

LE TRANSFERT 1,5 D'HYDROGENE DANS LE COMPORTEMENT THERMIQUE
DES VINYL-1 CYCLANEDIOLS-1,2.

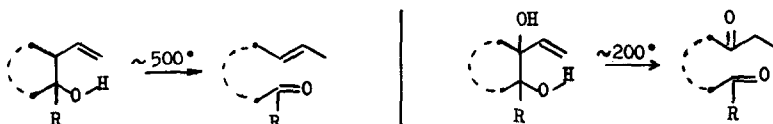
J.M. Conia et J.P. Barnier.

Laboratoire d'Etude des Carbocycles
Equipe de Recherche Associee au C.N.R.S.
Universite de Caen.

(Received in France 12 May 1969; received in UK for publication 4 June 1969)

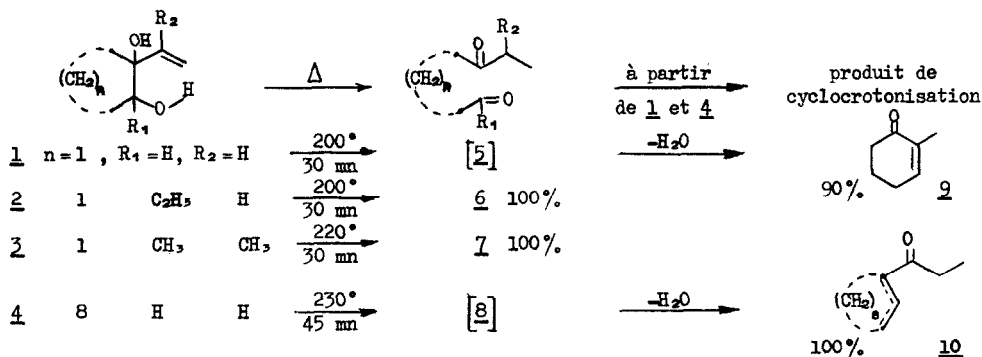
Il a été montré (voir la précédente communication) que, dans le chauffage, à 165°, du trans-divinyl-1,2 cyclopentanediol-1,2, la transposition de Cope bis-énologique est en compétition avec le transfert 1,5 d'hydrogène, lequel conduit à l'énedione d'ouverture : la nonène-1 dione-3,7. L'énedione diméthylée-2,8 correspondante est même le seul produit formé dans le chauffage, à 135°, du diisopropényl-1,2 cyclopentanediol-1,2. Par contre, à partir des cyclanediols analogues, de plus grande taille de cycle, on n'observe que la seule transposition de Cope (1).

Lorsque celle-ci est gênée stériquement, c'est donc le transfert 1,5 d'hydrogène qui a lieu ; à plus forte raison doit-il être attendu si la transposition de Cope est exclue, par exemple à partir des monovinyl-1 cyclanediols-1,2. La présente communication rapporte quelques-uns des résultats obtenus dans l'étude du comportement thermique de tels diols. On va constater que, comme les allylcarbinols (2), mais à température moins élevée, ces vinyldiols subissent le transfert 1,5 d'hydrogène. L'intérêt préparatif apparaîtra clairement.



Les trois diols 1, 2 et 3 ont été préparés à partir de la cyclopentanedione-1,2. Par action de $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$ (deux moles) celle-ci conduit à la vinyl-2 cyclopentanol-2 one-1, qui, d'une part, réduite par LiAlH_4 donne le vinyl-1 cyclopentanediol-1,2 (1) et d'autre part, traitée par $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (deux moles) donne l'éthyl-1 vinyl-2 cyclopentanediol-1,2 (2). De même, par action de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{MgBr}$, la dione conduit à l'isopropényl-2 cyclopentanol-2 one-1, laquelle, traitée ensuite par CH_3MgI donne le méthyl-1 isopropényl-2 cyclopentanediol-1,2 (3). Les rendements de ces diverses réactions sont satisfaisants. Les trois diols sont de structure trans, comme le montrent les spectres IR des diols saturés correspondants obtenus par hydrogénation catalytique (à ce sujet, voir (3)).

