

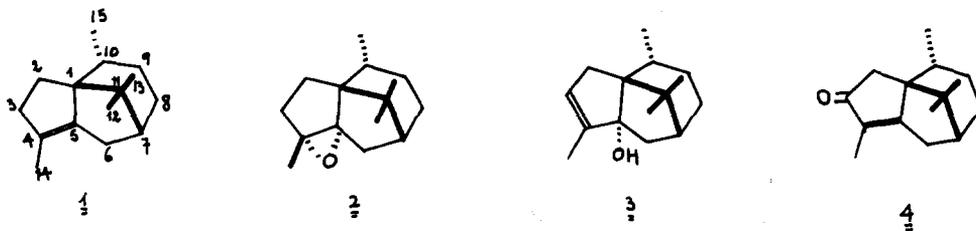
TRANSPOSITION DE L'ÉPOXYDE DU CYPÉRÈNE.  
CORRÉLATION ENTRE LE CYPÉRÈNE ET LE CÉDRÈNE.

LUU Bang, Miguel A. DIAZ-PARRA et Guy OURISSON

Laboratoire associé au C.N.R.S., Institut de Chimie, Esplanade, 67-Strasbourg.

(Received in France 13 November 1968; received in UK for publication 2 December 1968)

Le Cypérène 1 (1) donne aisément un époxyde 2,  $C_{15}H_{26}O$ ,  $F = 42^\circ$ ,  $[\alpha]_D -77^\circ$  (2). Cet époxyde, traité par l'acide formique dans le dioxanne, à froid, donne en quelques secondes un mélange d'une dizaine de produits, dont les trois principaux ont été isolés. Il s'agit d'un diène conjugué très instable, qui n'a pas été étudié (30%), d'un alcool allylique  $C_{15}H_{26}O$ ,  $F = 140^\circ$ ,  $[\alpha]_D -47^\circ$ , dont la structure 3 a été établie par ses propriétés spectrales et par une corrélation simple (3) avec la cypérotundone 4 (4) (env.35%), et d'un glycol dont la structure 5 est déduite ci-après (env.20%).

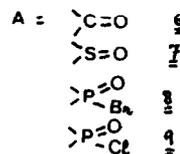
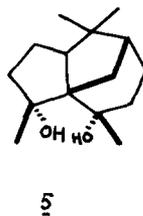
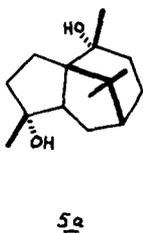
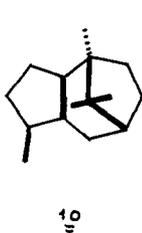


Le glycol 5,  $C_{15}H_{28}O_2$ ,  $F = 163^\circ$ ,  $[\alpha]_D -56^\circ$ , n'est pas l' $\alpha$ -glycol résultant d'une simple ouverture de l'époxyde: dans son spectre de RMN, tous les signaux des groupes méthyles sont des singulets, dont deux sont attribuables à des groupes Me-C- ( $\delta = 0,95$  et  $1,04$ ), et deux à des groupes Me-C-OH ( $\delta = 1,37$  et  $1,51$ ). Ces deux groupes OH tertiaires sont disposés de telle sorte qu'ils permettent la formation facile de dérivés cycliques, avec les chlorures d'acides correspondants, dans la pyridine:

- carbonate 6  $C_{16}H_{24}O_3$ ,  $F = 152^\circ$ ,  $[\alpha]_D -144^\circ$ ,  $\nu(C=O) 1720\text{ cm}^{-1}$  (cycle à 6 chaînons au moins (5));
- deux sulfites 7  $C_{15}H_{24}O_3S$ ,  $F = 112^\circ$ ,  $[\alpha]_D -25^\circ$  et  $F = 128^\circ$ ,  $[\alpha]_D -53^\circ$ , épimères au niveau du soufre et interconvertibles par simple chauffage;
- deux bromophosphoridates 8  $C_{15}H_{24}O_3PBr$ ,  $F = 126^\circ$ ,  $[\alpha]_D -34^\circ$  et  $F = 128^\circ$ ,  $[\alpha]_D -40^\circ$ , épimères au niveau du phosphore;
- un chlorophosphoridate 9  $C_{15}H_{24}O_3PCl$ ,  $F = 134^\circ$ ,  $[\alpha]_D -41^\circ$ .

