

PREPARATION ET ATTRIBUTION DE CONFIGURATION DES *CIS*-6-t-BUTYL-*TRANS,CIS*- ET *TRANS,TRANS*-2- DECALOLS ET DES *CIS*-6-t-BUTYL-*CIS,CIS*- ET *CIS,TRANS*-2-DECALOLS. EQUILIBRATION DES ALCOOLS EPIMERES

M. MAES, R. OTTINGER, J. REISSE et G. CHIURDOGLU

Service de Chimie Organique E.P., Université Libre de Bruxelles, 50, avenue F.D. Roosevelt,
Bruxelles 5, Belgique

(Received in France 23 December 1969; Received in the UK for publication 27 June 1969)

Résumé—La synthèse des *cis*-6-t-butyl-*cis,cis*-2-décalol, *cis*-6-t-butyl-*cis,trans*-2-décalol, *cis*-6-t-butyl-*trans,cis*-2-décalol et *cis*-6-t-butyl-*trans,trans*-2-décalol a été réalisée par: (1) condensation du 4-t-butyl-1-morpholinocyclohex-1-ène et de la méthylvinylcétone,

(2) réduction stéréosélective de la double liaison éthylénique de la $\Delta^{1,9}$ -2-octalone obtenue après condensation.

(3) réduction des *cis*-6-t-butyl-*cis*-2-décalone et *cis*-6-t-butyl-*trans*-2-décalone en les alcools épimères correspondants.

L'examen des spectres RMN de ces alcools, ainsi que la détermination des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des équilibres d'épimérisation $\text{OH}_a \rightleftharpoons \text{OH}_e$ ont permis l'attribution de configuration des quatre alcools obtenus et partant des deux cétones parentes et de la $\Delta^{1,9}$ -2-octalone initiale.

Abstract—The synthesis of *cis*-6-t-butyl-*cis,cis*-2-decalol, *cis*-6-t-butyl-*cis,trans*-2-decalol, *cis*-6-t-butyl-*trans,cis*-2-decalol and *cis*-6-t-butyl-*trans,trans*-2-decalol has been achieved.

The condensation of 4-t-butyl-1-morpholinocyclohex-1-ene with methylvinylketone gives *cis*-6-t-butyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalone. By specific reduction of the ethylenic bond, it is easy to obtain *cis*-6-t-butyl-*cis*-2-decalone and *cis*-6-t-butyl-*trans*-2-decalone. These ketones were reduced under various conditions to give the corresponding alcohols. By means of RMN spectra and the thermodynamic data concerning the axial-equatorial equilibrium between the two systems of epimers, the configurations were determined.

INTRODUCTION

LE PRÉSENT travail a pour objet la préparation de dérivés *cis*-décaliniques en vue d'une étude conformationnelle de systèmes bicycliques. En particulier, l'obtention de composés du type 6-t-butyl-2-décalols de jonction cyclique *cis* doit permettre d'effectuer l'analyse conformationnelle des *cis*-2-décalols au même titre que les 4-t-butylcyclohexanols permettent d'effectuer l'étude conformationnelle du cyclohexanol. Dans l'une et l'autre séries, les dérivés t-butylés constituent des molécules modèles qui peuvent être utilisées notamment dans des expériences de RMN (méthode d'Elie) et dans des expériences d'équilibration.¹

En série *cis*-décalinique double-chaîne,^{2,4} l'introduction d'un groupe t-butyle sur un des cycles fige l'ensemble de l'édifice moléculaire et l'on peut penser que les perturbations introduites par un groupe 6-t-butyle équatorial au niveau, par exemple, du signal de résonance H_2 sont moindres que celles introduites en série cyclohexanique par un groupe 4-t-butyle sur le signal H_1 . De cette manière, les dérivés 6-t-butylés

des 2-décalols de jonction *cis* constitueraient de meilleurs modèles que leurs homologues cyclohexaniques.

A priori, il est permis de concevoir huit alcools isomères répondant à la structure 6-t-butyl-2-décalols.* Quatre d'entre eux présentent une jonction cyclique *trans*† (Fig. 1) et les quatre autres possèdent une jonction cyclique *cis* (Fig. 2).

