

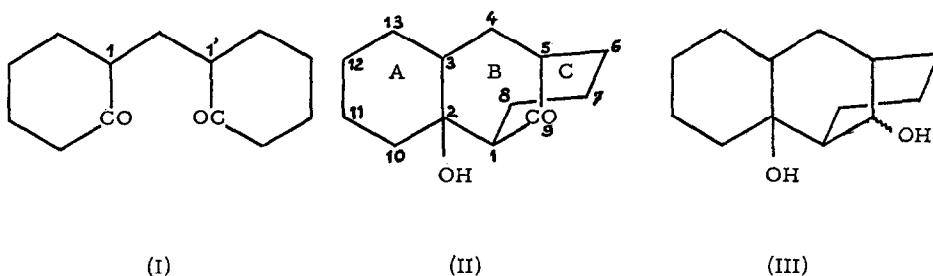
STEREOCHIMIE DU CYCLOHEXANO-2,3 BICYCLO (3,3,1) NONANOL-2
ONE-9 ET DES CYCLOHEXANO-2,3 BICYCLO (3,3,1) NONANEDIOLS-2,9.

MM. Jean Mounet, Jean Huet et Jacques Dreux

Ecole Supérieure de Chimie Industrielle, Laboratoire de Synthèse Organique
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69 - VILLEURBANNE (France).

(Received in France 14 June 1968; received in UK for publication 12 July 1968)

La céto-lisation interne du dioxo-2,2' dicyclohexylméthane (I) conduit à un cyclohexano-2,3 bicyclo (3,3,1) nonanol-2 one-9 (II) ($F = 174^\circ$), pour lequel diverses structures ont été proposées (1).



Les configurations des carbones 1,2,3 et 5 ont été déterminées directement ou après passage aux glycols (III).

- La dicétone (I) existe sous deux formes diastéréoisomères (2) thréo et méso ; on remarque que les carbones 1 et 1' de (I) correspondent aux carbones 3 et 5 du céto (II). Une relation entre leurs configurations ne peut être établie dans le sens dicétone (I) \rightarrow céto (II) : en effet, le céto (II) étant préparé en milieu basique les deux diastéréoisomères de la dicétone (I) sont présents dans le milieu réactionnel.

Par contre, le traitement thermique de (II) dans des conditions telles que la dicétone (I) ne subit pas d'épimérisation, conduit uniquement à la dicétone (I) thréo. Il est ainsi possible de relier les configurations des carbones 3 et 5 du céto (II) aux configurations des carbones 1 et 1' de la dicétone (I) thréo.

- D'autre part la fusion des cycles B et C de (II) fixe les configurations relatives des carbones 1 et 5 : en effet, cette fusion ne peut se faire que de manière cis diaxiale.

- Le cétole (II) conduit par action de l'hydrure de lithium et d'aluminium aux glycols épimères (IIIa, $F = 174^\circ$) et (IIIb, $F = 168^\circ$), ce dernier, obtenu en faible quantité (inférieure à 10 %) n'avait jamais été isolé ; on obtient également ce mélange par hydrogénation catalytique du cétole (II).

Le glycol (IIIa) a déjà été signalé, notamment par Julia et coll. (1) qui a montré pour ce composé l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire et la possibilité d'obtention d'un sulfite cyclique, ce qui implique pour les deux groupes hydroxyles en 2 et 9 une configuration relative cis diaxiale au niveau du cycle B.

On sait que dans un cyclohexanediol-1,3 cis une liaison hydrogène intramoléculaire n'est observée que pour une position cis diaxiale des groupes hydroxyles (4) ; or l'étude en spectroscopie infrarouge des glycols (IIIa) et (IIIb) indique que seul le glycol (IIIa) présente une liaison hydrogène intramoléculaire, ce qui permet d'attribuer les configurations relatives des carbones 2 et 9 de (IIIa) et de (IIIb).

