

L'OXYDE DU LINALOL

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

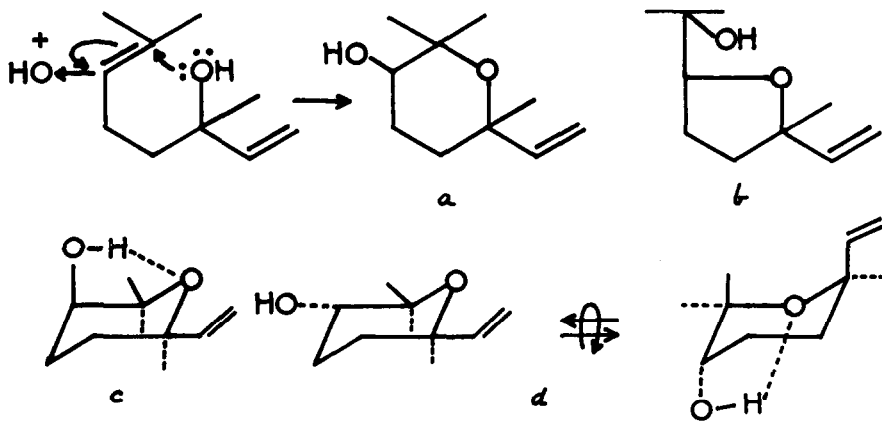
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

(Received 12 June 1962)

NOUS avons montré¹ que l'époxyde du linalol déjà décrit² 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 substitué³ correspondant à (a) dans notre mécanisme.



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

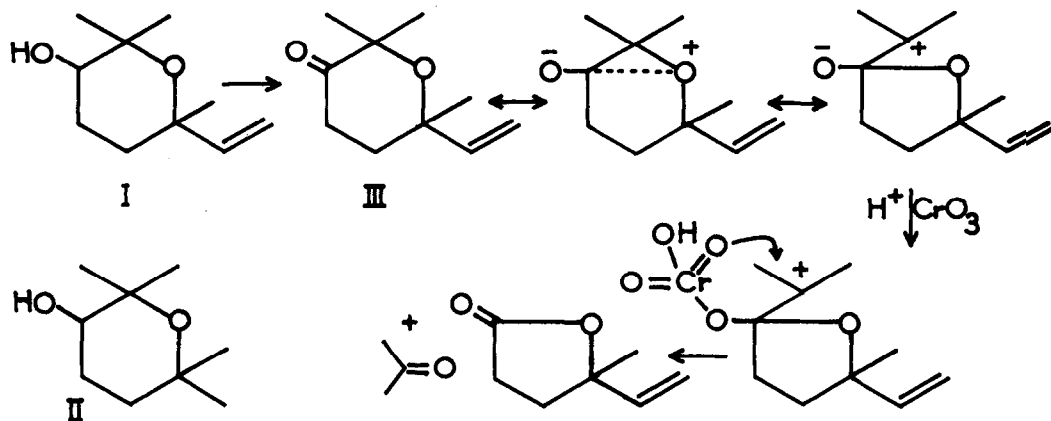
² Naves et Bachmann, Helv. Chim. Acta **28**, 1227 (1945).

³ 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 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_3 , 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 γ 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 γ lactone 5.6μ et de cétone saturée 5.85μ , 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 $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2$, F = $166-168^\circ$. 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ dans la région de 8.30 ; le système AB_2 du groupement vinyle dans la région 4-5 et le proton adjacent au $-\text{OH}$ 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 α 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° , 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 γ lactone: après 5', apparition d'une bande CO unique à 1730 cm^{-1} ; après 10', apparition d'une bande γ lactone à 1780 cm^{-1} à côté de la bande carbonyle à 1730 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° . $E_{b_{15}} = 80\text{-}85^\circ$; $\text{C}=\text{O}$ cétone saturée, 1730 cm^{-1} , γ lactone 1780 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° ; $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$, trouvé %: C, 54.99; H, 5.71; N, 15.88). La semicarbazone hydrolysée par l'acide oxalique donne la cétone III.

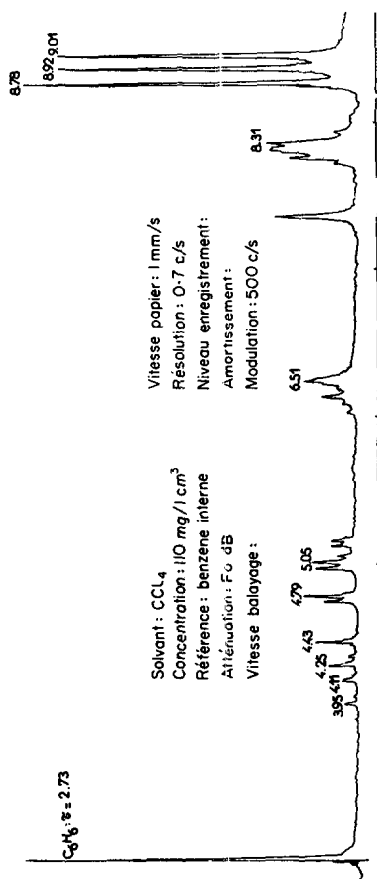


FIG. 1. Spectre RMN de l'alcool I.

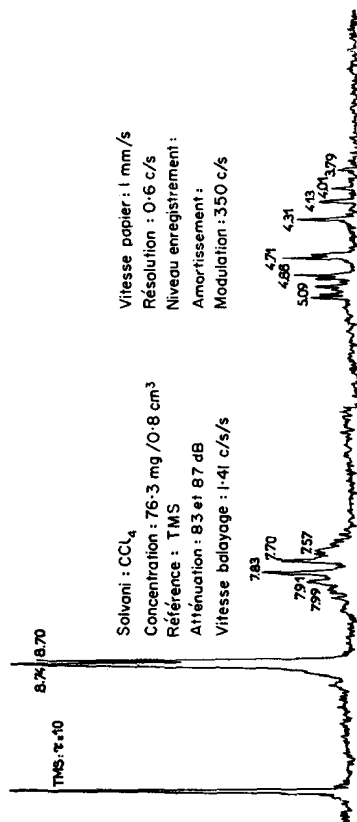


FIG. 2. Spectre RMN de la cétone III.

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 cm^{-1} et des bandes nombreuses et de forte intensité entre 900 et 1300 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 A_2B_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 α et β est donné par les transitions à 7.57 et 7.91 . Le glissement chimique des protons α correspond bien à celles données pour le groupement CH_2 en α d'une cétone.⁴ 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 A_2B_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 CrO_3 en cétones tétrahydropyraniques puis en γ lactones et acétone; sous l'action des peracides ils donnent de faux époxydes oxydés par 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 γ lactone dans cette série un mécanisme avait été décrit;⁴ l'intermédiaire hétérocyclique que nous proposons apparaît beaucoup plus logique, l'alcool pyrannique puis la cétone correspondante étant

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

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