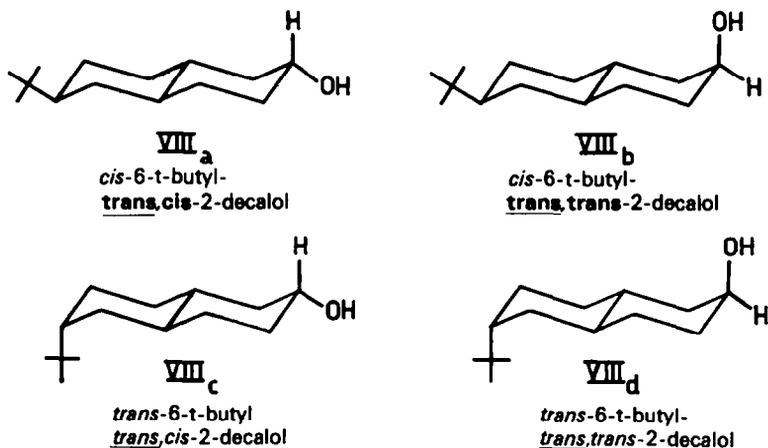


FIG. 1

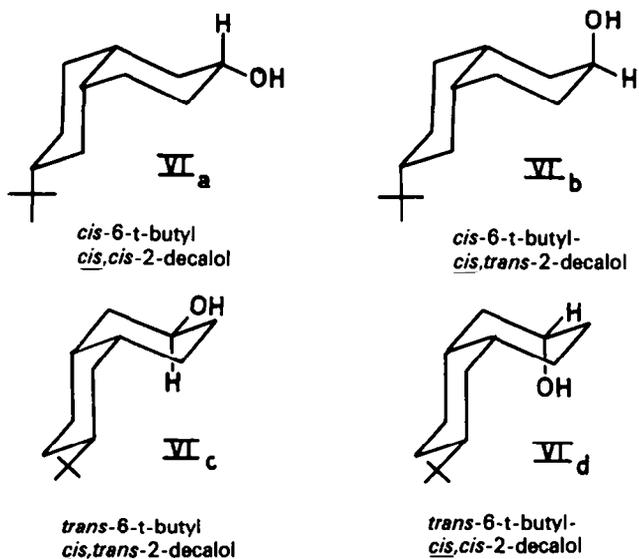


FIG. 2

* La nomenclature des alcools considérés dans ce travail est basée sur les conceptions de Dauben et Hoerger.⁹ Le terme *cis* ou *trans* caractérisant le type de jonction cyclique est souligné.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Synthèse des 6-t-butyl-2-décalols de jonction *cis* (VI) et *trans* (VIII). La synthèse de ces alcools isomères a été réalisée d'après le schéma réactionnel indiqué dans la Fig. 3.

La méthode décrite par Stork *et al.*⁶ et consistant en la condensation de l'énamine de la 4-t-butylcyclohexanone (II) avec la méthylvinylcétone conduit à l'obtention d'une énone IV qui, a priori, peut correspondre à la configuration IV_a ou IV_b† (Fig. 4).

SCHEMA REACTIONNEL

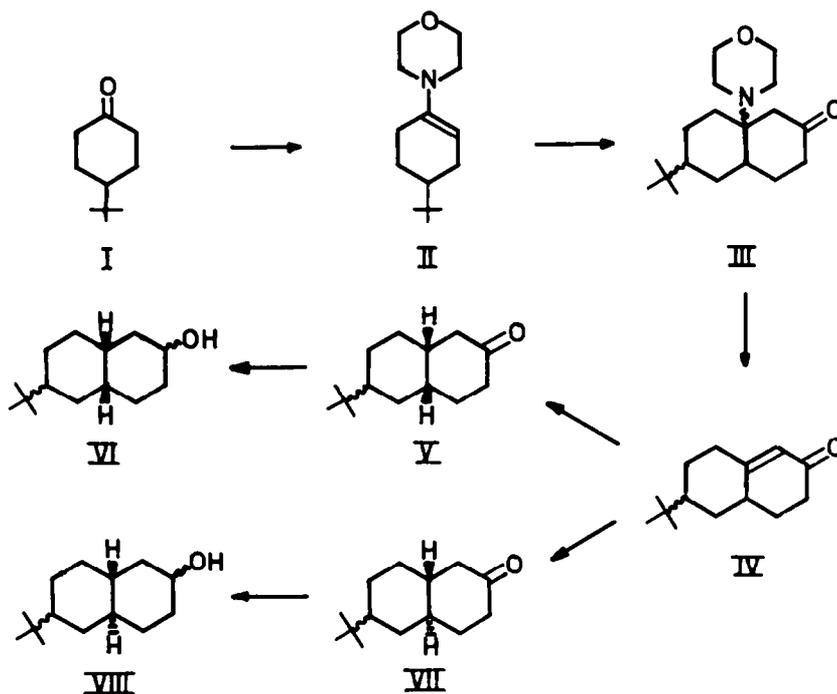


FIG. 3

Expérimentalement, nous n'avons obtenu qu'une seule $\Delta^{1,9}$ -2-octalone (IV) en appliquant le schéma réactionnel de la Fig. 3. Cette énone a été soumise, d'une part, à une réduction catalytique en milieu acide^{7,8} pour donner la décalone de jonction *cis* (V) et, d'autre part, à une réduction par le lithium dans l'ammoniac liquide⁹ pour donner la cétone de jonction *trans* (VII). La réduction des cétones conjuguées par les métaux dans l'ammoniac liquide a fait l'objet d'études extensives^{8,10,11} et les exceptions à la stéréospécificité de ce type de réaction sont rares.^{12,13} L'obtention de deux décalones différentes (V et VII) suivant la méthode de réduction utilisée nous paraît être un argument en faveur de la stéréosélectivité "normale" des deux réactions précitées. Il est, en effet, peu probable que l'énone IV constitue une exception

† Il est peu probable que les alcools VIII_c et VIII_d (Fig. 1), ainsi que l'énone IV_b (Fig. 4) présentent le groupe t-butyl en position axiale et l'on peut raisonnablement supposer que ces molécules adoptent une conformation différente de celle mentionnée dans les figures 1 et 4 afin de minimiser les interactions défavorables.

dans les deux types de réduction envisagés car, compte tenu des mécanismes invoqués, la présence d'un groupe 6-*t*-butyl ne semble pas devoir perturber le déroulement normal des deux réactions. Les alcools épimères de jonction cyclique *cis* (VI) et *trans* (VIII) ont été préparés par réduction des cétones correspondantes (cf partie expérimentale).

