

SYNTHÈSE STÉREOSPECIFIQUE D'UN TÉTRAMÉTHYL-1,1,5,5 SPIRO [2.3] HEXANOL-4

Marcel Bertrand et Robert Maurin

Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité
des systèmes contraints de la Faculté des Sciences de Marseille
associé au C.N.R.S., Place Victor Hugo,

13 - Marseille 3° - France.

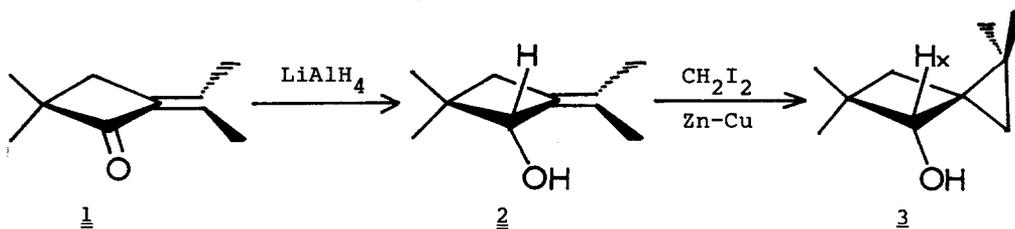
(Received in France 14 June 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

La chimie du spirohexane et de ses dérivés est actuellement en plein développement (1) (2) (3) (4). En particulier, la solvolysé de dérivés substitués en position 4 a fait l'objet de plusieurs travaux récents (1) (2) (3). Le fait de disposer de spirohexanols-4 de stéréochimie connue permettrait d'obtenir des renseignements supplémentaires sur les intermédiaires possibles, et sur la stéréochimie de la réaction elle-même.

Nous nous proposons de décrire ici deux synthèses stéréospécifiques d'un tétraméthyl-1,1,5,5 spiro [2.3] hexanol-4.

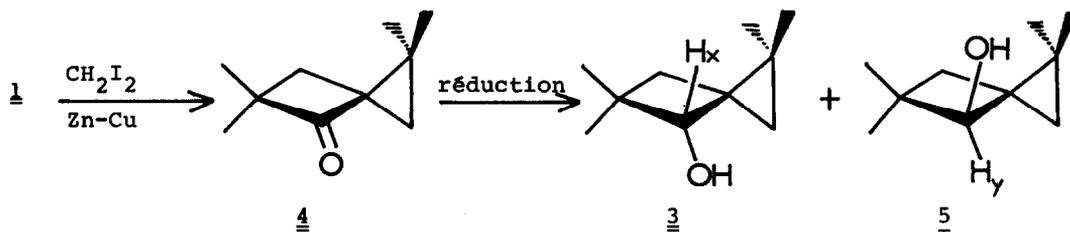
Le point de départ commun est la diméthyl-2,2 isopropylidène-4 cyclobutanone 1, qui peut être obtenue aisément par addition du diméthylcétène au diméthylallène (5).

A - La première synthèse est résumée dans le schéma suivant



Divers auteurs ont montré que la réaction de Simmons et Smith (6) appliquée aux alcools α, β éthyléniques était stéréospécifique, le transfert de méthylène se faisant en cis par rapport au groupement $-\text{OH}$ (7), (8). On peut ainsi attribuer la structure 3 (RMN : $\delta_{\text{H}_x} = 3,73$ ppm dans CCl_4) au tétraméthyl-1,1,5,5 spiro [2.3] hexanol-4 obtenu à partir de l'alcool insaturé 2.

B - On peut également réduire la tétraméthyl-1,1,5,5 spiro [2.3] hexanone-4 (9) préparée par addition du réactif de Simmons-Smith sur la cétone 1 .



Les alcools 3 et 5 sont difficilement séparables mais peuvent être distingués par RMN ($\delta_{\text{H}_y} = 3,9$ ppm dans CCl_4), et leurs proportions peuvent donc être évaluées.

Bien que les diverses méthodes de réduction conduisent toujours au mélange des deux alcools 3 et 5, on a dans certains cas un mélange très enrichi. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec $(i\text{PrO})_3\text{Al-iPrOH}$ (80% de 5, 20% de 3) et avec $\text{Na-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (21% de 5, 79% de 3).

Enfin on peut obtenir l'alcool 3 pur par chauffage prolongé (300 h) des mélanges de 3 et 5 dans l'alcool isopropylique en présence d'acétone et d'isopropylate d'aluminium (10), ce qui constitue également une synthèse stéréospécifique de l'alcool 3.

Bibliographie.

- (1) D.E. Applequist et J.A. Landgrebe, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1543 (1964)
- (2) D.E. Applequist et W.A. Bernett, Tetrahedron Letters, 3005, (1968)
- (3) K.B. Wiberg et J.E. Hiatt, Tetrahedron Letters, 3009, (1968)
- (4) J. Goré, J.M. Denis, P. Leriverend et J.M. Conia, Bull. Soc. Chim. France, 2432 (1968)
- (5) M. Bertrand, R. Maurin et J. Louis Gras (en cours de publication)
- (6) H.E. Simmons et R.D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4256 (1959)
- (7) W. Dauben et G. Berezin, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 468 (1961)
- (8) S. Winstein et J. Sonnenberg, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3235 (1961)
- (9) M. Bertrand et R. Maurin, Bull. Soc. Chim. France, 3549 (1967)
- (10) E.L. Eliel et R.S. Ro, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5992 (1957)