

L'OXYDE DU LINALOL

M. Mousseron-Canet, C. Levallois et J. Wylde

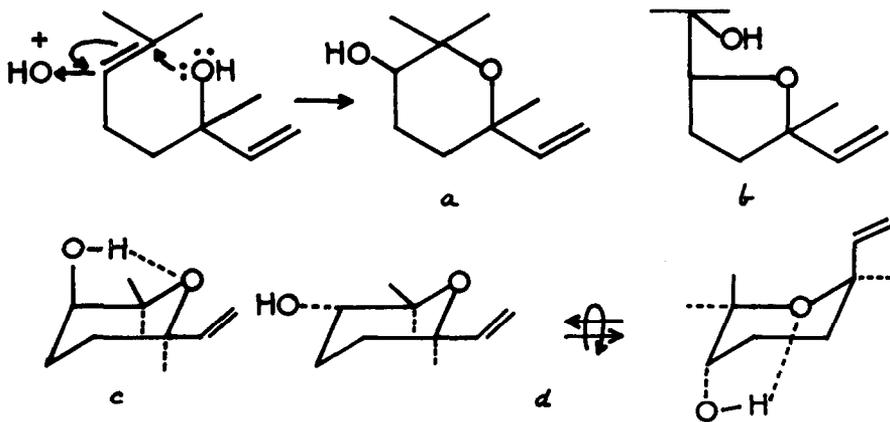
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

(Received 12 June 1962)

NOUS avons montré<sup>1</sup> que l'époxyde du linalol déjà décrit<sup>2</sup> était en réalité un hétérocycle oxygéné; deux structures pyrannique (a) ou furannique (b) pouvaient être envisagées. Nous avons adopté la structure pyrannique pour les raisons suivantes:

(1) Résistance du produit vis-à-vis des agents de déshydratation, difficile à concevoir pour l'alcool tertiaire (b).

(2) Ouverture acidocatalysée des époxydes de l'isobutylène donnant naissance au carbonium le plus substitué<sup>3</sup> correspondant à (a) dans notre mécanisme.



<sup>1</sup> M. Mousseron, Mme Mousseron-Canet, C. Levallois, C.R. Acad. Sci., Paris **250**, 14 (1960); **253**, 1386 (1961).

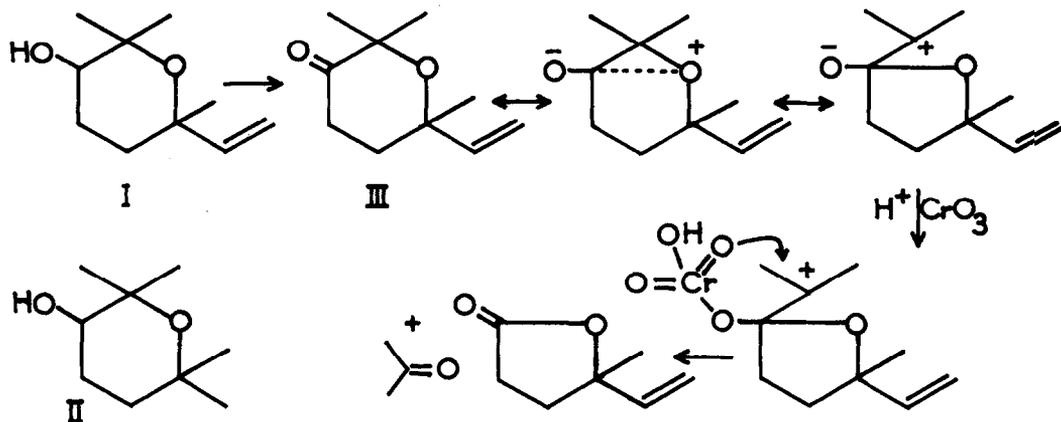
<sup>2</sup> Naves et Bachmann, Helv. Chim. Acta **28**, 1227 (1945).

<sup>3</sup> Mme Mousseron-Canet et M. Vedel, Bull. Soc. Chim. **443** (1961).

(3) La chromatographie en phase gazeuse ou la distillation sur colonne de Haage permettent de séparer les deux oxydes c et d formés en quantité sensiblement égale. Les deux oxydes (FLi, avec une dilution de 0.003 N) montrent une seule bande OH associé à  $3.585 \text{ cm}^{-1}$ . L'isomérisation découlera de la position axiale ou équatoriale de l'hydroxyle; l'isomère d portant OH en équatorial se stabilisant par rotamérie donnant une liaison hydrogène. Des homologues du linalol ont été préparés par réaction de Grignard sur la méthylhepténone; les alcools tertiaires obtenus et le méthylhepténol lui-même donnant naissance sous l'action des peracides à de faux époxydes. Lorsque R = H, éthyl, vinyl on observe la formation de deux stéréoisomères; pour R = CH<sub>3</sub>, n-propyl, n-butyl, isoamyl il n'y a plus qu'un seul isomère, comme si l'encombrement de R prohibant la position axiale entraînée par la rotamérie de l'isomère avec OH équatorial, défavorisait la formation de ce dernier.