La considération des divers mécanismes possibles pour une transposition de l'époxyde 2 (vide infra) nous a conduits à postuler deux structures pour le glycol  $F = 163^\circ$ , 5 ou 5a. Cette seconde structure aurait pu permettre une corrélation avec le  $\beta$ -patchoulène 10, corrélation qui a échoué. Par contre la structure 5 a été confirmée par une corrélation avec un

produit de structure connue, le cédrène 11.



#### Corrélation cédrène-glycol 5.

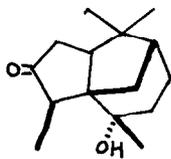
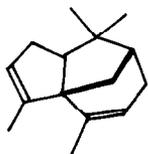
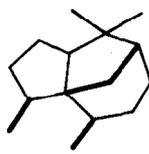
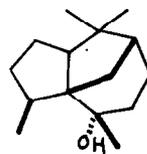
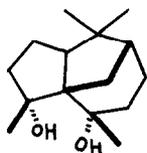
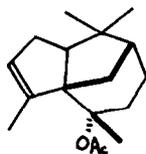
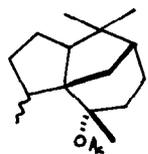
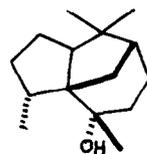
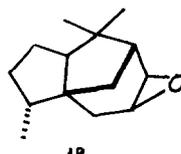
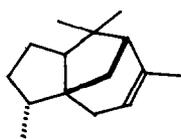
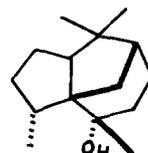
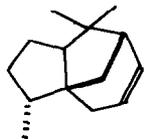
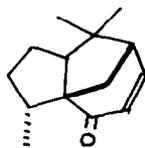
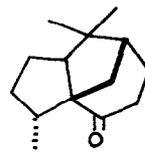
Cette corrélation a été réalisée en préparant, à partir des deux substances, le même alcool tertiaire 17.

Le glycol 5, traité par  $\text{AcCl}$  dans le benzène sous reflux donne un acétate éthylénique 12,  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ,  $F = 45^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -33^\circ$ , dont l'hydroboration suivie d'oxydation chromique donne un cétole 13,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -59^\circ$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) 1725 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\epsilon_{296} -2,5$ . L'hydrogénation de l'acétate 12 par  $\text{PtO}_2/\text{AcOH}$  est accompagnée d'hydrogénolyse, et donne l'hydrocarbure 14 (80%) à côté d'un mélange de deux acétates épimères; le même hydrocarbure 14 est obtenu par hydrogénation ( $\text{PtO}_2/\text{AcOH}$ ) du diène 15 obtenu par pyrolyse de 12 ( $350^\circ$ , solution dans  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). Par contre, les deux acétates épimères 16 ont pu être obtenus, en mélange non séparable, par hydrogénation de 12 avec  $\text{PtO}_2/\text{AcOEt}$ . Les alcools correspondants ont été obtenus par réduction par  $\text{LiAlH}_4$ ; ils sont séparés sur colonne de silice. Les deux alcools 17a et 17b,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  ont ainsi été isolés.

Le cédrène 11 a été transformé par une méthode connue en nor-cédrène 18 (6a). L'oxydation chromique de nor-cédrène donne, à côté de l'époxyde 19 déjà connu (6b) la nor-cédrénone 20,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ ,  $F = 30^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -158^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{FtOH}} 230 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10700$ ), IR 1660 et  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\epsilon_{341} -2,30$ . L'hydrogénation de cette cétone (Pd/C, EtOH) donne la nor-cédranone 21,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ ,  $[\alpha]_D^{20} -91^\circ$ ,  $\Delta\epsilon_{303} -1,17$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) 1697 \text{ cm}^{-1}$ ; qui donne elle-même, par action du méthyl-lithium dans l'éther, un méthyl-carbinol. L'identification de ce méthyl-carbinol  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  avec l'alcool le moins polaire 17a découle de l'identité de leurs  $R_F$ , de leurs spectres de masse, de leurs spectres IR et de leurs spectres de RMN (7).

