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2397 (1966) et 1796 (1973).
- <sup>7a</sup>M. Julia et E. Colomer-Gasquez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4148 (1972); <sup>b</sup>M. Julia et J. D. Fourneron, *Tetrahedron Letters* 3429 (1973) et *Bull. Soc. Chim. Fr.* 770 (1975).
- <sup>8</sup>J. G. Traynham, G. R. Franzen, G. A. Knesel et D. J. Northington, *J. Org. Chem.* **32**, 3285 (1967).
- <sup>9</sup>A. C. Cope, N. A. Nelson et D. S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1100 (1954).
- <sup>10</sup>I. Tabushi et R. Oda, *Tetrahedron Letters* 2487 (1966).
- <sup>11</sup>Y. Yamada, H. Sanjoh et K. Iguchi, *Chem. Comm.* 997 (1976).
- <sup>12</sup>Y. Yamada, A. Shibata, K. Iguchi et H. Sanjoh, *Tetrahedron Letters* 2407 (1977).
- <sup>13</sup>J. Grimaldi et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 957 (1971).
- <sup>14</sup>M. Bertrand, J. P. Dulcere et G. Gil, *Tetrahedron Letters* 4403 (1977).
- <sup>15a</sup>J. P. Dulcere, J. Gore et M. L. Roumestant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1119 (1974); <sup>b</sup>M. L. Roumestant, M. Malacria, J. Gore, J. Grimaldi et M. Bertrand *Synthesis* 755 (1976); <sup>c</sup>M. Malacria et M. L. Roumestant, *Tetrahedron* **33**, 2813 (1977).
- <sup>16</sup>P. Vermeer, J. Meijer et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim.* **94**, 112 (1975).
- <sup>17</sup>L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1971); <sup>a</sup>p. 61; <sup>b</sup>p. 69; <sup>c</sup>p. 159.
- <sup>18</sup>R. Baudouy, F. Delbecq et J. Gore, *Tetrahedron Letters* 937 (1979); *J. Organomet. Chem.* **177**, 39 (1979).
- <sup>19</sup>R. D. Bach, U. Mazur, R. N. Brummel et L. H. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7120 (1971).
- <sup>20a</sup>R. K. Sharma, B. A. Shoulders et P. D. Gardner, *J. Org. Chem.* **32**, 241 (1967); <sup>b</sup>W. L. Waters et E. F. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6261 (1967); <sup>c</sup>W. L. Waters, W. S. Linn et M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6741 (1968); <sup>d</sup>R. D. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6741 (1969); <sup>e</sup>W. S. Linn, W. L. Waters et M. C. Caserio, *Ibid.* **92**, 4018 (1970); <sup>f</sup>D. J. Pasto et M. F. Miles, *J. Org. Chem.* **41**, 425 (1976).
- <sup>21</sup>R. K. Sharma et E. D. Martinez, *Chem. Comm.* 1129 (1972).
- <sup>22</sup>A. Doutheau, J. Gore et M. Malacria, *Tetrahedron* **33**, 2393 (1977).
- <sup>23</sup>M. Julia et E. Colomer-Gasquez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1796 (1973).
- <sup>24</sup>T. G. Taylor et A. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2746 (1963).