

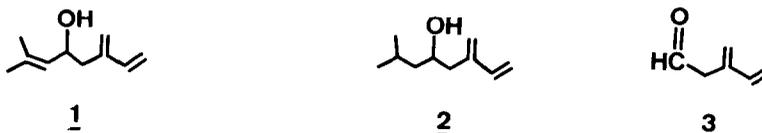
Nouvelle approche des dérivés du myrcène par transposition thermique des orthoesters alléniques mixtes.

M. BERTRAND et J. VIALA

Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 109 - Université d'AIX-MARSEILLE III -
Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4.

(Received in France 17 May 1978; received in UK for publication 25 May 1978)

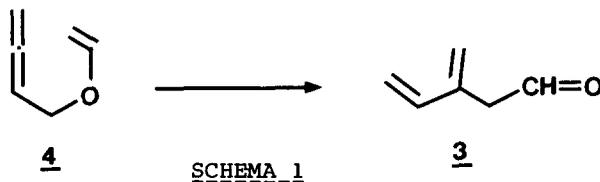
L'alcool monoterpénique 1 ou ipsédiénol, et son dérivé dihydrogéné 2 ou ipsénol sont présents dans le système des phéromones émises par des parasites (Ips paraconfusus) des forêts de conifères. (1).



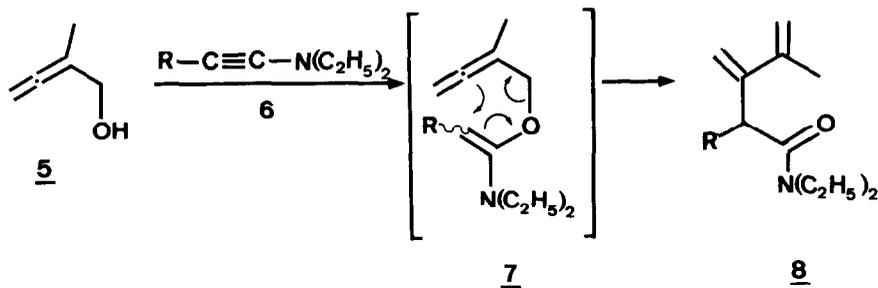
Plusieurs synthèses sont maintenant connues, dont certaines ont été publiées récemment (2,3 et Ref. citées).

La nouvelle approche présentée ici part de l'idée que 1 et 2 peuvent être considérés comme résultant de la combinaison de deux synthons : l'un est un organométallique ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{M})\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_2=\text{C}(\text{M})\text{CH}=\text{CH}_2$), l'autre l'aldéhyde diénique 3.

Sur le plan formel, l'aldéhyde 3 se rattache aux aldéhydes γ , δ -éthyléniques dont on sait qu'ils sont aisément accessibles par réarrangement de CLAISEN portant sur un éther allylique d'énol (4). Une synthèse de 3 par transposition thermique de l'éther allénylique d'énol 4 peut donc être envisagée (Schéma 1).



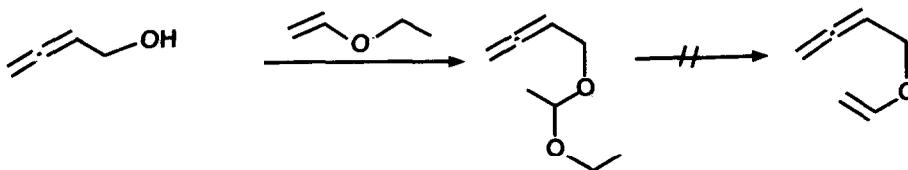
Pourtant, alors que le réarrangement des éthers allyliques ou propargyliques d'énols et des orthoesters mixtes correspondants a été largement utilisé pour préparer des aldéhydes (5), cétones (6) ou esters (7) γ , δ -éthyléniques, des aldéhydes (8), cétones (9) ou esters (10) β -alléniques, il ne semble pas que la transposition des dérivés allényliques correspondants ait été étudiée de façon systématique. Le seul exemple mentionné dans la littérature (11) concerne le réarrangement de l'intermédiaire 7 obtenu par action du diénol 5 sur les ynamines 6, réaction qui donne accès aux amides diéniques 8 (Schéma 2).