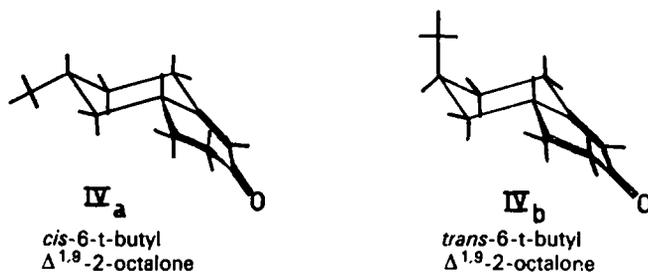


FIG. 4

Attribution de configuration des 6-t-butyl-2-décalols de jonction cis (VI) et trans (VIII). Si l'on ne veut faire aucune hypothèse sur la nature de l'octalone IV obtenue, il faut admettre qu'à priori, la cétone VII de jonction cyclique *trans* peut présenter le groupe *t*-butyle en position équatoriale ou axiale selon qu'elle dérive de IV_a ou de IV_b. Cependant, la seconde possibilité ne peut être retenue car l'axialité d'un groupe *t*-butyle fixé sur un système *trans*-décalinique devrait entraîner des déformations moléculaires importantes qui paraissent peu compatibles avec les résultats de RMN et d'équilibration portant sur les alcools issus de la cétone VII. C'est ainsi que la comparaison des *trans,trans*- et *trans,cis*-2-décalols (IX_b et IX_a) avec les 6-*t*-butyl-*trans,trans*- et *trans,cis*-2-décalols* (VIII_b et VIII_a), tant par RMN (demi-largeur de bande et position du signal $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ au sein des dérivés 1,1-3,3-tétradeutérés) (Tableau 1) que par équilibration (Tableau 2) met en évidence l'influence quasiment nulle du groupe *t*-butyle. Cette influence nulle est tout à fait compatible avec l'orientation équatoriale du groupe *t*-butyle.

Ainsi donc, les alcools obtenus par réduction de la cétone VII correspondent aux *cis*-6-*t*-butyl-*trans,cis*- et *trans,trans*-2-décalols (VIII_a et VIII_b) et l'énone unique obtenue par condensation de l'énamine de la 4-*t*-butylcyclohexanone avec la méthylvinylcétone possède la configuration IV_a.† Si tel est le cas, la cétone V résultant d'une hydrogénation catalytique en milieu acide de IV_a présente la configuration "stéroïde" et non la configuration "non stéroïde" qui résulterait de l'hydrogénation de IV_b.

La réduction de la cétone V conduit, dès lors, nécessairement aux alcools *cis*-décaliniques VI_a et VI_b (Fig. 2). Les valeurs des glissements chimiques et des largeurs à mi-hauteurs (en c/s) des signaux $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ de ces alcools (Tableau 1) sont en tous points compatibles avec une orientation équatoriale vraie du groupe OH dans VI_a et avec une orientation axiale vraie dans VI_b⁽¹⁴⁾. Par ailleurs, les valeurs de

* La configuration axiale ou équatoriale du groupe OH des alcools *trans*-décaliniques *t*-butylés est déterminée à partir des valeurs de demi-largeur des protons $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ (14) (Tableau 1).

† La réaction de condensation conduit donc à l'énone thermodynamiquement la plus stable (IV_a) sans qu'il soit possible de déceler la présence de IV_b.

TABLEAU 1. DEMI-LARGEURS ET GLISSEMENTS CHIMIQUES (EN C/S) DES SIGNAUX RMN CARACTERISTIQUES DU PROTON AU PIED DE L'HYDROXYLE

Composés	$\Delta W/2$		δ^a Deutééré
	Non deutéré	Deutééré	
<i>cis</i> -6-t-Butyl- <i>cis,cis</i> -2-décalol (VI _a)	18,9 ± 1	3,7	206,9
<i>cis</i> -6-t-Butyl- <i>cis,trans</i> -2-décalol (VI _b)	7,1	2,3	239,8
<i>cis</i> -6-t-Butyl- <i>trans,cis</i> -2-décalols (VIII _a)	22,0 ± 1	4,8	206,6
<i>cis</i> -6-t-Butyl- <i>trans,trans</i> -2-décalol (VIII _b)	6,9	1,3	239,0
<i>trans,cis</i> -2-Décalol (IX _a)	21,2 ± 1	5,4	206,8
<i>trans,trans</i> -2-Décalol (IX _b)	6,6	1,7	239,2
<i>trans</i> -4-t-Butylcyclohexanol (X _a)	19,2 ± 1	4,7	201,7
<i>cis</i> -4-t-Butylcyclohexanol (X _b)	6,3	1,5	235,2

^a Solvant: CCl₄-Concentration: 1 mole/l - $\delta_{TMS} = 0$ c/s.

TABLEAU 2. EQUILIBRATION EN MILIEU ISOPROPYLATE D'ALUMINIUM-ISOPROPANOL DES SYSTEMES VIII_b ⇌ VIII_a ET IX_b ⇌ IX_a

Systèmes	$-\Delta G_{91,6}^{\circ}$ ^a	
VIII _b ⇌ VIII _a	au départ de VIII _b pur	904
	au départ de VIII _a pur	921
IX _b ⇌ IX _a	au départ de IX _b pur	934
	au départ de IX _a pur	936

^a cal/mole.

