

CETOLISATION INTERNE DU DIOXO-2,4' DICYCLOHEXYLMETHANE.

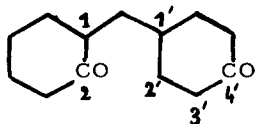
MM. Jean Mounet, Jean Huet et Jacques Dreux.

Département de Chimie Organique. Laboratoire de Synthèse Organique, E.S.C.I.L.

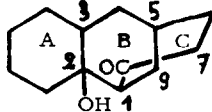
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69 - VILLEURBANNE (France).

(Received in France 9 December 1968; received in UK for publication 31 January 1969)

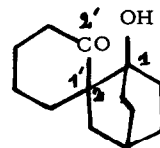
La céto-lisation interne du dioxo-2,4' dicyclohexylméthane (I) peut conduire, soit aux cyclohexano-2,3 bicyclo [3,3,1]nonanol-2 one-8 (II), soit au (bicyclo [2,2,2] octanol-1)-2 spiro-1' cyclohexanone-2' (III); en effet, la cyclisation peut se produire entre les carbones 3' et 2 ou 1 et 4'. D'autre part, en raison de la fusion cis diaxiale des cycles B et C, le céto-l (II) ne présente que quatre diastéréoisomères.



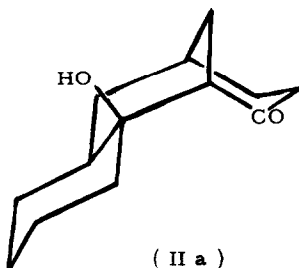
( I )



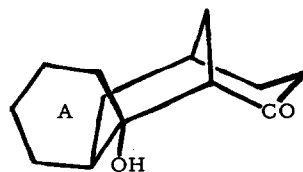
( II )



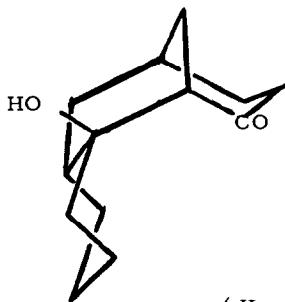
( III )



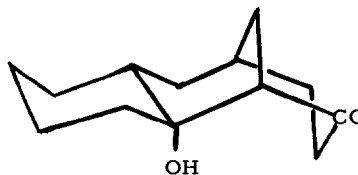
( II a )



( II b ) A Conformation Chaise



( II c )



( II d )

La céto-lisation basique de la dicétone (I), synthétisée selon la méthode de BEC et HUET (1), conduit en fait à deux cétoles : (IIa) ( $F = 107^\circ$ ) majoritaire, et (IIb) ( $F = 133^\circ$ ).

L'étude des spectres infrarouges permet d'attribuer au cétole (IIa) ( $F = 107^\circ$ ) un groupe hydroxyle axial  $\nabla(C-O) = 968 \text{ cm}^{-1}$  et au cétole (IIb) ( $F = 133^\circ$ ) un groupe hydroxyle à caractère mixte axial-équatorial  $\nabla(C-O) = 1004 \text{ cm}^{-1}$ . Si l'on remarque que seuls les deux isomères (IIa) et (IIb) présentent un groupement hydroxyle axial par rapport aux cycles A et B, le cétole ( $F = 107^\circ$ ) peut avoir, soit la configuration (IIa) soit la configuration (IIc) ; de même, le cétole ( $F = 133^\circ$ ) aura la configuration (IIb) ou la configuration (IId).

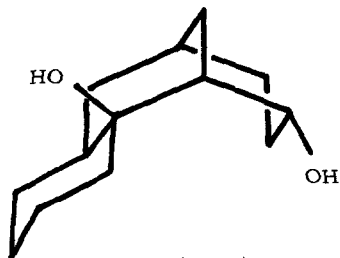
Ces incertitudes ont été levées en réduisant les cétoles en glycols par le borohydrure de sodium. En effet, parmi les glycols provenant de la réduction d'un cétole (II) et présentant un groupe hydroxyle secondaire équatorial, seuls les produits de réduction des cétoles (IIb) et (IId) peuvent présenter une liaison hydrogène intramoléculaire. L'examen en spectroscopie infrarouge des glycols (IVa) ( $F = 115^\circ$ ) et (IVb) ( $F = 111^\circ$ ) obtenus respectivement par réduction des cétoles (IIa) et (IIb), indique une liaison hydrogène intramoléculaire seulement pour le glycol (IVb), ce qui permet d'attribuer au cétole ( $F = 133^\circ$ ) la structure (IIb) et au cétole ( $F = 107^\circ$ ) la structure (IIa) ; les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

