

DETERMINATION DE STRUCTURE DU



H. Christol et Y. Piétrasanta.

Ecole Nationale Supérieure de Chimie

8, rue de l'Ecole Normale - Montpellier - 34.

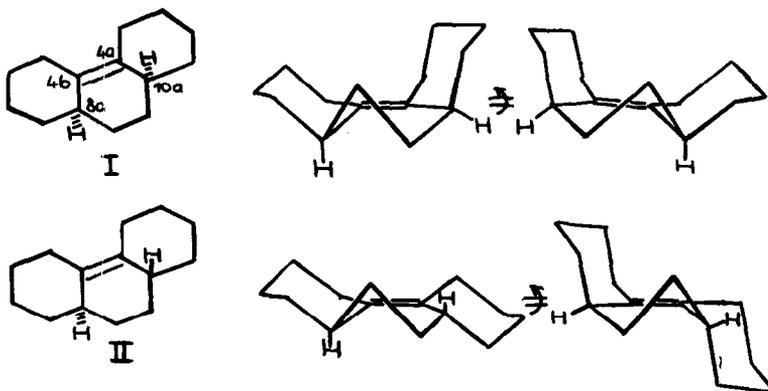
(Received 13 October 1966)

La réaction de Diels-Alder entre le dicyclohexénylène-1,1' et l'éthylène, effectuée à 200° en tube scellé et sous une pression de 75 atm. (1), conduit avec un rendement de 83 % à un produit liquide (éb₂₀ = 150° - 154°) dont l'analyse correspond à celle d'un hydrocarbure dodécahydrophénanthrénique. Il s'agit de savoir si le composé ainsi préparé est pur et de déterminer sa structure.

La C.P.V. réalisée sur colonne d'APIEZON L et sur esters de l'acide succinique ne donne chaque fois qu'un seul pic bien symétrique. De même, la chromatographie sur couche mince de silice - nitrate d'argent ne met en évidence qu'une seule tache.

La double liaison est tétrasubstituée car elle apparaît en RAMAN à 1655 cm^{-1} ; mais en I.R., il n'y a aucune bande $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ vers 1650 cm^{-1} ni $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ entre 3100 et 3000 cm^{-1} .

Le spectre U.V. ($\lambda_{\text{max.}}^{\text{alcool}} 210\text{ m}\mu$, $\epsilon = 10.100$) indique que la double liaison est internucléaire (2), c'est à dire en 4a-4b.



Il y a possibilité d'existence de deux carbures possédant la double liaison en 4a-4b :

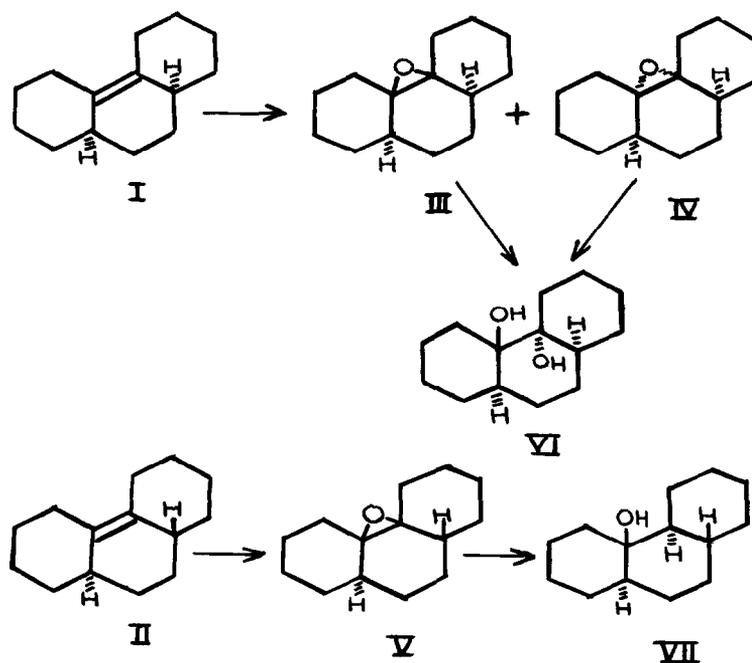
- le $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrène cis I qui possède la jonction de cycles 8a-10a cis. Ce composé possède deux isomères de conformation qui sont inverses optiques. Le carbure I est donc un composé méso.

- le $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrène trans II dans lequel la jonction 8a-10a est trans. Ce composé est un racémique. Si

l'on envisage l'un des énantiomères, il peut exister sous deux conformations limites.

