

ELIMINATIONS PAR L'HEXAMÉTAPOL

par Robert HANNA

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de
l'Université Libanaise, Beyrouth (Liban)

(Received in France 19 December 1967)

L'élimination des éléments de HX à partir d'une cétone α -halogénée est une méthode très utilisée, notamment en série alicyclique, pour l'obtention de cétones α, β -éthyléniques (1). Elle est cependant fréquemment accompagnée de réarrangements, conduisant à la cétone α', β' -éthylénique (2). Ces inconvénients sont largement évités par l'emploi du carbonate et du bromure de lithium dans le diméthylformamide (3).

Nous décrivons ici une méthode très simple, qui donne, dans de nombreux cas, des résultats au moins aussi satisfaisants.

Le chauffage à 120-140° d'une cétone α -bromée dans l'hexamétopol (hexaméthylphosphotriamide) (4) donne, habituellement avec des rendements élevés, la cétone α, β -éthylénique sans réarrangement $\alpha \rightarrow \alpha'$. L'isolement peut se faire par simple dilution à l'eau.

Par exemple, les cétones-3 triterpéniques α -bromées (bromo-2 α lanostène-8 one-3 1 et son isomère 2 β 2, bromo-2 α lupanone-3 4, etc.), chauffées à 130-140° pendant 12 h dans l'hexamétopol, donnent les Δ^1 -cétones-3 (3, 5) avec des rendements de 70-90 % (sans optimisation des conditions). De même, la bromo-2 α cholestane-3 donne la cholestène-1 one-3 avec un rendement supérieur à 75 % (12 h, 120°) ; la cholestène-4 one-3 n'a pas été détectée.

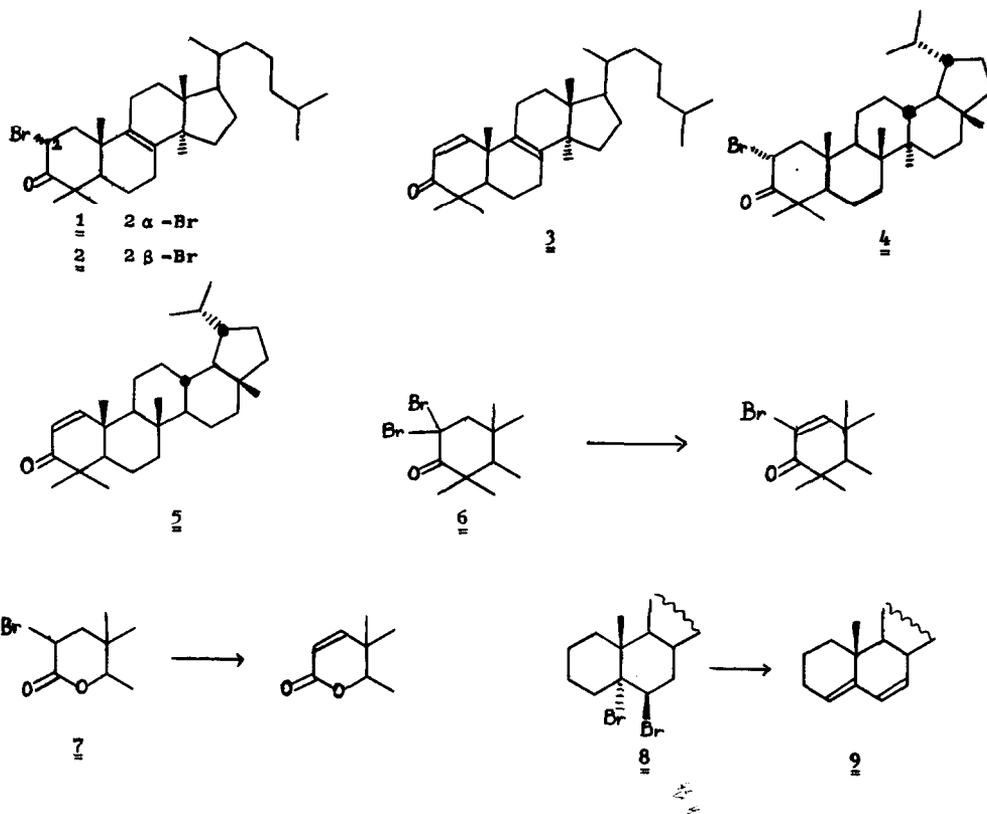
La réaction a également été utilisée en série bicyclique (5), avec des α, α -dibromocétones 6 (donnant les cétones α, β -éthyléniques α -bromées) (6), avec des δ -lactones α -bromées 7 (7) et avec les dibromures (p.ex. 8 \rightarrow 9) (8). Les rendements sont, dans tous les cas étudiés, meilleurs qu'avec la collidine, et au moins aussi bons (parfois bien meilleurs) qu'avec $\text{CO}_2\text{Li}_2/\text{LiBr}/\text{DMF}$.

L'utilisation de solutions d'hexamétopol dans le tétrahydrofurane ou, avec l'hexamétopol pur, l'emploi de températures plus basses (80°), ne conduisent pas à l'élimination cherchée. En solution dans le xylène à reflux, l'élimination se produit lentement.

L'hexamétopol est faiblement basique (4). Son rôle est ici plus complexe

(absence de transposition $\alpha \rightarrow \alpha'$). L'utilité préparative de cette réaction simple nous semblait justifier une description même incomplète.

Ce travail a été réalisé lors d'un séjour au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles Associé au CNRS, à l'Institut de Chimie de Strasbourg. Je remercie le Professeur G. Ourisson pour son hospitalité, et la D.G.R.S.T. pour une bourse de stage.



1. Cf. p. ex. P.A. Hart, dans "Steroid Reactions", C. Djerassi, Ed., Holden-Day, Inc., San Francisco, 1963, Ch.4.
2. a) Ibid., p. 213,
b) R. Hanna, T. Rüll et G. Ourisson, Bull.Soc.Chim.Fr., 1209 (1961).
3. R. Joly, J. Warnant, G. Nominé et D. Bertin, Bull.Soc.Chim.Fr., 366 (1958).
4. H. Normant, Angew.Chem.internat. Edit., 6, 1046 (1967).
5. P. Bey et G. Ourisson, Bull.Soc.Chim.Fr., sous presse.
6. R. Hanna, en préparation ; G. Ponsinet, communication privée.
7. W. Meier et A. Fürst, communication privée.
8. P. Bey, communication privée.