ΔG° caractéristiques de l'équilibre thermodynamique entre les deux alcools (Tableau 3) confirment que l'alcool axial ne peut être VI_a (et partant l'alcool équatorial ne peut être VI_b) car, dans ce cas, l'équilibre devrait être beaucoup plus en faveur de l'alcool équatorial. A l'appui de cet argument, mentionnons l'équilibration des *cis*- et *trans*-3,3,5-triméthylcyclohexanols¹⁵ qui, dans les mêmes conditions expérimentales, donne 94% d'isomère équatorial (Fig. 5).

EQUILIBRATION PAR L'ISOPROPYLATE D'ALUMINIUM DANS L'ISOPROPANOL

L'obtention de deux alcools *cis*-décaliniques de conformation figée qui dérivent de la même cétone nous permet d'effectuer des mesures d'équilibration et, par

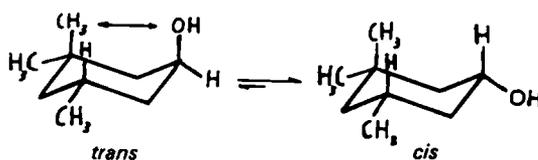


FIG. 5

ce biais, d'atteindre des grandeurs thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°) concernant un système *cis*-décalinique portant le substituant OH soit en position axiale, soit en position équatoriale. Une discussion se rapportant à cette question a fait l'objet d'une note séparée.¹⁶ Il convient, toutefois, de remarquer que ces valeurs thermodynamiques (Tableau 3) ne peuvent être identifiées à celles caractéristiques de

TABLEAU. 3. EQUILIBRATION EN MILIEU ISOPROPYLATE D'ALUMINIUM-ISOPROPANOL DES ALCOOLS *cis*-DECALINIQUES T-BUTYLES VI_b ET VI_a, DES *trans*, *trans*-ET *trans*, *cis*-2-DECALOLS (IX_b ET IX_a) ET DES *cis*- ET *trans*-4-T-BUTYLCYCLOHEXANOLS (X_b ET X_a)

Systèmes		$-\Delta G_{25}^\circ,^a$	$-\Delta H_{25}^\circ,^{a,c}$	$-\Delta S^\circ,^{b,c}$
VI _b \rightleftharpoons VI _a	au départ de VI _b pur	1.192	1.600 \pm 43	1,37 \pm 0.11
	au départ de VI _a pur	1.198	1.615 \pm 45	1,40 \pm 0.11
IX _b \rightleftharpoons IX _a	au départ de IX _b pur	998	1.281 \pm 59	0,95 \pm 0.15
	au départ de IX _a pur	1.000	1.286 \pm 48	0,96 \pm 0.12
X _b \rightleftharpoons X _a	au départ de X _b pur	979	1.268 \pm 59	0,97 \pm 0.15
	au départ de X _a pur	971	1.233 \pm 53	0,88 \pm 0.13

^a cal/mole

^b cal/mole. degré

^c erreur statistique ($t = 2,021$)

l'équilibre conformationnel du *cis,cis*-2-décalol ou du *cis,trans*-2-décalol (Fig. 6). La situation est, ici, différente de celle existant en série cyclohexanique pour laquelle il est habituel d'identifier les grandeurs thermodynamiques liées à l'équilibre *cis*-4-t-butylcyclohexanol \rightleftharpoons *trans*-4-t-butylcyclohexanol avec les grandeurs conformationnelles propres au cyclohexanol lui-même.¹

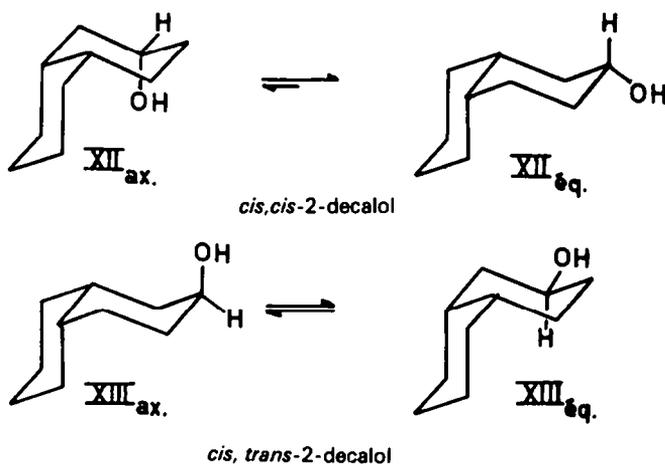


FIG. 6

D'autre part, il est intéressant de comparer les grandeurs thermodynamiques obtenues au cours de ce travail pour les *cis*- et *trans*-4-*t*-butylcyclohexanols (X_b et X_a) (Tableau 3) et celles récemment publiées par Eliel, Neilson et Gilbert¹⁷ se rapportant à l'équilibration des mêmes composés au moyen du nickel de Raney en milieu isopropanol.* L'accord en ce qui concerne ΔG° est excellent et cette observation est conforme à celle formulée en 1965 par Eliel et Schroeter.¹⁸ Néanmoins, cet accord ne se retrouve pas au niveau de ΔH° et ΔS° et l'on doit en conclure que la similitude des termes ΔG° résulte d'une compensation des grandeurs $\Delta\Delta H^\circ$ et $\Delta\Delta S^\circ$ lorsque l'on compare les deux méthodes d'équilibration.

