

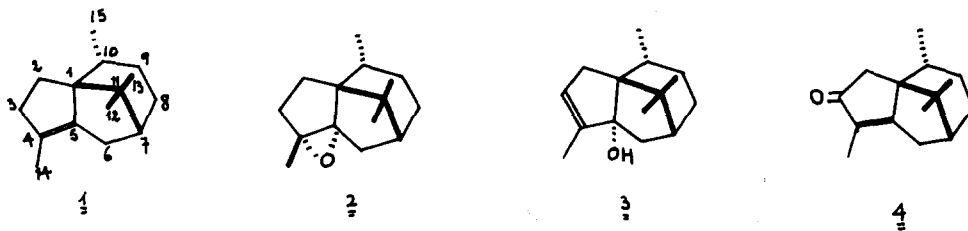
TRANSPOSITION DE L'ÉPOXYDE DU CYPÉRÈNE.
CORRÉLATION ENTRE LE CYPÉRÈNE ET LE CÉDRÈNE.

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%).

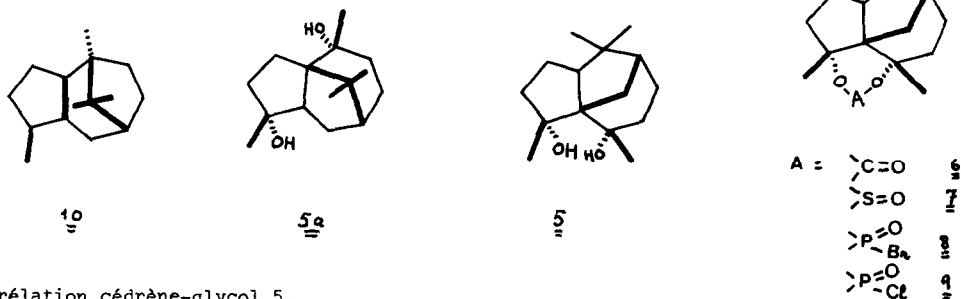


Le glycol 5, $C_{15}H_{28}O_2$, $F = 163^\circ$, $[\alpha]_D -56^\circ$, n'est pas l' α -glycol résultant d'une simple ouverture de l'époxyde: dans son spectre de RMN, tous les signaux des groupes méthyles sont des singulets, dont deux sont attribuables à des groupes Me-C- ($\delta = 0,95$ et $1,04$), 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 β -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.

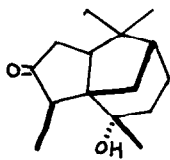
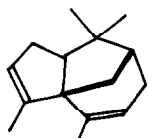
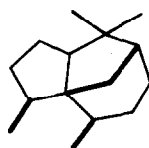
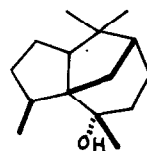
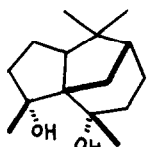
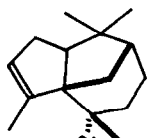
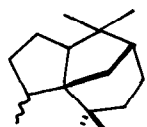
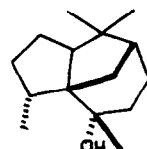
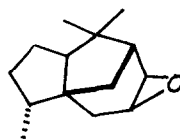
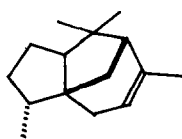
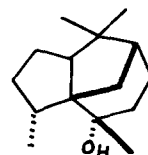
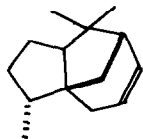
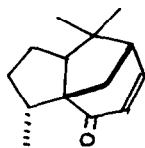
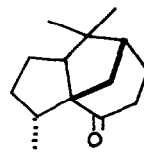
Cette corrélation a été réalisée en préparant, à partir des deux substances, le même alcool tertiaire 17.

Le glycol 5, traité par 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 PtO_2/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 (PtO_2/AcOH) du diène 15 obtenu par pyrolyse de 12 (350° , solution dans C_6H_{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 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 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).

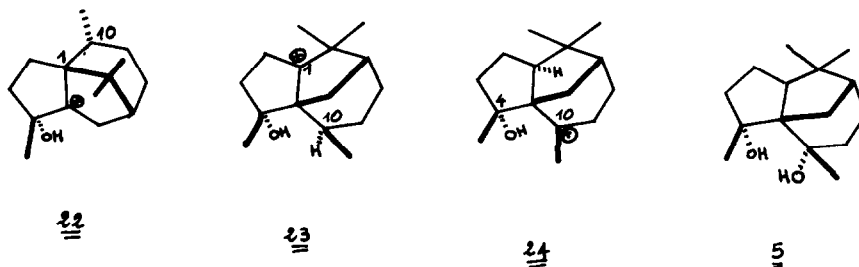
Confirmation de la structure du glycol 5.

La structure 5 a été confirmée par une étude radiocristallographique du bromophosphoridate 8, $F = 128^\circ$ (8). La configuration ainsi prouvée impose une configuration α 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.

13151417b5121617a1911182021

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 α en



C-10 doit migrer vers C-1 (quel que soit le mécanisme précis de cette migration) et se retrouve en α 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 CHCl_3 ; R.M.N. dans CDCl_3 avec T.M.S. comme référence interne (60 MHz unités δ); I.R. dans 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.