

REARRANGEMENTS DE BROMHYDRINES EN PRESENCE DE CARBONATE D'ARGENT SUR CELITE

par Marcel FETIZON, Michel GOLFIER et Jean-Marie LOUIS

(Laboratoire de Stéréochimie, Bâtiment 420, UNIVERSITE DE PARIS-SUD - CENTRE D'ORSAY-91405)

(Received in France 13 April 1973; received in UK for publication 17 April 1973)

Les réactions hétérogènes qui ont lieu sur un solide en contact avec une solution ont été jusqu'ici relativement peu étudiées : elles présentent cependant un intérêt manifeste (1) .

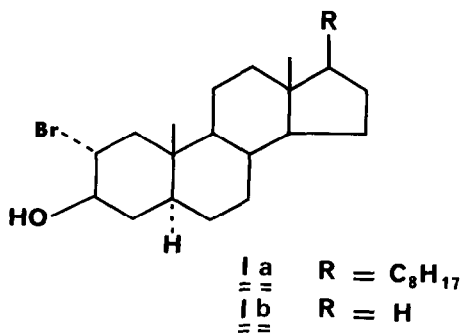
En effet, avant de réagir, la molécule dissoute doit s'adsorber sur le solide, de sorte que son orientation par rapport à celui-ci n'est en général pas arbitraire : on peut donc s'attendre à observer des réactions hautement régio ou stéréospécifiques, éventuellement très rapides. Le cas limite des réactions enzymatiques est d'ailleurs bien connu.

Le carbonate d'argent déposé sur Célite, qui est un oxydant des alcools (2) et des phénols (3) illustre d'ailleurs ce point de vue : on peut aisément expliquer des résultats en apparence surprenants à l'aide d'hypothèses raisonnables sur la nature de l'état adsorbé et même prévoir avec exactitude la régiospécificité (4) (5).

On sait depuis longtemps (6 et références citées dans cet article) que les bromhydrines alicycliques peuvent conduire à divers produits (époxydes, aldéhydes, cétones) en présence de base ou d'ions métalliques. En particulier, en série stéroïde, le bromo-2 α (5 α) cholestanol-3 β 1a, traité par une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol, donne un aldéhyde avec contraction du cycle A (6).

En milieu hétérogène, avec le carbonate d'argent sur Célite, les résultats sont similaires, mais les rendements sont nettement supérieurs, et les produits beaucoup plus faciles à isoler.

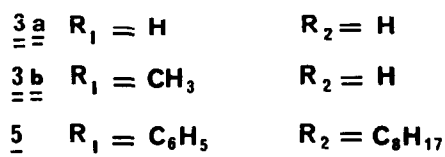
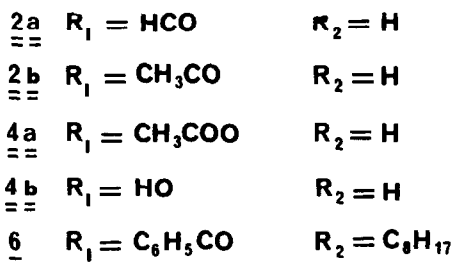
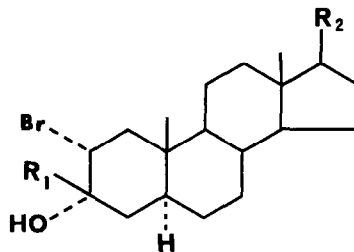
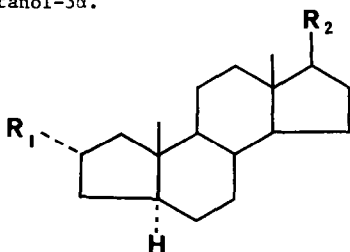
Ainsi, le bromo-2 α (5 α) androstanol-3 β 1b dans le chlorure de méthylène à reflux avec 5 équivalents de carbonate d'argent sur Célite (0,50g de Ag₂CO₃ par gramme de réactif) pen-



dant 30 minutes donne un produit homogène en chromatographie sur couche mince de silice (c.c.m.), F = 48-50° (pentane) : c'est l'aldéhyde 2a d'après les spectres infra-rouge ($\nu_{\text{CS}_2}^{\text{C=O}}$: 1720 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$: 2695 cm^{-1}) et de R.M.N. ($\delta = 9,70$ p.p.m., doublet J = 2,2 Hz) (Rendement : 95%).

