

ATTRIBUTION DE STRUCTURE AUX EPOXYDES α ET β

4a-4b PERHYDROPHENANTHRENIQUES.

H. Christol et Y. Piétrasanta

Ecole Nationale Supérieure de Chimie

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

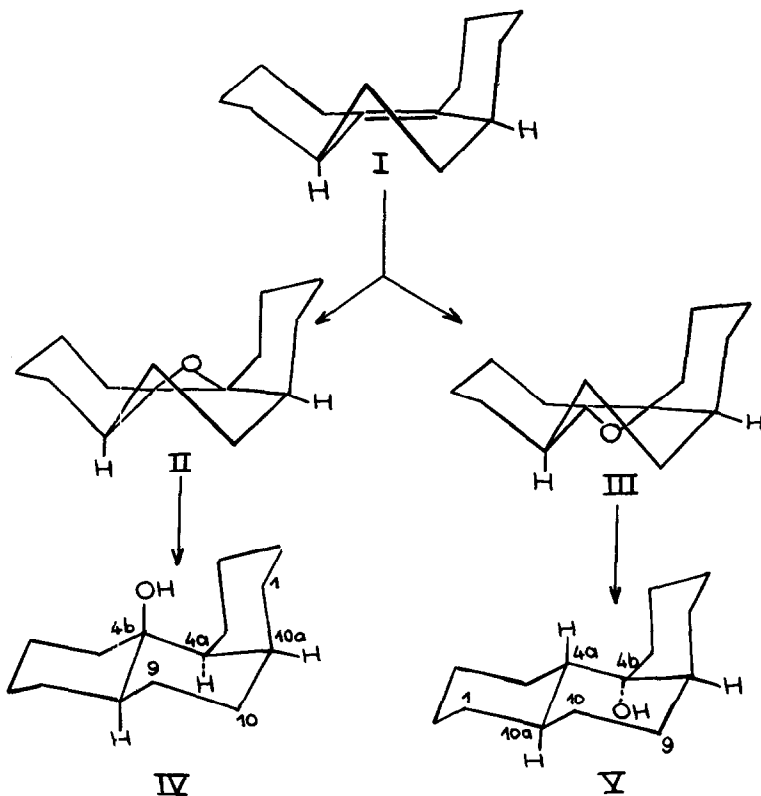
(Received 13 October 1966)

Dans un mémoire précédent (1) nous avons décrit les deux époxydes $F = 76^\circ$ et $F = 116^\circ$ issus du $\Delta^{4a(4b)}$ dodécahydrophénanthrène cis I. Nous nous proposons d'attribuer à chacun d'eux, la structure β II ou la structure α III.

Pour cela on peut penser ouvrir les époxydes $F = 76^\circ$ et $F = 116^\circ$ en alcools perhydrophénanthréniques tertiaires au moyen de l'aluminohydrure de lithium en considérant que cette ouverture est trans diaxiale ainsi qu'il a été démontré en série octalinique (2). On doit ainsi, à partir des époxydes II et III, obtenir respectivement les alcools IV et V possédant la fonction alcool axiale en 4b.

Dans l'alcool IV la jonction de cycles portant la fonction OH est trans, tandis que la jonction 4a-10a est cis.

Nous remarquons que dans ce cas l'hydroxyle est très encombré puisqu'il subit, en plus des interactions 1,3 diaxiales telles que celles dues aux hydrogènes $H_{6\beta}$, $H_{8\beta}$ et $H_{9\beta}$, de fortes



interactions dues aux méthylènes 1 et 3. Par contre dans l'alcool V le groupe hydroxyle situé sur la jonction de cycles 4b-8a cis est plus dégagé. Il n'est soumis qu'aux interactions méta-diaxiales des hydrogènes $H_{4\alpha}$, $H_{10\alpha}$ et $H_{9\alpha}$. Cet hydroxyle

doit par conséquent être plus apte à s'associer intermoléculairement.

