

UN NOUVEAU PRODUIT DE DESHYDRATATION DU SCLAREOL

Daniel JOULAIN* et Francis ROUESSAC

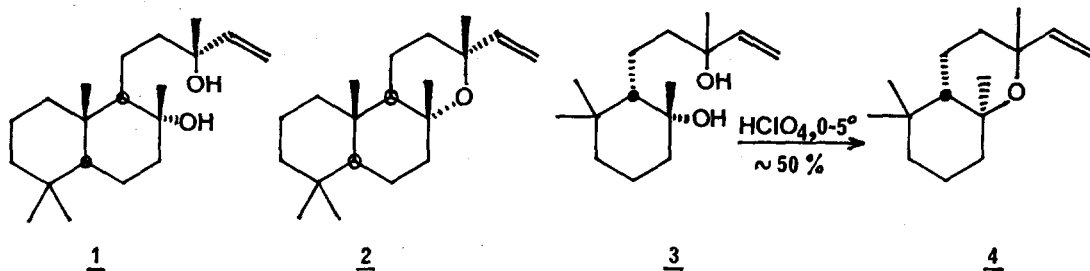
Laboratoire de Synthèse Organique, ERA n° 394, Faculté des Sciences,
Université du Maine, B.P. 535, F-72017 LE MANS

Jean GARNERO

Laboratoire de Recherches, P. Robertet et Cie, B.P. 100, 06333 GRASSE, FRANCE

(Received in France 20 July 1977; received in UK for publication 12 August 1977)

Au départ du sclaréol 1, toutes les transformations en oxyde de manoyle 2 décrites à ce jour ont été réalisées indirectement après plusieurs étapes intermédiaires (1), et non de façon simple (2). En revanche, la déshydratation de 3 en 4, qui apparait comme une réaction modèle de la transformation précédente, est possible en traitant 3 par l'acide perchlorique dans le nitro-1 propane (3).



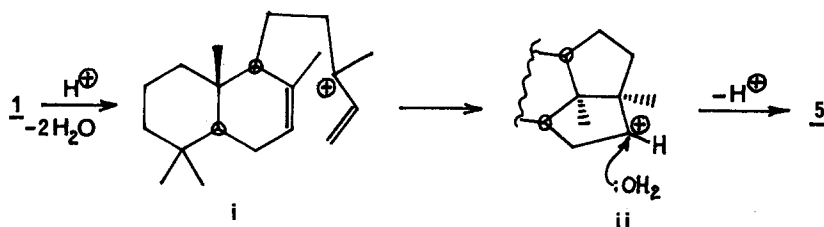
Voulant préparer un échantillon authentique de 2 pour compléter une étude en cours sur la composition de l'huile essentielle de cyprès (4), cette information récente nous a incités à traiter 1 dans ce même milieu réactionnel. Nous rapportons dans cette note les résultats que nous avons obtenus.

Le sclaréol 1 (5), en solution dans le nitro-1 propane, mis en présence pendant 40 mn à -7° avec 15 équivalents d'acide perchlorique à 70%, se transforme en composé unique. (Rdt. quantitatif en produit brut, 82% après purification), F: 162°(6), $[\alpha]_D^{20}$: 8,6° (c=2) (7), M tr.: 290,2612 (M calc. pour C₂₀H₃₄O: 290,26095) auquel nous attribuons la structure 5. Les spectres infra-rouge, de masse et de RMN (¹H et ¹³C) (7) indiquent en effet qu'il s'agit d'un alcool secondaire saturé, et par conséquent tétracyclique. Le spectre de RMN du ¹³C permet en outre de préciser qu'il s'agit d'un cyclopentanol à hydroxyle équatorial, par la présence d'un singulet à δ mesuré: 77,56 ppm (calc.: 76,8 ppm) (8).

* Auteur à qui la correspondance devra être adressée. Adresse actuelle: Laboratoire de Recherches, P. Robertet et Cie, B.P. 100, 06333 GRASSE, FRANCE.

