

SYNTHÈSE DE BORNEOL DEUTÉRIÉ EN C-5 ET C-6 POUR LA MISE EN EVIDENCE, EN R.P.E., DE COUPLAGES A LONGUE DISTANCE.

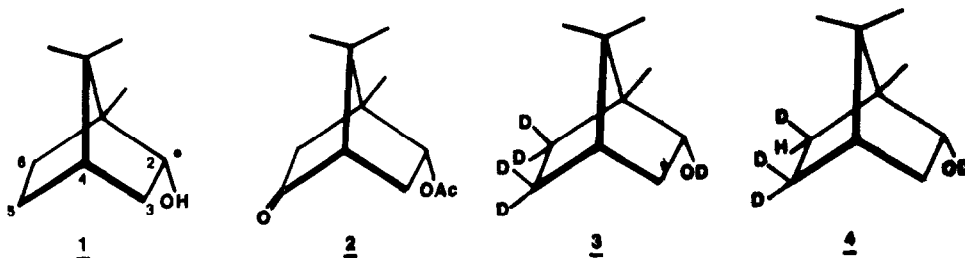
J. GLOUX & M. GUGLIELMI

Laboratoire de Résonance Magnétique

Centre d'Etudes Nucléaires, 38-Grenoble, France

(Received in France 31 January 1969; received in UK for publication 19 June 1969)

L'irradiation γ du bornéol (1) donne naissance à un radical libre dont le spectre de R.P.E. présente une interaction hyperfine avec trois protons, de couplages : 30,0 - 16,2 et 8,0 Gs. Pour que ce spectre soit en accord avec le radical de structure 1, il faut supposer, par analogie avec les bicyclo - semi-diones (2), que le spin électronique, localisé ici en C-2, présente une interaction à longue distance avec l'un des protons du carbone C-6. Pour confirmer cette hypothèse nous avons synthétisé du bornéol sélectivement deutérié en C-5 et C-6.



Nous avons réduit l'acétoxyépicaembre 2 par la méthode de Wolff-Kishner (3) en utilisant des réactifs deutériés*. Le milieu basique requis favorise les trois stades de réaction :

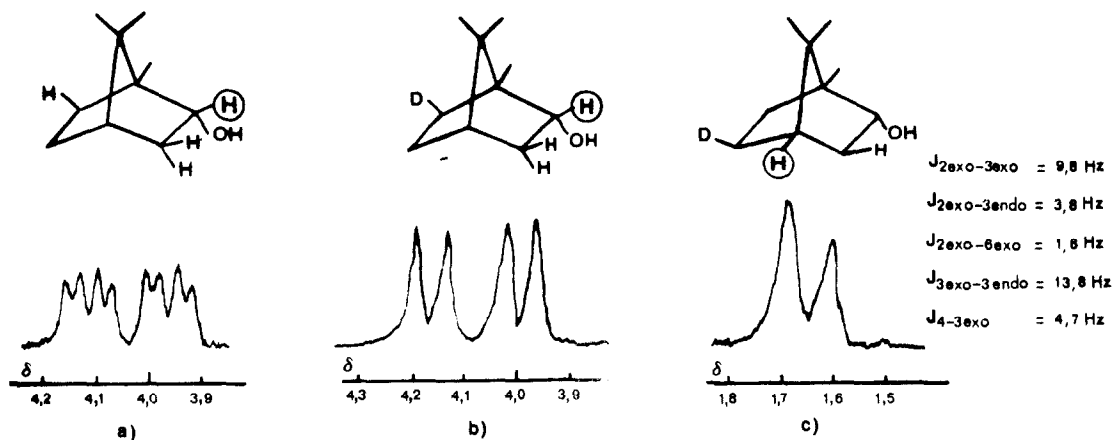
- 1°. l'échange par énoilisation. des hydrogènes en α de la cétone avec les deutériums du solvant (4),
- 2°. la saponification de l'acétate,
- 3°. la réduction du carbonyle en groupe CD_2 par l'intermédiaire de l'hydrazone.

L'analyse par spectrométrie de masse (5) des composés formés, donne 77 % de bornéol d_4 3 et 23 % de bornéol d_3 4. Par ailleurs, le pic intense à $m/e = 99$ correspond à l'ion $m/e = 95$ qui apparaît dans la série du

* Le diéthylène glycol et l'hydrate d'hydrazine ont été deutériés respectivement à 99 % et 92 % par échanges successifs avec D_2O .

campène ordinaire. Cet ion serait issu (6) de l'ion moléculaire amputé du radical $\cdot\text{CH}_3$ et du fragment moléculaire $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$. Le déplacement de son pic de 95 à 98 et 99 permet d'affirmer que nous avons effectivement échangé les protons aux positions C-5 et C-6.

Le spectre de R.M.N. du bornéol (7) présente 8 raies analysables au premier ordre (figure a) à $\delta = 4,1$ p.p.m.. Le proton 2-exo est couplé (8) avec les protons 3-exo et 3-endo, et avec le proton 6-exo. Le spectre du mélange des bornéols d_3 et d_4 présente (figure b) un doublet dédoublé qui doit provenir (9) des couplages entre le proton 2-exo et les protons 3-exo et 3-endo. En outre le doublet à $\delta = 1,6$ p.p.m. de la figure c indique que le proton 4 en tête de pont doit être uniquement couplé avec le proton en position 3-exo.



— Spectres de R.M.N. —

Ces résultats permettent d'affirmer que l'échange des protons exo en position C-5 et C-6 est complet. De plus, par analogie avec des travaux (10) déjà effectués sur la stéréospécificité de l'échange en α des cétones bicyclo [2.2.1] heptaniques, nous pensons que l'hydrogène non échangé dans la proportion de 23 % devrait se trouver en position endo sur le carbone C-6.

L'irradiation d'un mélange de 3 et 4 conduit à un spectre de R.P.E. simple, qui montre une interaction de l'électron non apparié avec seulement deux protons (30,0 et 16,2 Oe). Ceci prouve que dans le radical 1, il existe bien un couplage à longue distance de 8,0 Oe avec le proton exo en C-6.

Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur Servoz-Gavin pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, Madame Gagnaire-Chalier et Monsieur Rassat pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec eux.

REFERENCES

1. J. Gloux, M. Guglielmi et H. Lemaire, Molecular Physics, à paraître
2. G.A. Russel and K.Y. Chang, J. Am. Chem. Soc., 87, 4781 (1965)
G.A. Russel, K.Y. Chang and C.W. Jefford, J. Am. Chem. Soc., 87,
4385 (1965)
3. G. Chalier et A. Rassat, Brevet français n° PV 123.822 du 10.10.1967
4. T. Saito, K. Murata, A. Nishimura, Tetrahedron, 23, 1791 (1967)
5. Les analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées sur spectro-
mètre AEI MS-9 (introduction et ionisation à 150°C) par MM. Ulrich et
Allet (DPC/SIS/SSM) du CEN-Grenoble
6. D.S. Weinberg et C. Djerassi, J. Org. Chem., 31, 115 (1966)
7. Les spectres de R.M.N. des bornéols dans CDCl₃ ont été obtenus sur un
A 60 Å Varian
8. F.A.L. Anet, Canad. J. Chem., 39, 789 (1961)
9. J.I. Musher, Mol. Phys., 6, 93 (1963)
10. A.F. Thomas et B. Willhalm, Tetrahedron Letters, 1309 (1965)
J.M. Jerkunica, S. Borčić, D.E. Sunko, Tetrahedron Letters, 4465 (1965)
A.F. Thomas, R.A. Schneider, J. Meinwald, J. Am. Chem. Soc., 89, 68 (1967)