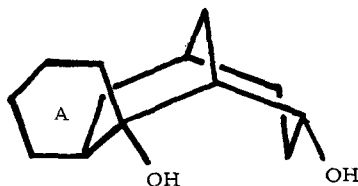
Composés (a)	$\nabla$ OH libre ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nabla$ OH lié ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta \nabla$ OH ( $\text{cm}^{-1}$ )
(IIa)	$3609 \pm 1$		
(IIb)	$3593 \pm 1$	$3487 \pm 2$	$106 \pm 3$
(IVa)	$3624 \pm 1$		
	$3584 \pm 1$ (b)		
(IVb)	$3618 \pm 1$	$3516 \pm 2$	$102 \pm 3$
	$3585 \pm 1$ (b)		

(a) Mesures effectuées avec un spectographe Perkin-Elmer 225, les produits étant en solution dans le tétrachlorure de carbone, à une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  moles/litre.

(b) Valeurs correspondant aux groupes hydroxyles tertiaires.



( IVa )

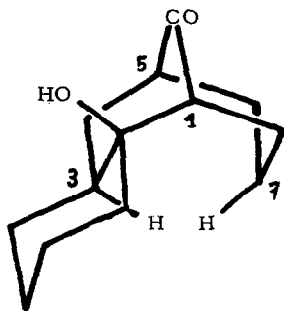


( IVb ), A Conformation Chaise

Si dans un bicyclo [3, 3, 1] nonane, la conformation double chaise provoque l'apparition de bandes de vibration anormale  $\nu_{C-H}$  situées dans les régions  $2980$  et  $1480\text{ cm}^{-1}$  (2), l'absence de ces bandes dans le cas des cétoles (IIa) et (IIb) nous permet d'attribuer à ces composés les conformations chaise et bateau pour les cycles B et C. Par contre, dans le cas des glycols (mesures effectuées en dispersion dans le bromure de potassium), la présence de ces bandes à  $2963$  et  $1474\text{ cm}^{-1}$  pour (IVa) et à  $2990$  et  $1480\text{ cm}^{-1}$  pour (IVb) permet l'attribution d'une conformation double chaise pour les cycles B et C.

Si l'on remarque que la conformation du cycle C est bateau dans le cas du cétole (IIa) et chaise pour la cyclohexano-2, 3 bicyclo [3, 3, 1] nonanol-2 one-9 (V) (3) il est possible d'évaluer l'énergie "E" due à l'interaction des hydrogènes en 3 et 7 pour un système bicyclo [3, 3, 1] nonane de conformation double chaise.

Dans le cas du cétole (IIa), "E" est supérieure à la différence d'énergie existant entre les conformations chaise et bateau du cycle C. Par contre, "E" est inférieure à la différence d'énergie existant entre les conformations chaise et bateau du cycle C du cétole (V). Ceci est en relation avec les positions différentes du groupe carbonyle dans les cycles C des deux cétoles (II) et (V).



( V )

Pour le cétole (V), la différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cycle C assimilé à une cyclohexanone est de 5,6 kcal/mole (4), cette valeur doit être corrigée pour tenir compte d'une part du remplacement des hydrogènes axiaux en 1 et 5 par des substituants qui introduisent deux interactions du type butane gauche (1,70 kcal/mole) et d'autre part du remplacement dans la forme bateau de deux hydrogènes éclipsés, par deux interactions : groupe alcoyle-hydrogène éclipsé (0,5 kcal/mole), par suite : "E" < 4,4 kcal/mole. Le même raisonnement effectué sur le cétole (IIa) en prenant 2,8 kcal/mole comme différence d'énergie entre les formes chaise et bateau de la cyclohexanone (4) donne "E" > 2,2 kcal/mole.

On peut donc situer la valeur de "E" entre 2,2 et 4,4 kcal/mole, résultat en accord avec les calculs de APPLETON et coll. (5) donnant pour "E" la valeur 3 kcal/mole.

#### REFERENCES

- (1) J. M. BEC et J. HUET, à paraître.
- (2) 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).
- (3) J. MOUNET, J. HUET et J. DREUX, Tetrahedron Letters, 4367 (1968).
- (4) E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL et G. A. MORRISON, Conformational Analysis, Interscience Publishers, New-York, 472 (1965).
- (5) R. A. APPLETON, C. EGAN, J. M. EVANS, S. H. GRAHAM et J. R. DIXON, J. Chem. Soc. (C), 1110 (1968).