Pour rendre compte de la cyclisation-déshydratation de 1 en 5, nous ne pouvons apporter pour le moment de preuve concluante en faveur d'un processus particulier. Cependant, il paraît raisonnable de penser que la formation intermédiaire du carbocation i permet la cyclisation en ii suivie de l'attaque d'une molécule d'eau par le côté le plus dégagé du site ionique de ii; l'environnement de ce dernier est tout à fait comparable à celui du carbonyle de 6 pour lequel la régiosélectivité réactionnelle a été montrée.

Finalement, c'est la nature même du diol de départ 1, dont la structure est rigide à la différence de 3, qui autorise cette transformation d'un type nouveau à notre connaissance.



Remerciements : les auteurs remercient M. le Professeur R. TABACCHI pour de fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - a) M. Belardini, G. Scuderi et L. Mangoni, *Gazz. Chim. Ital.*, 94, 829 (1964).
b) S. Bory et M. Fétizon, *Bull. Soc. Chim.*, 148 (1965).
- (2) - L'élimination de dérivés acétylés du sclaréol ne conduit qu'à des mélanges complexes dans lesquels la proportion de 2 est toujours très faible : a) G. Ohloff, *Annalen*, 617, 134 (1958);- b) R. Hodges et R.I. Reed, *Tetrahedron*, 10, 71 (1960);- c) P.F. Vlad et A.G. Russo, *Zh. Obshch. Khim.*, 45, 1887 (1975). De même, l'oxyde de manoyle 2 est présent en proportions très faibles parmi les sous-produits de l'oxydation chromique du sclaréol : a) V.E. Sibirtseva et S.D. Kustova, *Zh. Obshch. Khim.*, 40, 2514 (1970);- b) P.F. Vlad et A.G. Russo, *Ibid.*, 42, 1854 (1972).
- (3) - P. Lombardi, R.C. Cookson, H.P. Weber, W. Renold, A. Hauser, K.H. Schulte-Elte, B. Willhalm, W. Thommen et G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1158 (1976).
- (4) - a) R. Tabacchi, J. Garnero et P. Buil, *Riv. Ital. Ess. Prof.*, 57, 221 (1975).
b) J. Garnero, P. Buil, D. Joulain et R. Tabacchi, communication présentée au 7ème Congrès International des Huiles Essentielles, Kyoto, 7-11 octobre 1977.
- (5) - Le sclaréol naturel utilisé ici possède la configuration absolue (13R), $[\alpha]_D$: -4° , R.M. Carman, *Austr. J. Chem.*, 19, 1535 (1966).

- (6) - Les composés 5, 6 et 7 ont été purifiés par recristallisation suivie de sublimation. Les points de fusion, non corrigés, ont été mesurés au moyen d'un microscope à platine chauffante Reichert.
- (7) - Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à la température de 20° avec le polarimètre électronique Perkin-Elmer 141, opérant à 589 nm, solvant : chloroforme. Les spectres de masse ont été effectués avec un spectromètre Varian-Mat 311 opérant à 70 eV et les spectres de RMN avec un appareil Varian XL-100, solvant : CDCl_3 , référence : TMS.
- (8) - G.C. Levy et G.L. Nelson, Carbon-13 NMR for Organic Chemists, Wiley-Interscience (1972).
- (9) - E.J. Corey et J.W. Suggs, Tetrahedron Letters, 2647 (1975).
- (10) - P. Teisseire, M. Plattier, W. Wojnarowski et G. Ourisson, Recherches (Paris), 16, 89 (1967).
- (11) - Proportion déterminée en RMN par l'intégration des protons $-\text{CHOH}-$ à δ : 3,45 et 3,72 ppm respectivement pour 5 et 7. La séparation effective de ces isomères n'a pu être réalisée quels que soient les systèmes chromatographiques utilisés; le mélange obtenu est un solide vitreux F: 32-34°, $[\alpha]_D$: -6,2° (c=6,4).
- (12) - Mesures effectuées par découplages de spins et avec utilisation du réactif décalant Eu(DPM)_3 .