Par contre, le bromo-2 α (5 α) androstanol-3 α 3a fournit dans les mêmes conditions un mélange d'androstanone-3 (55%) et d'aldéhyde 2a (45%). Ces deux substances peuvent être facilement séparées par chromatographie sur colonne de silice.

L'action d'une solution d'iodure de méthyl magnésium dans l'éther à 0° sur la bromo-2 α (5 α) androstanone-3 conduit à un mélange de deux bromhydrines dont la plus abondante (94% du mélange) a la structure 3b. En effet, sa réduction catalytique fournit le méthyl-3 β (5 α) androstanol-3 α .



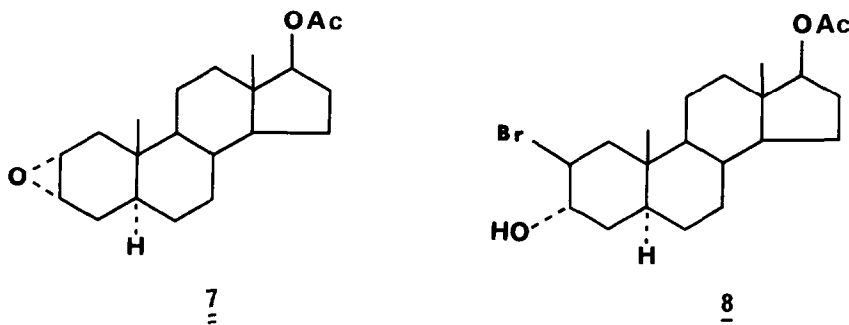
Traitée par le carbonate d'argent sur Célite, dans le chloroforme à reflux pendant deux heures, la bromhydrine 3b donne exclusivement la méthyl cétone 2b (F : 66-67°, R.M.N. : singulet (3H) 2,12 p.p.m. dans CDCl_3). Par ailleurs, l'aldéhyde 2a donne par réaction avec le magnésien de l'iodure de méthyle, un mélange de deux alcools, qui est entièrement oxydé dans le benzène à reflux par Ag_2CO_3 /Célite en une cétone identique à 2b. Par dégradation de Bayer-Villiger de celle-ci, on obtient l'acétate 4a, puis l'alcool 4b, qui ont été identifiés à des échantillons authentiques (**).

(**) Nous remercions le Professeur JACQUES, pour le don de ces deux échantillons authentiques.

La réaction de la bromo-2 α (5 α) cholestanone-3 avec le bromure de phényl magnésium fournit essentiellement la bromhydrine 5, F : 210-211°. Celle-ci chauffée à reflux dans le chloroforme avec du carbonate d'argent sur Célite pendant 3 heures, conduit quantitativement à un seul produit, la phényl-cétone 6 (ν_{CO} 1685 cm^{-1} ; λ_{max} 242 nm ϵ : 12300 dans l'éthanol).

Les mêmes réactions ont été effectuées en série (5 α) cholestane et acétoxy-17 β (5 α) androstane : les résultats sont similaires.

L'ouverture de l'acétoxy-17 β époxy-2 α ,3 α (5 α) androstane 7 par l'acide bromhydrique à 48%, donne la bromhydrine trans diaxiale 8 que le carbonate d'argent sur Célite transforme en époxyde de départ.



Ainsi, selon la structure de la bromhydrine il est possible d'obtenir dans des conditions très douces, et avec d'excellents rendements, l'aldéhyde avec contraction de cycle, la cétone ou l'époxyde. Enfin les produits des réactions sont particulièrement faciles à obtenir puisqu'une simple filtration de la suspension de Ag_2CO_3 /Célite, puis l'évaporation des solvants sous vide permet de les isoler.

REFERENCES

- 1.) F.M. MENDER, Quarterly Reviews, 26, 1972, 229.
- 2.) M. FETIZON et M. GOLPIER, C.R. Acad. Sci., série C, 1968, 267, 900
- 3.) V. BALOGH, M. FETIZON et M. GOLPIER, J. Org. Chem., 1971, 36, 1339
- 4.) P. MOURGUES, Thèse Orsay, 1972
- 5.) M. FETIZON, M. GOLPIER et P. MOURGUES, Tetrahedron Letters, 1972, 4445
- 6.) H.R. NACE et G.A. CROSBY, J. Org. Chem., 1968, 33, 834