ETUDE DE L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL DES CIS,CIS- ET CIS,TRANS-2-DECALOLS PAR RMN

Comme indiqué précédemment, les alcools *cis*-décaliniques *t*-butylés peuvent également servir de modèle figé pour l'étude des équilibres conformationnels des *cis,cis*- et *cis,trans*-2-décalols (XII et XIII) (cf Fig. 6) par l'intermédiaire de la méthode d'Eliel. VI_a apparaît comme le modèle de la conformation XII_{eq} et VI_b comme le modèle de la conformation XIII_{ax}. Cependant, étant donné la nette préférence conformationnelle du *cis,cis*-2-décalol pour la conformation XII_{eq} il semble certain qu'il est impossible d'étudier l'équilibre conformationnel caractéristique de ce composé. En revanche, le *cis,trans*-2-décalol paraît convenir fort bien pour une étude conformationnelle par RMN. Aussi, avons nous entrepris, actuellement, la synthèse de VI_c, modèle manquant pour pouvoir mener à bien cette étude.

Dès à présent, nous avons préparé les *cis,cis*- et *cis,trans*-2-décalols-1,1-3,3- tétra-deutérés. Les valeurs de glissements chimiques de l'hydrogène tertiaire fixé au pied du groupe OH sont mentionnées dans le Tableau 4. Ces valeurs peuvent être comparées à celles publiées par Feltkamp et collaborateurs et qui se rapportent, elles, aux *cis*-2-décalols non deutérés.¹⁹

TABLEAU 4. GLISSEMENTS CHIMIQUES (EN CPS) DES SIGNAUX RMN CARACTERISTIQUES DU PROTON AU PIED DE L'HYDROXYLE

Composés	δ^a		
	Ce travail		Littérature ¹⁶
	deuté	non deutéré	non deutéré
<i>cis,cis</i> -2-Décalol (XII)	214,4	214,6	216,0
<i>cis,trans</i> -2-Décalol (XIII)	228,2	228,0	231,0

* Solvant: $CDCl_3$ - Concentration: 1 mole/l (ce travail) - $\delta_{TMS} = 0$ c/s.

L'application de la méthode d'Eliel en série *cis*-décalinique double chaise semble possible puisque, dans ce cas, et contrairement à la série cyclohexanique,²⁰ le groupe *t*-butyl- est très éloigné du proton tertiaire examiné. La similitude entre glissements chimiques des *cis*-6-*t*-butyl-*trans,cis*- et *trans,trans*-2-décalols avec ceux des *trans,cis*-

* ΔG_{25}° (cal/mole) = -950 ± 20 , ΔH° (cal/mole) = -1090 ± 10 , ΔS° (cal/mole. degré) = $-0,46 \pm 0,03$.

et *trans,trans*-2-décals (Tableau 1) constitue une preuve indirecte de cette affirmation.

PARTIE EXPERIMENTALE

La pureté des composés synthétisés a été vérifiée par spectroscopie infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire, ainsi que par chromatographie en phase gazeuse.

Les spectres de masse ont été relevés sur un appareil Hitachi Perkin-Elmer RMU-60 à double focalisation. Les points de fusion ont été déterminés sur un microscope Reichert et ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été relevés sur un spectrophotomètre infracord Perkin-Elmer modèle 237 (Fig. 7) et les spectres de RMN sur un appareil Varian A-60 (référence interne: TMS). Toutes les mesures de glissements chimiques ont été effectuées par modulation du signal de référence ("audio side band technique"). Les chromatogrammes ont été relevés sur un appareil Aérogaph HY-FI modèle 600-B muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

Modes opératoires

4-t-Butyl-1-morpholinocyclohex-1-ène (II). 152 g de morpholine, 221 g de I et 1.5 g d'acide *p*-toluène-sulfonique sont chauffés à reflux dans 300 ml de toluène pendant 20 h. L'eau formée au cours de la réaction est éliminée par distillation azeotropique en continu. Le toluène chassé, l'énamine de II est distillée sous pression réduite (éb._{0,15}: 110-111°). On en obtient 203 g (Rdt: 64%).

cis-6-*t*-Butyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalone (IVa). La méthode d'annélation décrite par Stork *et al.* a été utilisée.⁶ 73 g de méthylvinylcétone (fraîchement distillée) sont additionnés lentement, sous atmosphère d'azote, à une solution de 203 g de II dans 450 ml de benzène anhydre. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation, pendant 4 h. Le benzène est éliminé par distillation et la fraction non distillée est traitée à reflux, pendant 12 h, par 600 ml d'une solution méthanol-eau (1/1). Le méthanol chassé, le résidu est étendu avec 300 ml d'eau et 400 ml d'éther. La phase organique est séparée de la phase aqueuse, laquelle est extraite par de l'éther. Les extraits étherés sont rassemblés, le solvant est évaporé et l'huile restante est versée dans 1,5 l d'un mélange éthanol-acide chlorhydrique à 10%*. Après un chauffage à reflux de 20 min, le mélange réactionnel est étendu avec 1.5 l d'eau, puis est extrait à plusieurs reprises par de l'éther. La phase étherée est lavée à l'eau, puis neutralisée par une solution de bicarbonate de sodium à 10%. Après séchage et évaporation du solvant, le produit de la réaction est distillé sous pression réduite. La fraction principale fournit 117 g d'un mélange de composés, duquel 83 g (Rdt: 44%) de IV_a (éb._{0,10}: 113.5°) sont isolés par chromatographie d'adsorption sur silice; 2,4-dinitrophénylhydrazone: F 174-176° (observé: C, 62.03; H, 6.74; N, 14.63, calculé: C, 62.16; H, 6.78; N, 14.50%).