Glycol (a)	ν OH libre (cm^{-1})	ν OH intramol. (cm^{-1})	$\Delta \nu$ OH (cm^{-1})
(IIIa)	3619 ± 1 3609 ± 1 (b)	3505 ± 2	114 ± 3
(IIIb)	$3629,5 \pm 1$ $3607,5 \pm 1$ (b)		

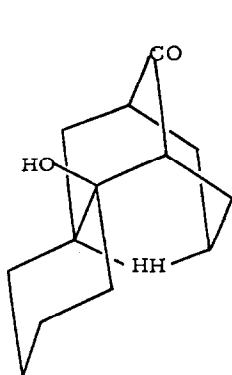
(a) - Mesures effectuées avec un spectrographe Perkin Elmer 225, les glycols étant en solution dans le tétrachlorure de carbone (10^{-3} mole/litre)

(b) - Valeurs correspondant aux groupes hydroxyles tertiaires.

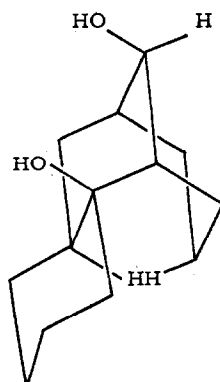
L'examen des spectres infrarouge permet également d'attribuer une conformation triple chaise aux composés (II), (IIIa) et (IIIb).

On constate en effet la présence de bandes anormales (C-H), dues à la proximité des hydrogènes endo en 3 et 7, qui, dans le cas des bicyclo (3,3,1) nonanes, sont caractéristiques de la conformation double chaise (3).

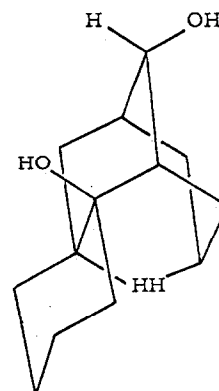
Ces bandes, (mesures effectuées en dispersion dans le bromure de potassium), se situent à 2979 et 1474 cm^{-1} pour le cétole (II) et à 2967 et 1474 cm^{-1} pour les glycols (IIIa) et (IIIb).



(II)



(IIIa)



(IIIb)

La valeur importante observée pour $\Delta \nu(\text{OH})$ pour le glycol (IIIa) par rapport à celle du cyclohexanediol-1,3 cis ($\Delta \nu = 75 \text{ cm}^{-1}$) (4) s'explique, d'une part par la rigidité du cycle B dans lequel toute interconversion est impossible, et d'autre part par effet réflexe (5). On sait en effet que dans un cycle cyclohexanique le rapprochement de deux substituants en 1 et 3 provoque l'éloignement des substituants en 4 et 6 ; ici, la répulsion des hydrogènes endo en 3 et 7 entraîne un rapprochement des groupes hydroxyles axiaux en 2 et 9.

Nous remercions M. le Professeur OURISSON pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

REFERENCES

- (1) S. JULIA et D. VARECH, Compt. Rend., 246, 1559 (1958) ;
 S. JULIA et D. VARECH, Bull. Soc. chim. Fr., 1127 (1959) ;
 S. JULIA, D. VARECH, Th. BÜRER et H. H. GÜNTARD, Helv. chim. Acta,
43, 1623 (1960).

- (2) A. PALSKEY, J. HUET et J. DREUX, Compt. Rend., 262, 1543 (1966) ;
J. MOUNET, J. HUET et J. DREUX, Compt. Rend., 266, 557 (1968).
- (3) W.A.C. BROWN, G. EGLINTON, J. MARTIN, W. PARKER et G. A. SIM
Proc. Chem. Soc., 57 (1964) ;
G. EGLINTON, J. MARTIN et W. PARKER, J. Chem. Soc., 1243 (1965).
- (4) L. P. KUHN, J. Am. Chem. Soc., 74, 2492 (1952).
- (5) C. SANDRIS et G. OURISSON, Bull. Soc. chim. Fr., , 1524 (1958) ;
B. WAEGELL et G. OURISSON, Bull. Soc. chim. Fr., , 495 (1963).