SCHEMA 2

Une étude préliminaire a donc été entreprise.

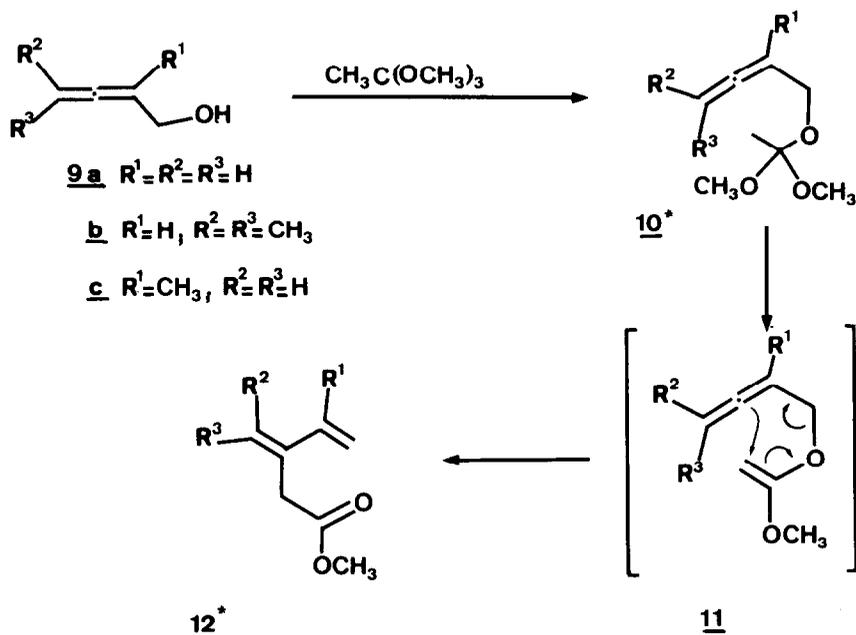
Alors que la transvinylation des alcools allyliques est habituellement effectuée en traitant l'alcool par le méthylvinyléther en présence d'acide de LEWIS, la même réaction appliquée aux alcools alléniques donne des acétals stables, aussi bien en milieu neutre qu'en catalyse acide, comme le montre l'exemple du Schéma 3.



Conditions : a) Sans catalyseur
 b) En présence de H_3PO_4 ou d'acide propionique } Au reflux du toluène.

SCHEMA 3

Par contre, la transposition des orthoesters mixtes donne les résultats escomptés. Les trois alcools alléniques primaires **9a**, **9b** et **9c** préparés respectivement selon (12), (13) et (14) ont été engagés dans la réaction. La méthode utilisée est celle qu'a développée JOHNSON (7), et dans laquelle l'agent de transvinylation intermédiaire est l'orthoacétate de méthyle. L'alcool allénique est porté à reflux en présence de 5 équivalents d'orthoacétate pendant 10 à 50 h, selon l'alcool traité, et d'une petite quantité d'acide propionique servant de catalyseur. L'avancement de la réaction est suivi par spectrométrie IR. L'orthoacétate mixte **10a** obtenu intermédiairement par transestérification a pu être isolé dans le cas de l'alcool **9a** (schéma 4). Le produit de transposition obtenu est, dans chacun des cas, un ester diénique **12**. On n'observe pas de glissement de la double liaison en β avec conjugaison au carbonyle, et le rendement en ester transposé est de l'ordre de 70 %, l'isolement des produits se faisant par distillation ou par chromatographie.