cis-6-*t*-Butyl-*cis*-2-décalone (V). La technique expérimentale décrite par Augustine et Broom⁷ est celle dont il a été fait usage pour préparer la cétone de jonction cyclique *cis*.

8.4 g de IV en solution dans un mélange de 110 ml d'éthanol et 15 ml d'acide chlorhydrique 3N sont hydrogénés à température et à pression ordinaires, pendant 2 h 30 min, en présence de 0.86 g de palladium sur carbone (5%). Le catalyseur est séparé par filtration et l'éthanol est distillé. Le résidu est repris par de l'éther. La phase étherée est neutralisée par une solution de carbonate de sodium à 10%, séchée, puis le solvant est évaporé. L'huile ainsi obtenue est chromatographiée sur silice, puis distillée sous pression réduite. On obtient 7.3 g (Rdt: 85%) de V (éb._{0,10}: 100-101°). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse indique une pureté de 96%; 2,4-dinitrophénylhydrazone: F 178-180.5.

cis-6-*t*-Butyl-*cis*, *cis*-2-décals (VI_a). 7.4 g de V en solution dans 250 ml d'éther anhydre sont ajoutés lentement à une solution de 0.7 g d'hydrure de lithium aluminium dans 400 ml d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ordinaire. L'excès d'hydrure de lithium aluminium et le complexe sont détruits par addition d'eau. On ajoute, ensuite, une solution d'acide sulfurique à 10%. La phase étherée est séparée et la couche aqueuse est extraite par de l'éther. Les portions étherées sont rassemblées et lavées par une solution de bicarbonate de sodium à 10%. Après séchage et évaporation du solvant, on isole 7.3 g d'un mélange de *cis*-6-*t*-butyl-*cis*, *cis*- et *cis*, *trans*-2-décals. L'isomère *cis*, *cis* est

* Dans les conditions expérimentales utilisées, le traitement de la 9-morpholino-6-*t*-butyl-2-décalone (III) par une solution méthanol-eau (1/1) fournit un mélange des 9-hydroxy-6-*t*-butyl-2-décalone (a) et 6-*t*-butyl- $\Delta^{1,9}$ - et $\Delta^{9,10}$ -2-octalones (b et c). Le passage des composés a et c vers b se fait par chauffage à reflux en milieu éthanolique acide.²¹

purifié par recristallisations dans l'éther de pétrole 40–60° et par sublimations fractionnées. On obtient 2,4 g (Rdt: 33%) de VI_a (F 97–99°).

cis-6-*t*-Butyl-*cis*, *trans*-2-décalol (VI_b). Cet alcool a été préparé par réduction stéréosélective de la cétone correspondante selon une méthode décrite par Eliel.*

0,58 g de chlorure d'iridium, 0,6 ml d'acide chlorhydrique concentré et 7,3 ml de triméthylphosphite en solution dans 25 ml d'eau sont ajoutés à une solution de 6 g de *cis*-V dans 90 ml d'isopropanol. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 48 h. L'isopropanol est distillé et la solution restante est diluée avec de l'eau, puis extraite, à plusieurs reprises, par de l'éther. La phase étherée est lavée à l'eau, puis séchée et évaporée. On obtient 6,0 g d'un solide dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse indique la présence de 95% de *cis*-6-*t*-butyl-*cis*, *trans*-2-décalol. Après purification par sublimations fractionnées successives, on isole 2,5 g (Rdt: 41%) de VI_b (F 84–87°).

cis-6-*t*-Butyl-*trans*-2-décalone (VII). La cétone de jonction cyclique *trans* a été obtenue d'après la technique expérimentale décrite par Bruderlein *et al.*⁹

6 g de IV_a en solution dans 60 ml d'éther anhydre sont ajoutés à 270 ml d'ammoniac liquide. On additionne ensuite 280 mg de lithium coupé en petits morceaux jusqu'à ce que la coloration bleue persiste. Après 10 min, la coloration disparaissant, on ajoute 50 mg de lithium. La solution est agitée pendant 2 h 15 min, puis le mélange réactionnel est décomposé par addition lente de 6 g de chlorure d'ammonium. L'ammoniac est évaporé à température ordinaire. Le produit de la réaction est repris par de l'eau et est extrait par de l'éther. La phase étherée est lavée successivement par une solution d'acide chlorhydrique à 10% et par une solution saturée en chlorure de sodium. Après évaporation de l'éther, on obtient un mélange de *trans*-2-décalone et des *trans*-2-décalols épimères lesquels sont oxydés dans l'acétone, à 10°, par une solution aqueuse acide de trioxyde de chrome.²² Après traitement du produit d'oxydation selon la technique habituelle, on isole 5,3 g de VII que l'on purifie par sublimations. On obtient 4,5 g (Rdt: 74%) de cétone (F 55–59°); 2,4-dinitrophénylhydrazone: F 198–200°.

cis-6-*t*-Butyl-*trans*, *cis*-2-décalol (VIII_a). Cet alcool a été préparé à partir de la cétone VII, selon la méthode détaillée pour le dérivé VI_a.

