

Schéma 2

5. Par conséquent, si la coupure b/ prend place, elle est très défavorisée (probablement < 5 %) Le traitement basique ($\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$) du mélange obtenu conduit à deux cétones (Rdt 51 %) présen-

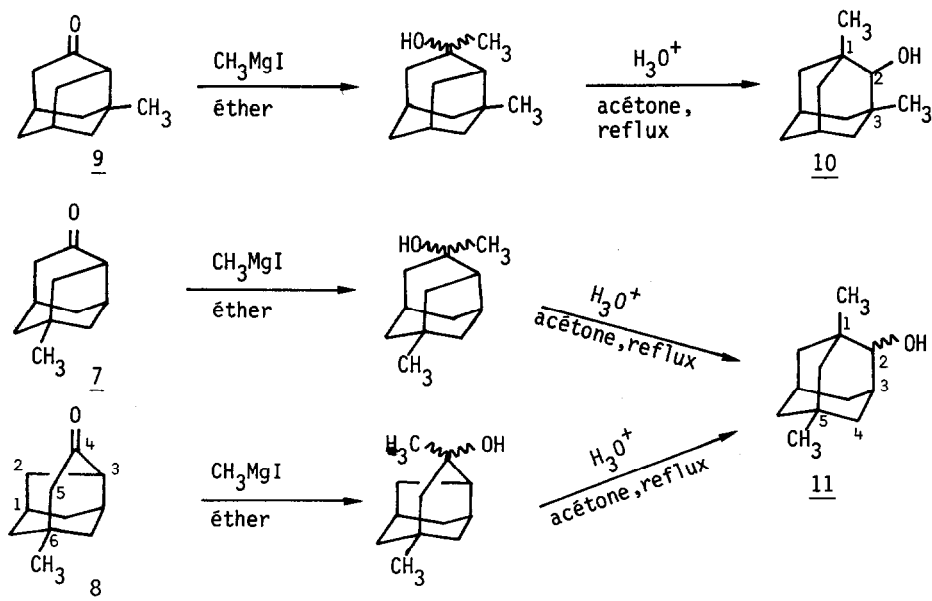
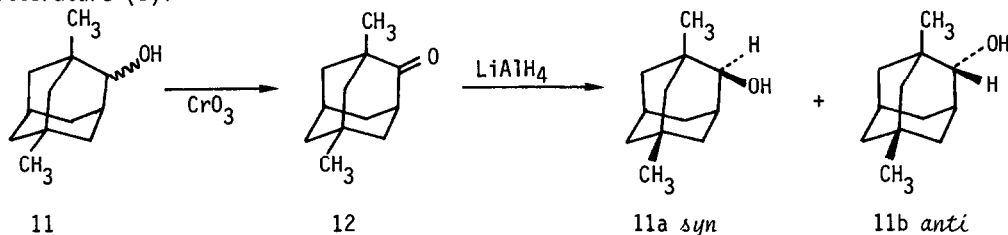


Schéma 3

tant respectivement, en RMN du proton, un signal méthyle à δ 1,10 et 0,93 ppm (40/60). Tous les essais de séparation tentés se sont révélés inopérants.

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le mélange de ces deux cétones donne, après l'étape d'isomérisation, deux alcools dans une proportion 66/34 (Rdt 91 %) qui ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice. L'alcool minoritaire peut être facilement identifié comme ayant la structure 10. En effet, ses spectres de RMN du proton et du carbone-13 présentent un nombre de signaux en accord avec ce que l'on attend de la symétrie de la molécule (7). L'alcool majoritaire montre des caractéristiques spectrales correspondant à un diméthyl-1,5 adamantanol-2 11. Cette structure est confirmée par l'oxydation chromique qui conduit à la diméthyl-1,5 adamantanone-2 12, laquelle est identique à celle décrite dans la littérature (2).



La réduction par l'hydrure de lithium aluminium de 12 conduit à un mélange de ces diastéréoisomères *syn* et *anti* 11a et 11b ; ils n'ont pu être séparés par chromatographie sur colonne de silice. Par contre, l'alcool 11, obtenu à côté de 10 après les séquences décrites dans les schémas 2 et 3, est le diastéréoisomère *syn* pur. Cette attribution de configuration est basée sur les données RMN du carbone-13 et confirmée, en RMN du proton, par l'étude des variations des déplacements chimiques des signaux méthyles en présence de sel d'euprium [Eu(fod)₃].

En conclusion, nous avons réalisé la synthèse du diméthyl-1,3 adamantanol-2 10 (25 %) et du diméthyl-1,5 adamantanol-2 *syn* 11a (50 %) (8, 9).

Des travaux sont en cours au laboratoire pour généraliser, à d'autres substituants et à d'autres fonctions, cette méthode de synthèse.

10 RMN¹H (CCl₄) δ : 0,82 (s, 6H, CH₃) ; 0,85 à 2,00 (m, 13H, H-Adam.+OH) ; 2,97 (sl, 1H, CH-OH)
 RMN¹³C (CDCl₃) δ : 26,7 (q, CH₃) ; 28,5* (d, C-5 *syn*) ; 28,8* (d, C-7 *anti*) ; 34,6 (s, C-1,3) ; 36,3 (t, C-6) ; 37,0 (t, C-4,9 *syn*) ; 44,6 (t, C-8,10 *anti*) ; 82,6 (d, C-2).

IR (CCl₄) : 3635 et 3500 cm⁻¹.