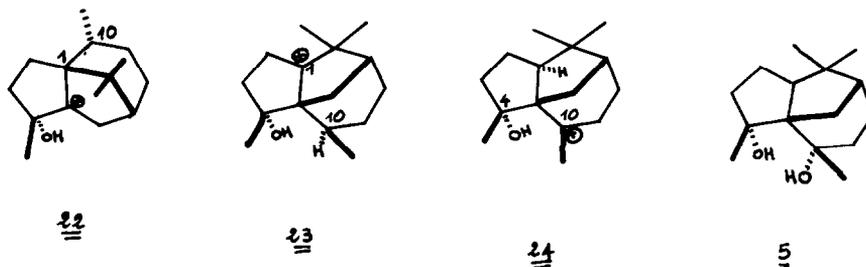
#### Confirmation de la structure du glycol 5.

La structure 5 a été confirmée par une étude radiocristallographique du bromophosphoridate 8,  $F = 128^\circ$  (8). La configuration ainsi prouvée impose une configuration  $\alpha$  pour l'époxyde 2, et est en accord avec les configurations que l'on peut déduire d'une considération de modèles moléculaires pour les produits 17.

13151417<sup>b</sup>5121617<sup>a</sup>1911182021

Mécanisme de la transposition.

Dans l'ouverture acido-catalysée de l'époxyde 2, la liaison C5/O est en cis par rapport à la liaison C-1/C-10 qui migre; la première étape ne peut donc pas être concertée, et l'ion 22 doit être un intermédiaire. Il donne l'ion transposé 23, dans lequel l'atome d'hydrogène  $\alpha$  en



C-10 doit migrer vers C-1 (quel que soit le mécanisme précis de cette migration) et se retrouve en  $\alpha$  dans sa nouvelle position-24. L'hydratation de l'ion 24, en C-10, est elle aussi nécessairement non-concertée, et peut être déterminée par le voisinage du groupe OH en C-4.

NOTES ET REFERENCES

- 1) B. TRIVERDI, O. MOTL et F. ŠORM, Chem. and Ind., p. 1284 (1963);  
B. TRIVERDI, O. MOTL et F. ŠORM, Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 1675 (1964);  
H. HIKINO, K. AOTA et T. TAKEMOTO, Chem. and Pharm. Bull. (Japan), 14, 890 (1966).
- 2) Tous les composés dont le formule moléculaire est précisée ont fourni des analyses centésimales satisfaisantes. Les propriétés spectrales (I.R., R.M.N., U.V.) sont en accord avec les structures indiquées;  $[\alpha]_D$  dans  $\text{CHCl}_3$ ; R.M.N. dans  $\text{CDCl}_3$  avec T.M.S. comme référence interne (60 MHz unités  $\delta$ ); I.R. dans  $\text{CHCl}_3$ .
- 3) M.A. DIAZ-PARRA, Thèse de Doctorat d'Université, Strasbourg (1967).
- 4) H. HIKINO, K. AOTA et T. TAKEMOTO, Chem. and Pharm. Bull. (Japan), 13, 628 (1965).
- 5) J. NEMIROWSKY, J. Prakt. Chem., 28, 439 (1883); Pl. A. PLATTNER, A. FÜRST, F. KOLLER et W. LANG, Helv. Chim. Acta, 31, 1455 (1948).
- 6a) W. TREIBS, Ber., 70, 2060 (1937).
- 6b) W. WOJNAROWSKI, Travaux non publiés.
- 7) Les spectres I.R. et de masse des 2 produits sont identiques, mais le spectre R.M.N. de l'alcool dérivant du cédrène possède un pic à 1,25 ppm qui n'existe pas dans le spectre de l'alcool dérivant du glycol, les autres pics étant identiques. Par deux sublimations successives ce pic supplémentaire a diminué de 20%, nous n'avons pas réussi à le faire disparaître complètement; il est sans doute dû à une impureté.
- 8) H. DREYFUS, J.C. THIERRY et P. WEISS, Travaux à publier.