Au départ de 525 mg de cétone (VII), on obtient 520 mg d'un mélange de *cis*-6-*t*-butyl-*trans*, *cis*- (prépondérant) et *trans*, *trans*-2-décalols. L'isomère *trans*, *cis* est purifié par chromatographie sur silice. Après sublimation, on isole 325 mg (Rdt: 60%) de VIII_a (F 80–83,5°).

cis-6-*t*-Butyl-*trans*, *trans*-2-décalol (VIII_b). Le mode opératoire décrit pour le dérivé VI_b a été utilisé.

A partir de 1 g de décalone (VII), on obtient 950 mg d'un mélange des *cis*-6-*t*-butyl-*trans*-2-décalols épimères fortement enrichi en l'isomère *trans*, *trans*. La chromatographie en phase gazeuse indique la présence de 92% de *cis*-6-*t*-butyl-*trans*, *trans*-2-décalol. Cet isomère est purifié par chromatographie d'adsorption sur silice, ainsi que par recristallisation à basse température (– 35°) dans le pentane. Après purification, on isole 500 mg (Rdt: 51%) de VIII_b (F 95–98°).

Technique d'équilibrage

Les équilibrages ont été réalisés à cinq températures (91,6°, 111,2°, 131,2°, 150,5°, 173,0°) au départ de chacun des alcools épimères purs. La méthode expérimentale utilisée est celle décrite par Tichy *et al.*

TABLEAU 5

Alcools	Température de la colonne (°C)	Temps de rétention (min)
VI _a	180	35,5
VI _b	180	33,0
VIII _a	180	33,4
VIII _b	180	30,0
IX _a	155	24,4
IX _b	155	21,6
X _a	135	24,7
X _b	135	21,0

* Nous remercions le Professeur E. L. Eliel pour nous avoir communiqué ce mode opératoire avant publication.

