

ACTION D'UN COMPLEXE ZINCIQUE DU BROMACETATE D'ETHYLE

SUR L'ACETOXY- 3β EPOXY- $4\beta,5$ CHOLESTANE

R. Kévorkian, M. Lemonnier, G. Linstrumelle et S. Julia

Laboratoire de Synthèse de Produits Naturels *, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75 - Paris Vème, France.

(Received in France 10 March 1970; received in UK for publication 31 March 1970)

L'action du réactif de Reformatsky sur les époxydes a été peu étudiée et conduit, par l'intermédiaire d'un réarrangement en composés carbonylés, à des hydroxy-esters¹⁾. Après avoir déjà indiqué qu'un complexe zinckiue du bromacétate d'éthyle **) pouvait isomériser des époxydes en cétones²⁾, nous allons maintenant montrer que ce même complexe peut aussi produire une nouvelle transformation du squelette carboné de certains époxydes stéroïdes.

L'acétoxy- 3β époxy- $4\beta,5$ cholestane 1 traité par ce complexe pendant 5 h à reflux, a donné les produits suivants:

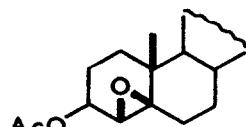
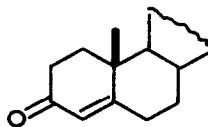
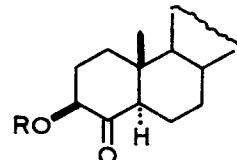
- 14 % de Δ^4 -cholesténone-3, 2;
- 8 % d'hydroxy- 3β 5 α -cholestanon-4³⁾, 3, F = 109°; acétate^{3,4)}, F = 119°;
- 17 % d'hydroxyméthyl-5 β A-nor cholestanol- 3β , 5, F = 146°, $[\alpha]_D$ +45°; I.R. (CCl₄): liaison hydrogène intramoléculaire; R.M.N.: δ 0,65 (C¹⁸H₃, s); 0,90 (C¹⁹H₃, s); spectre AB (2H) à 3,45 et 3,98 (J=11 Hz); 4,7 (C³H, m); diacétate 6, F = 117°, $[\alpha]_D$ +42°; R.M.N.: δ 0,66 (C¹⁸H₃, s); 0,917 (C¹⁹H₃, s); 2,01 et 2,04 (2 CH₃COO, s); spectre AB (2H) à 3,94 et 4,14 (J=12 Hz). La position cis des groupes hydroxyle et hydroxyméthyle est confirmée par la préparation d'un carbonate cyclique 7⁵⁾, F = 169°, $[\alpha]_D$ +7°; I.R.: 1768 cm⁻¹; R.M.N.: δ 0,66 (C¹⁸H₃, s); 0,908 (C¹⁹H₃, s); 3,86 (C⁵CHO, quadruplet, J=11 Hz et 1,75 Hz); 4,33 (C⁵CHO, d, J=11 Hz); 4,98 (C³H, m).

*) Équipe de Recherche du C.N.R.S.

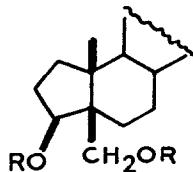
**) Ce complexe est préparé par addition de bromacétate d'éthyle à une suspension de zinc dans le benzène à reflux, maintien de ce reflux 2h30 puis repos 12 h à température ordinaire. Ce complexe n'a pas les propriétés du réactif de Reformatsky; en effet, après action sur le benzaldéhyde, nous n'avons pas obtenu le β -hydroxy-ester correspondant.

Le squelette du diol 5 a été montré par son oxydation à l'aide du complexe anhydride chromique pyridine en A-nor 5 β -cholestanone-3 8⁶⁾ identique à un échantillon authentique ⁷⁾.

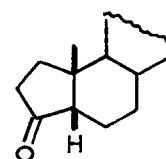
Traité par le bromure de zinc dans le benzène à reflux, l'acéstate époxyle 1 a donné 12 % de Δ^4 -cholesténone-3, 31 % d'acétoxy-3 β 5 α -cholestanone-4 4 et 18 % d'acétoxy-3 β cholestène-4.

12

3 R = H
4 R = Ac



5 R = H
6 R = Ac

78

Références:

1. G.R. Clemo et J. Ormston, J. Chem. Soc., 1932, p. 1778; 1933, p. 362; B. Arbusow, Ber., 1935, 68, 1430; B.A. Arbuzov, Chem. Abstr. 1939, 33, 6280; D.S. Deorha et P. Gupta, Chem. Ber., 1965, 98, 1722.
2. S. Julia, C. Neuville et R. Kévorkian, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 5900.
3. S. Liebermann et D.K. Fukushima, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5211.
4. J.M. Coxon, M.P. Hartshorn et D.N. Kirk, Tetrahedron, 1964, 20, 2547.
5. Dans une communication qui accompagne la nôtre, D. Guénard et R. Beugelmans, Tetrahedron Letters, 1970, , ont pyrolysé ce carbonate cyclique pour obtenir l'oxetanne correspondant
6. D.J. Collins, J. Chem. Soc., 1959, p. 3919, avait traité les époxy-4 α ,5 et 4 β ,5 cholestanones-3 par l'étherate de trifluorure de bore pour obtenir après chromatographie la A-nor 5 β -cholestanone-3.
7. Nous devons cet échantillon à l'obligeance du Dr. J.F. Biellmann (Strasbourg) que nous remercions encore très vivement.