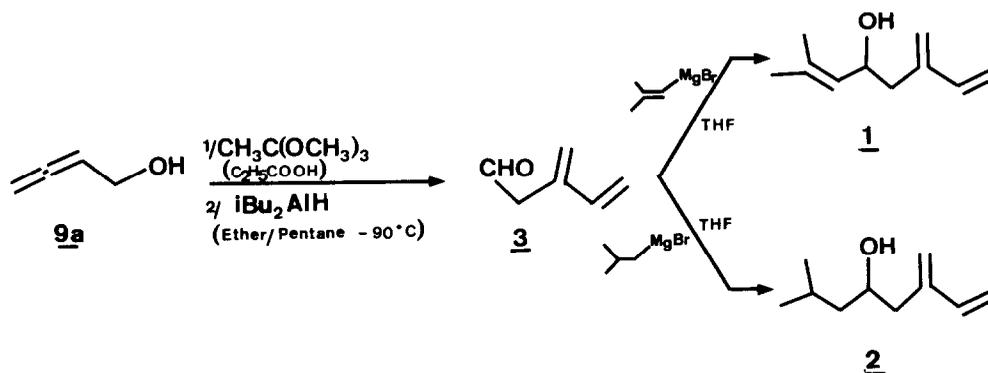
SCHEMA_4

* Les données physiques et analytiques relatives aux divers composés obtenus sont en accord avec les structures proposées.

Application à la synthèse de l'ipsénol et de l'ipsdiénol.

Le réarrangement de CLAISEN portant sur l'orthoester mixte du butadiène-2,3 ol-1 9a donne l'ester 12a de squelette identique à celui de 3. Cet ester peut être réduit en aldéhyde avec un rendement quantitatif au moyen de l'hydrure de diisobutylaluminium (15) dans le mélange éther-pentane 30 : 70 à -90°C . La condensation de 3 à 0°C dans le THF sur le magnésien du bromo-1 méthyl-2 propène, suivie d'hydrolyse, conduit à l'ipsdiénol 1 ; la même réaction effectuée sur le bromure d'isobutylmagnésium donne l'ipsénol 2 (Schéma 5). Les produits sont purifiés par chromatographie sur silice et isolés avec un rendement de 60 %. Leurs caractéristiques sont identiques à celles de la littérature (1, 16).

L'approche présentée dans le Schéma 5 constitue en définitive une synthèse courte et à bons rendements de l'ipsdiénol et de l'ipsénol (\pm) et l'aldéhyde 3 est un synthon utilisable pour l'élaboration d'autres dérivés du myrcène.



SCHEMA 5

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - R.M. SILVERSTEIN, J.O. RODIN, D.L. WOOD et L.E. BROWNE, *Tetrahedron*, 22, 1929, (1966).
- 2 - J. Cl. CLINET et G. LINSTRUMELLE, *Nouveau Journal de Chimie*, 1, 373, (1977).
- 3 - G. OHLOFF et W. GIERSCH, *Helv. Chim. Acta.*, 60, 1496, (1977).
- 4 - G.B. BENNETT, *Synthesis*, 589, (1977).
- 5 - a) R. MARBET et G. SAUCY, *Helv. Chim. Acta.*, 50, 2095, (1967).
b) K.C. BRANNOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 3379, (1959).
- 6 - G. SAUCY et R. MARBET, *Helv. Chim. Acta.*, 50, 2091, (1967).
- 7 - W.S. JOHNSON, L. WERTHEMANN, W.R. BARTLETT, T.J. BROCKSON, T. LI, D.J. FAULKNER et M.R. PETERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 741, (1970).
- 8 - D.K. BLACK et S.R. LANDOR, *J. Chem. Soc.*, 6784, (1964).
- 9 - G. SAUCY et R. MARBET, *Helv. Chim. Acta.*, 50, 1158, (1967).
- 10 - J.K. CRANDALL, G.L. TINDELL, *Chem. Commun.*, 1411, (1970).
- 11 - J. FICINI et J. POULIQUEN, *C.R. Acad. Sci.*, 268, 1446, (1969).
- 12 - W.J. BAILEY et C.R. PFEIFER, *J. Org. Chem.*, 20, 1337, (1955).
- 13 - P.D. LANDOR, S.R. LANDOR et S. MUSAKA, *Chem. Commun.*, 1638, (1971).
- 14 - S. GELIN, R. GELIN et M. ALBRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 4146, (1971).
- 15 - P. TEISSEIRE, M. PLATTIER et B. CORBIER, *Recherches*, 45, (1964).
- 16 - R.G. RILEY, R.M. SILVERSTEIN, J.A. KATZENELLENBOGEN et R.S. LENOX, *J. Org. Chem.*, 39, 1957, (1974).