(4) L'oxydation chromique des deux oxydes du linalol donnait naissance à la même  $\gamma$  lactone et à l'acétone sans pouvoir isoler la cétone III; ayant hydrogéné le groupe vinyle, nous avons effectué l'oxydation chromique des oxydes et isolé un mélange de  $\gamma$  lactone  $5.6 \mu$  et de cétone saturée  $5.85 \mu$ , alors que nous n'avions pas pu saisir la cétone dans l'oxydation du produit non hydrogéné dont l'oxygène hétérocyclique est de nature allylique. Nous avons pu séparer la cétone à l'aide du réactif de Girard et obtenu une semicarbazone C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F = 166-168°. L'isolement de cette cétone nous avait conduit à adopter définitivement la structure tétrahydropyrannique, les déterminations I.R. et R.M.N. n'ayant pas apporté de preuves structurales. Pour l'alcool I séparé par V.P.C. (Fig. 1) on note les substituants méthyles aux valeurs de  $\tau = 9.01, 8.92$  et  $8.78$ , les protons du cycle -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> dans la région de  $8.30$ ; le système AB<sub>2</sub> du groupement vinyle dans la région 4-5 et le proton adjacent au -OH dans la région  $6.30$ . L'alcool II donne trois pics à  $8.94, 8.87$  et  $8.77$  pour les méthyles,  $8.30$  pour les

protons  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , 6.30 pour le proton en  $\alpha$  du OH. Une étude approfondie de l'effet de la dilution sur la position des raies sera donnée par ailleurs.



Ayant de nouveau repris l'oxydation chromique ménagée en phase benzénique à  $20^\circ$ , des oxydes du linalol et procédant à des prélèvements successifs dès le début de la réaction et les examinant par I.R., nous avons pu constater que la cétone prenait effectivement naissance et se dégradait ensuite en  $\gamma$  lactone: après 5', apparition d'une bande CO unique à  $1730\text{ cm}^{-1}$ ; après 10', apparition d'une bande  $\gamma$  lactone à  $1780\text{ cm}^{-1}$  à côté de la bande carbonyle à  $1730\text{ cm}^{-1}$ ; l'intensité de la bande lactonique est beaucoup plus faible que celle de la bande carbonyle; après 15', cette dernière diminue aux dépens de la bande lactonique; après 20', la bande lactonique ne cesse de s'accroître, la bande cétonique continue à diminuer. La réaction est donc arrêtée au bout de 10', la température étant aux environs de  $30^\circ$ .  $E_{b_{15}} = 80\text{-}85^\circ$ ;  $\text{C}=\text{O}$  cétone saturée,  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma$  lactone  $1780\text{ cm}^{-1}$ . Dans ces conditions les produits carbonylés constituent 20% du mélange, le reste étant de l'alcool initial. La cétone est isolée par le réactif P de Girard; semicarbazone F =  $175\text{-}178^\circ$   $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ ; (trouvé %: C, 58.38; H, 8.70; N, 18.73; O, 14.20. 2.4 D.N.P. F =  $115^\circ$ ;  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$ , trouvé %: C, 54.99; H, 5.71; N, 15.88). La semicarbazone hydrolysée par l'acide oxalique donne la cétone III.



L'alcool tétraméthylé II a été soumis à l'oxydation chromique en phase benzénique et la cétone IV isolée au moyen du réactif de Girard semi-carbazone  $F = 200-203^{\circ} \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ ; (trouvé %: C, 56.66; H, 8.47; N, 19.79; 2.4. D.N.P.  $F = 150-152^{\circ} \text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$  trouvé %: C, 53.56; H, 6.19; N, 16.92).

L'étude I.R. des cétones III et IV montre une intense bande  $\text{C} = \text{O}$  à  $1730 \text{ cm}^{-1}$  et des bandes nombreuses et de forte intensité entre  $900$  et  $1300 \text{ cm}^{-1}$  attribuables à la structure hétérocyclique. Pour la cétone III le spectre R.M.N. (voir Fig. 2) présente des bandes à  $8.74$  et  $8.70$ , une bande centrée à  $7.75$  qui paraît être un système  $\text{A}_2\text{B}_2$  et une bande entre  $5.1$  et  $3.8$ . La première correspond aux méthyles, la deuxième est caractéristique d'un groupement,  $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ , le glissement chimique des protons  $\alpha$  et  $\beta$  est donné par les transitions à  $7.57$  et  $7.91$ . Le glissement chimique des protons  $\alpha$  correspond bien à celles données pour le groupement  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  d'une cétone.<sup>4</sup> La bande comprise entre  $3.8$  et  $5.11$  correspond au groupement vinyle. Pour la cétone IV nous trouvons les bandes méthyles à  $8.74$  et  $8.71$ , la bande  $\text{A}_2\text{B}_2$  est centrée à  $7.80$  avec les deux glissements chimiques à  $7.58$  et  $8.04$ .

Les résultats obtenus nous permettent d'attribuer la structure tétrahydropyrannique à l'oxyde du linalol. Les alcools éthéniques homologues inférieurs et supérieurs du dihydrolinalol sont oxydés directement par  $\text{CrO}_3$  en cétones tétrahydropyraniques puis en  $\gamma$  lactones et acétone; sous l'action des peracides ils donnent de faux époxydes oxydés par  $\text{CrO}_3$  en mêmes produits carbonylés, marquant ainsi les étapes de l'oxydation chromique observée pour certains triterpènes tels ceux de la résine de Dammar; pour expliquer la formation de  $\gamma$  lactone dans cette série un mécanisme avait été décrit;<sup>4</sup> l'intermédiaire hétérocyclique que nous proposons apparaît beaucoup plus logique, l'alcool pyrannique puis la cétone correspondante étant

<sup>4</sup> P. de Mayo, The Higher Terpenoids p. 119. Interscience, New York (1959).

les formes transitoires précédant la dégradation en  $\gamma$  lactone et acétone. La justification finale de ce mécanisme est l'oxydation perphthalique des cétones tétrahydropyranniques en  $\gamma$  lactones et acétone, transformation que nous venons de réaliser.