

DETERMINATION DE LA STRUCTURE 3-OXO-3,3a-DIHYDRO-
GAI AZULENE, PRODUIT DE LA REACTION DE DAKIN SUR LE
3-FORMYLGAIAZULENE.

G. Chiurdoglu et R. Fuks^{*1}

Université Libre de Bruxelles, Service de Chimie Organique,

Faculté des Sciences Appliquées, Laboratoire de Chimie

Alicyclique, Faculté des Sciences.

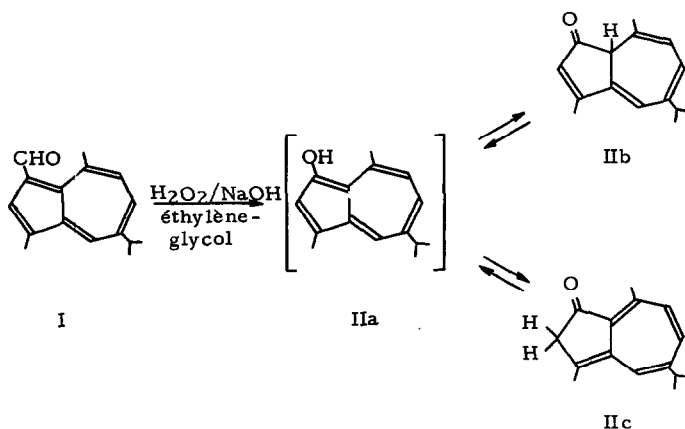
(Received 22 July 1963)

NOUS avons tenté la préparation du 3-hydroxygaiazulène (IIa) par la réaction de Dakin² sur le 3-formylgaiazulène (I). L'oxydation de ce dernier par l'eau oxygénée, en milieu basique et à la température ordinaire, a provoqué la décoloration complète de la solution. On isole, après une heure d'agitation, un produit jaune-pâle cristallin de point de fusion (décomp.) 145-147°. Le rendement est de 60%.

* Adresse actuelle : Union Carbide European Research Associates,
95 rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18, Belgique.

¹ R. Fuks et G. Chiurdoglu, Symposium de l'I. U. P. A. C. Bruxelles,
Juin 1962. Cf. Ind. Chim. Belges 27, 541 (1962).

² Organic Synthesis, Coll. Vol. I, p. 149 (1941).



La détermination de la structure de ce nouveau produit inconnu, fait l'objet de la présente communication

- 1) L'analyse élémentaire de la substance isolée correspond à une formule en $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (Calc. , C 84,07 ; H 8,47. Trouvé, C 84,20 ; H 8,80).
- 2) Son spectre I. R. présente une bande $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1696 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ à 1630 et 1592 cm^{-1}
- 3) Son spectre UV dans l'éthanol présente un palier de 330 à $350\text{ m}\mu$ ϵ : 4.400 et un λ_{max} à $252\text{ m}\mu$ ϵ_{max} 17.000.
- 4) Par hydrogénation dans l'éthanol absolu en présence de Pd/c à 5%, on isole une huile dont le spectre I. R. montre une bande à 1738 cm^{-1} et la disparition des bandes $\nu_{\text{C}=\text{C}}$; 2,4-dinitrophényl-hydrazone : F 184-186°. Analyse : Calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$: C 62,66 ; H 7,51 ; N 13,92. Trouvé, C 63,00 ; H 7,41 ; N 14,00.
- 5) La réduction par H_4LiAl conduit avec un rendement de 25% au gaiazulène, identifié par son trinitrobenzénate. F : 151-152°.

6) La réaction de Grignard avec du bromure de méthylmagnésium a permis d'isoler, avec 10% de rendement, un hydrocarbure azulénique, dont le trinitrobenzénate fond après deux recristallisations à 155-160°. Ce mélange probable d'hydrocarbures azuléniques n'a pas pu être identifié.

L'interprétation de ces résultats est aisée à partir d'une structure IIb proposée pour ce produit inconnu. En effet, le système conjugué de l'azulène est détruit puisque la coloration bleue caractéristique a disparu. Cependant, son squelette est conservé puisqu'il se retrouve après la réduction (voir en 5) et aussi après la réaction de Grignard (voir en 6). On doit supposer la déshydratation spontanée de l'alcool secondaire intermédiaire conduisant au gaiazulène (voir en 5). La structure 3-hydroxy-gaiazulène est exclue puisque le système conjugué de l'azulène a disparu et qu'il n'apparaît pas de bande ν_{OH} dans le spectre I. R. Par contre, le déplacement de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ de 1696 à 1738 cm^{-1} localise la fonction carbonyle sur le cycle en C_5 (d'après 2 et 4). Dans le produit isolé de la réaction de Dakin, cette cyclopentanone est conjuguée à un système de 4 doubles liaisons car son spectre UV ressemble au décatétraénal³ et aussi au 1-éthoxy-3-oxo-3a-phényl-3,3a-dihydroazulène^{4, 5}. L'interprétation de ces spectres

³ E. R. Blout et M. Fields, J. Amer. Chem. Soc. 70, 189 (1948).

⁴ D. H. R. Barton, J. N. Gardner, R. C. Petterson et O. A. Stamm, J. Chem. Soc., 1962, 2708.

⁵ J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker et R. B. Woodward, Helv. Chim. Acta 45, 600 (1962).

UV est discutée par Dale et Hubert⁶.

Le spectre N. M. R. traduit la présence en solution de deux structures. En effet, la complexité et le manque de structure fine de la plupart des raies, ne peut s'interpréter que par l'absence en solution d'une structure unique.

En conclusion, la réaction de Dakin sur le 3-formylgaiazulène conduit au 3-oxo-3,3a-dihydrogaiazulène IIb par l'intermédiaire du 3-hydroxygaiazulène (IIa). En solution IIb existerait sous deux formes voisines en équilibre. Cet équilibre, qui constitue une tautomérie du type énol \rightleftharpoons cétone se réaliserait par l'intermédiaire de la structure 3-hydroxygaiazulène (IIa) ; ce dernier jouant le rôle d'intermédiaire instable lors du passage de IIb vers IIc et inversement.

La mise en évidence d'une structure cétonique non azulénique, prépondérante par rapport à son tautomère hydroxy-azulénique représente un premier cas très intéressant d'une tautomérie de ce type.

Remerciements.

Nous remercions le Docteur J. Dale pour les discussions fructueuses concernant l'interprétation du spectre UV et le Docteur J. Oth et Monsieur R. Mérényi, qui ont relevé et interprété les spectres NMR.

⁶ J. Dale et A. J. Hubert, J. Chem. Soc. 1963 (sous presse).