Le produit de la réaction de Diels-Alder précédente ne peut donc être que l'un des deux stéréoisomères I et II ou un mélange des deux. On peut remarquer toutefois que, si le principe d'addition cis d'Alder et Stein (3) est vérifié, nous devons attendre la formation du seul $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrène cis I.

Pour établir la structure on peut, à priori, faire le raisonnement suivant basé sur l'époxydation des carbures dodécahydrophénanthréniques cis I et trans II.



A partir du $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrène cis I, méso, peuvent se former deux époxydes racémiques, l'époxyde β III et l'époxyde α IV.

Par contre, chacun des énantiomères du carbure trans II donne un seul et même époxyde racémique V.

De plus, si l'on envisage l'ouverture en diol trans diaxial des époxydes III et IV de jonction cis on constate que l'époxyde β III comme l'époxyde α IV conduisent au même diol racémique : VI.

La même réaction, effectuée sur l'époxyde de jonction trans V, ne peut conduire également qu'à un diol trans VII, différent du précédent.

Par conséquent si le composé issu de la réaction de Diels-Alder est unique ou bien il s'agit du $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrène cis I et nous devons obtenir deux époxydes conduisant à un seul diol trans diaxial, ou bien il s'agit du $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrène trans II et il ne se formera qu'un seul époxyde conduisant également à un diol.

Si le composé issu de la réaction de Diels-Alder est un mélange des deux carbures cis et trans, on doit pouvoir obtenir trois époxydes conduisant à deux diols différents.

L'action de l'acide perbenzoïque sur le composé issu de la réaction de Diels-Alder conduit, avec un rendement de 97 %, à deux époxydes qui ont des vitesses de migration très voisines en chromatoplaque. Nous avons pu les séparer sur colonne

d'alumine.

Le premier, que l'on obtient dans la proportion de 45 % fond à 76° (trouvé % : C 81,82 H 10,69 O 7,86 , calculé pour $C_{14}H_{22}O$: C 81,55 H 10,68 O 7,77) (I.R. : deux bandes fortes à 913 et 900 cm^{-1}) ; le deuxième qui se trouve en proportion de 55 % dans le mélange fond à 116° (trouvé % : C 80,98 H 10,67 O 7,95) (I.R. : deux bandes fortes à 911 et 907 cm^{-1}).

L'ouverture de l'époxyde F = 76° par le mélange acétone aqueuse - acide sulfurique selon le mode opératoire utilisé par Julia et Lavaux (4) pour l'ouverture en diols trans diaxiaux d'époxydes stéroïdes (5) conduit au diol F = 69-70° (trouvé % : C 75,07 H 10,61 O 14,41. Calculé pour $C_{14}H_{24}O_2$: C 75,00 H 10,71 O 14,29). Le spectre I.R. d'une solution 0,2 M dans CCl_4 présente à 3620 cm^{-1} la bande ν_{OH} libre et une légère bande d'association intermoléculaire de 3550 à 3450 cm^{-1} . Cette dernière disparaît dans le spectre pris en solution $5 \cdot 10^{-3}$ molaire. On a donc bien un diol trans puisqu'il n'y a pas d'association intramoléculaire.

La même réaction effectuée sur l'époxyde F = 116° est beaucoup plus délicate à réaliser ; elle conduit cependant, avec un bon rendement, au même diol F = 70°. En chromatoplaque, le produit présente le même Rf que le diol obtenu par ouverture de l'époxyde F = 76° et son spectre I.R. est superposable.

Puisque les deux époxydes précédents conduisent au même diol trans diaxial, qui ne peut être que le diol VI, nous pouvons affirmer qu'il s'agit des époxydes III et IV de structure

β et α provenant du carbure $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrénique possédant la jonction de cycles 8a-10a cis.

On peut ajouter de plus, que la réaction d'époxydation étant totale, démonstration est faite qu'il n'existe que ce carbure dans les produits de la réaction diénique.

En conclusion, la réaction de Diels-Alder entre le dicyclohexényne-1,1' et l'éthylène conduit uniquement au $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrène cis I.

Références.

- (1) M. Lévy, Thèse, Montpellier (1963).
- (2) P. Bladon, H.B. Henbest et G.W. Wood, J. Chem. Soc. 2737 (1952) ; H. Christol, Y. Piétrasanta et J.L. Vernet, Tetrahedron, 22, 2523 (1966).
- (3) K. Alder et G. Stein, Angew. Chem. 50, 510 (1937).
- (4) S. Julia et J.P. Lavaux, Bull. Soc. Chim. 1238 (1963).
- (5) C.W. Shoppee et D.N. Jones, J. Chem. Soc. 3100 (1957) ; L.F. Fieser et M. Fieser, Steroids, Reinhold Pub. Co, New York, 196-268 (1959).