Masse m/e : M⁺ 180 (9 %) ; 165 (4 %) ; 162 (15 %) ; 147 (8 %) ; 44 (33 %) ; 40 (100 %).

F = 51 - 53,5°C.

11a RMN¹H (CCl₄) δ : 0,78 (s, 3H, CH₃-5) ; 0,82 (s, 3H, CH₃-1) ; 0,87 à 2,07 (m, 13H, H-Adam.+OH) ; 3,35 (d1, 1H, CH-OH, J = 4 Hz).

RMN¹³C (CDCl₃) δ : 26,3 (q, CH₃-1) ; 28,9 (d, C-7) ; 30,0 (s, C-5) ; 30,6 (q, CH₃-5) ; 35,0 (s, C-1) ; 35,6 (d, C-3) ; 36,0 (t, C-10) ; 37,2 (t, C-4) ; 43,5 (t, C-8) ; 43,9 (t, C-6) ; 44,8 (t, C-9) ; 77,6 (d, C-2).

F = 58 - 60,5°C.

IR (CCl₄) : 3625 et 3440 cm^{-1} .

Masse m/e : M^+ 180 (38 %) ; 165 (36 %) ; 162 (100 %) ; 147 (46 %) ; 107 (68 %) ; 106 (38 %) ; 93 (32 %) ; 40 (64 %).

11b RMN¹H(CCl₄) δ : 0,77 (s, 3H, CH₃-5) ; 0,81 (s, 3H, CH₃-1).

RMN¹³C (CDCl₃) δ : 26,5 (q, CH₃-1) ; 28,6 (d, C-7) ; 29,5 (t, C-10) ; 30,1 (q, CH₃-5) ; 30,4 (s, C-5) ; 34,5 (s, C-1) ; 35,4 (d, C-3) ; 37,0 (t, C-8) ; 43,5 (t, C-4) ; 43,9 (t, C-6) ; 51,1 (t, C-9) ; 78,2 (d, C-2).

Les attributions des signaux en RMN du carbone-13 sont basées sur les spectres calculés en prenant comme base les déplacements chimiques de l'adamantanol-2 et en y ajoutant les incréments de méthyle tête de pont : $\alpha_{\text{Me}}=1,6$ ppm, $\beta_{\text{Me}}=6,9$ ppm, $\gamma_{\text{Me}}=0,6$ ppm et $\delta_{\text{Me}}=-0,8$ ppm (10). Des résultats concordants sont obtenus en se référant aux déplacements chimiques du diméthyl-1,3 adamantane (11) et en y additionnant les incréments d'un groupement hydroxy-2 : $\alpha_{\text{OH}}=36,5$ ppm, $\beta_{\text{OH}}=6,4$ ppm, $\gamma_{\text{OHsyn}}=-6,7$ ppm, $\gamma_{\text{OHanti}}=-1,2$ ppm, $\delta_{\text{OHsyn}}=-1,2$ ppm, $\delta_{\text{OHanti}}=-0,7$ ppm, $\epsilon_{\text{OH}}=-0,1$ ppm (10).

Références et notes

- 1 - voir par exemple : P. von R. SCHLEYER, D. LENOIR, P. MISON, Gao LIANG, G.K. SURYA PRAKASH et G.A. OLAH, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 683.
- 2 - D. LENOIR, P. MISON, E. HYSON, P. von R. SCHLEYER, M. SAUNDERS, P. VOGEL et L.A. TELKOWSKI, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 2157.
- 3 - D. LENOIR, R. GLASER, P. MISON et P. von R. SCHLEYER, J. Org. Chem., 1971, 36, 1821.
- 4 - a) R.M. BLACK et G.B. GILL, JCS Chem. Comm., 1970, 972.
b) W.H.W. LUNN, J. Chem. Soc. (C), 1970, 2124.
c) V. BOIDO et O.E. EDWARDS, Canad. J. Chem., 1971, 49, 2664.
d) D. LENOIR, Synthetic Comm., 1979, 9, 103.
e) Z. MAJERSKI et Z. HAMERŠAK, Org. Synth., 1979, 59, sous presse (5).
- 5 - Nous remercions ces auteurs de nous avoir communiqué avant publication une copie de cet article.
- 6 - a) Z. HAMERŠAK, D. ŠKARE et Z. MAJERSKI, JCS Chem. Comm., 1977, 478.
b) Z. MAJERSKI, Z. HAMERŠAK et D. ŠKARE, Tetrahedron Letters, 1977, 3943.
- 7 - C'est pour obtenir une molécule "symétrique" que nous avons choisi de faire réagir l'iode de méthylmagnésium.
- 8 - 9 (précurseur de 10) est la cétone qui présente un signal méthyle en RMN du proton à δ 1,10 ppm ; celui de 8 (précurseur de 11a) résonne à δ 0,93 ppm.
- 9 - Ces rendements sont calculés par rapport au méthyl-3 adamantanol-1 3 en tenant compte que 43 % de 3 sont retrouvés inchangés après le traitement par l'iode et le tétraacétate de plomb.
- 10 - G.E. MACIEL, H.C. DORN, R.L. GREENE, W.A. KLESCHICK, M.R. PETERSON Jr et G.H. WAHL Jr, Org. Magnetic Resonance, 1974, 6, 178.
- 11 - R.E. PINCOCK et Fu-NING FUNG, Tetrahedron Letters, 1980, 19.

(Received in France 15 November 1980)