L'action de LiAlH_4 sur l'époxyde F = 76° conduit à un alcool solide F = 52°, qui se révèle en chromatoplaque par une seule tache dont la migration est faible lorsqu'on élue avec l'éther de pétrole contenant 15 % d'éther éthylique.

Le spectre I.R. de cet alcool, pris en solution 0,2 M, présente la vibration de valence du groupe hydroxyle libre à 3615 cm^{-1} ainsi qu'une bande d'association intermoléculaire assez intense de 3570 à 3400 cm^{-1} .

Le spectre de R.M.N. de l'alcool F = 52°, pris dans CCl_4 à deux concentrations différentes, montre que le proton hydroxylique résonne à 1,64 ppm pour une concentration de 77 mg dans 0,3 ml alors qu'il se déplace jusqu'à 1,25 ppm lorsqu'on dilue à 0,6 ml.

La réduction de l'époxyde, F = 116°, donne un alcool liquide qui se singularise en chromatoplaque par sa vitesse de migration beaucoup plus grande que celle de l'alcool précédent. Dans les mêmes conditions, les Rf des deux alcools sont entre elles dans le rapport 1/0,4.

Le spectre I.R. de cet alcool présente à 3610 cm^{-1} la bande due à la vibration de valence OH libre, mais en solution 0,2 M la bande d'association intermoléculaire est très faible.

Le spectre de R.M.N. de l'alcool liquide a été pris dans CCl_4 à deux concentrations variant du simple au double :

les spectres sont pratiquement superposables. On relève une raie très fine à 0,96 ppm dont l'aire correspond à un proton. Le massif des protons du squelette perhydrophénanthrénique présente des points culminants à 1,23 ; 1,37 ; 1,44 et 1,56 ppm avec trois pics d'intensité plus faible et décroissante à 1,70 ; 1,98 et 2,15 ppm ; seule la première raie varie en position passant de 0,96 à 0,93 ppm lorsqu'on dilue de moitié, il ne peut s'agir que du proton hydroxylique.

Pour localiser ce proton avec certitude, nous avons pris le spectre du produit dans le diméthylsulfoxyde hexadeutériorié selon la méthode de Chapman et King (3). La liaison hydrogène créée entre le solvant et le groupe -OH déplace le pic correspondant au proton hydroxylique vers les champs faibles. Nous constatons en effet l'apparition d'une raie très fine à 3,33 ppm. L'aspect du spectre est le même que dans le tétrachlorure de carbone : toutes les raies ont subi une translation de 3 Hz vers les champs forts, seule la raie à 0,96 ppm a disparu.

Nous pouvons conclure :

1°/ que nous avons bien affaire à un monol tertiaire puisque le signal à 3,33 ppm est constitué par une seule raie ;

2°/ que cet alcool donne peu d'association intermoléculaire ; ceci est vérifié en I.R. mais aussi en R.M.N. puisque le pic correspondant au proton hydroxylique ne se déplace pratiquement pas lorsqu'on fait varier la concentration. On voit aussi que l'alcool s'associe beaucoup moins que son isomère

avec le support d'alumine puisqu'il migre beaucoup plus en chromatoplaque. Ceci montre que nous avons dans ce dernier cas un alcool possédant l'hydroxyle plus encombré que dans le cas de l'alcool F = 52°.

Il est donc logique d'attribuer à cet alcool liquide la structure IV et à l'alcool F = 52° la structure V. En remontant des alcools aux époxydes, nous attribuerons la structure α à l'époxyde F = 116° et la structure β au composé F = 76°.

Références.

- (1) H. Christol et Y. Piétrasanta, Tetrahedron Letters, mémoire précédent.
- (2) W.G. Dauben, R.C. Tweit et R.Mc. Lean, J. Amer. Chem. Soc. 77, 48 (1955).
- (3) O.L. Chapman et R.W. King, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1256 (1964).