Par chauffage en tube scellé "pyrex", le diol 1 conduit à la méthyl-2 cyclohexène-2 one-1 (9) identifiée par comparaison avec un échantillon authentique ; le céto-aldéhyde d'ouverture (5) n'est pas isolé, car il subit rapidement la cyclocrotonisation. Il s'agit d'une synthèse intéressante de (9), par ailleurs peu accessible. Le comportement thermique des diols 2 et 3 est identique, mais les diones formées, respectivement la nonanedione-3,7 (6), F 57°, bis-DNP : F 182° (en accord avec (4)) et la méthyl-7 octanedione-2,6 (7), bis-DNP : F 200°, sont isolables quantitativement. En opérant à température plus élevée, on peut obtenir le produit de cyclocrotonisation ; ainsi, chauffé à 220° pendant 1 h, le diol 2 conduit, à côté de 6, à la méthyl-2 éthyl-3 cyclohexène-2 one-1 ;

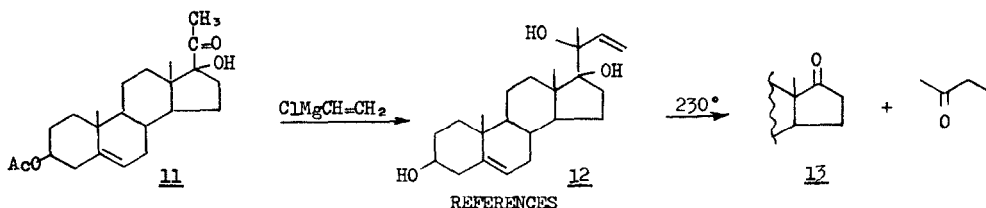


DNP : F 150° (en accord avec (4)).

D'autre part, par action de $ClMgCH=CH_2$ sur la cyclododécanelone, obtenue par oxydation de l'époxyde de cyclododécène par le DMSO en présence de $BF_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, on a préparé le vinyl-1 cyclododécenediol-1,2 (4), F 168-169°. Par chauffage il donne, via le céto-aldéhyde (8) non isolé, un liquide : le propionylcycloundécène (10), surtout déconjugué ($\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}), DNP : F 125°, né de la cyclocrotonisation conduisant au cycle en C_{11} , décelable, en RMN, par le triplet du méthyle d'éthyle (δ 1,00 ppm).

Outre l'intérêt d'un tel réarrangement pour la synthèse des composés bicarbonylés acycliques ou des cétones de cyclocrotonisation correspondantes, on signalera son utilité dans des réactions de dégradation telle que la conversion des hydroxy-17 céto-20 stéroïdes en céto-17 stéroïdes.

On convertit ainsi aisément l'acétate de prègnène-5 diol-3,17 one-20 (11)(5) en le céto-20 stéroïde correspondant, en passant au vinyltriol (12), F 169-170°, par action de $ClMgCH=CH_2$ dans le THF (10 moles), qu'on chauffe alors sous vide de la trompe à 230° pendant 30 mn ; on obtient l'androstène-5 ol-3 one-20 (13), F 150°, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. On peut piéger et identifier la seconde cétone, née du transfert 1,5 d'hydrogène : la butanone. A partir de 1 g de 11, on obtient 0,80 g de 12 qui donne 0,60 g de 13, tous trois cristallisés.



- (1) - P. Lriverend et J.M. Conia - Tetrahedron Letters, ce numéro (1969)
- (2) - R.T. Arnold et G. Smolensky - J. amer. chem. Soc. **80**, 4918 (1960)
- (3) - P. Lriverend, E. Brown, J.P. Barnier et J.M. Conia - Bull. Soc. chim. 2630 (1968)
- (4) - R. Criegee et collaborateurs - Annalen, **599**, 81 (1956)
- (5) - Composé dd à l'obligeance du Dr. H.L. HERZOG (Schering Corporation, Bloomfield) que nous remercions vivement.