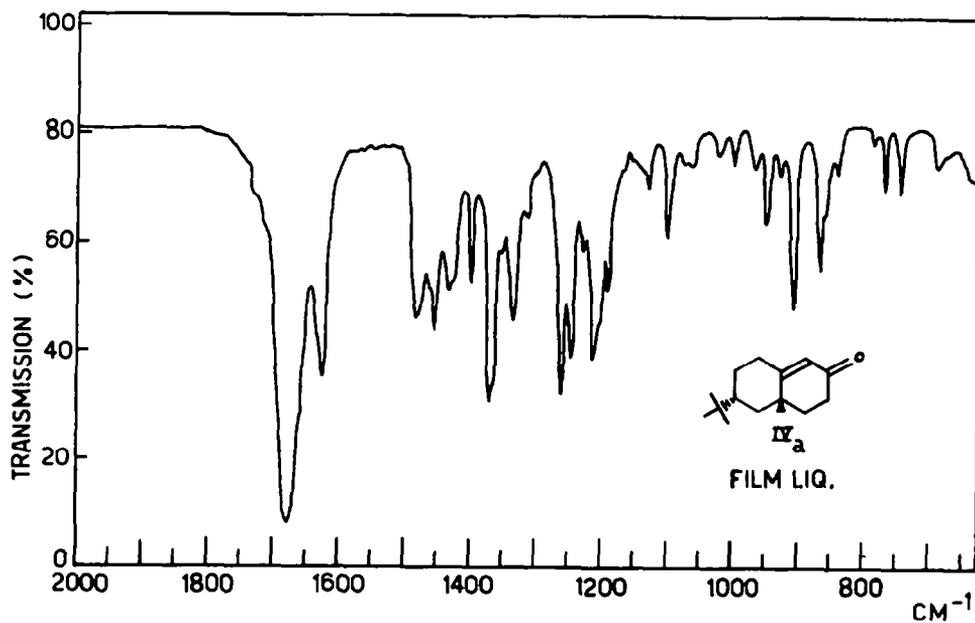


FIG. 7

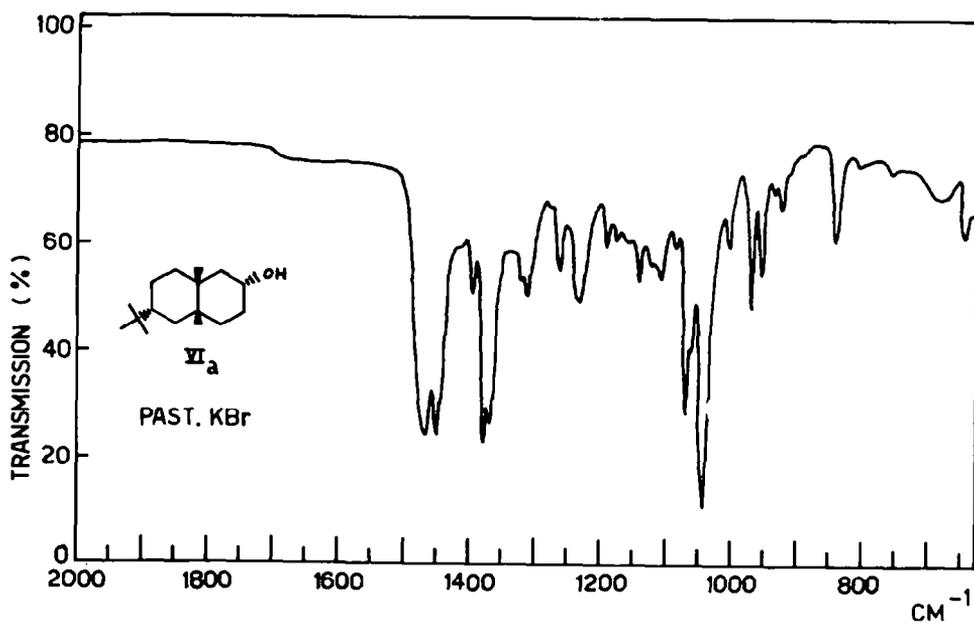


FIG. 8

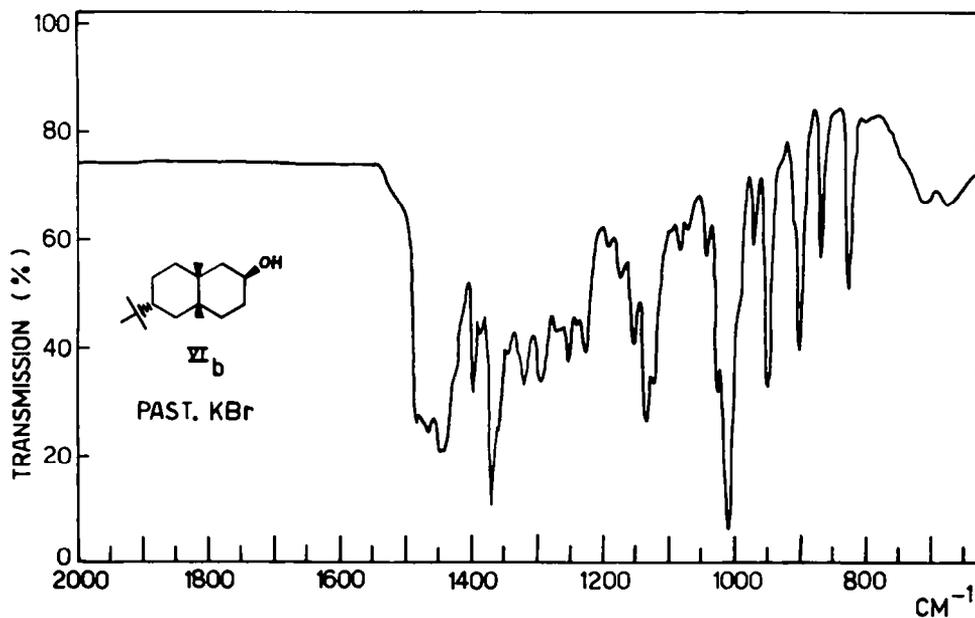


FIG. 9

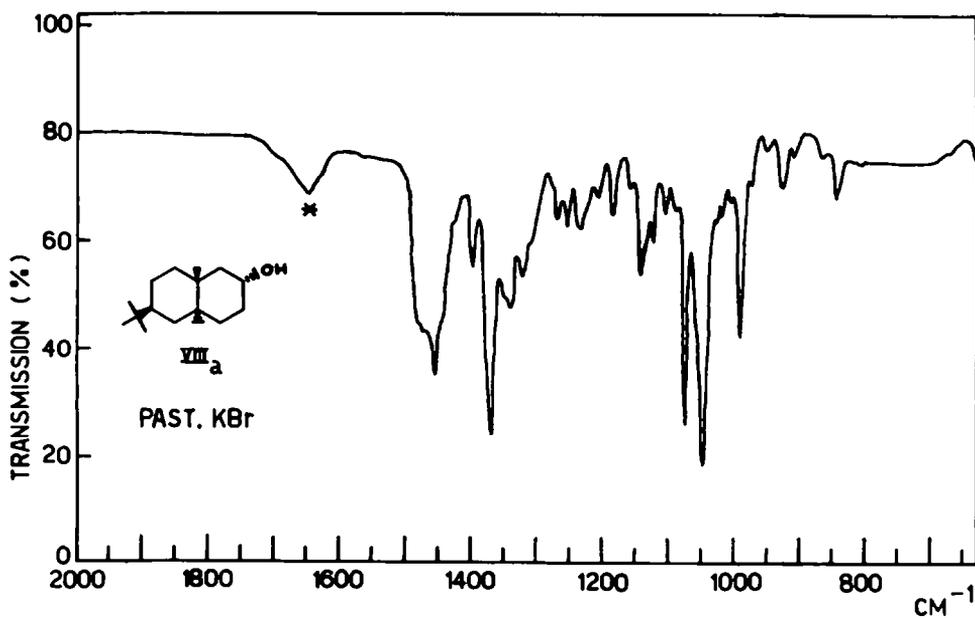


FIG. 10

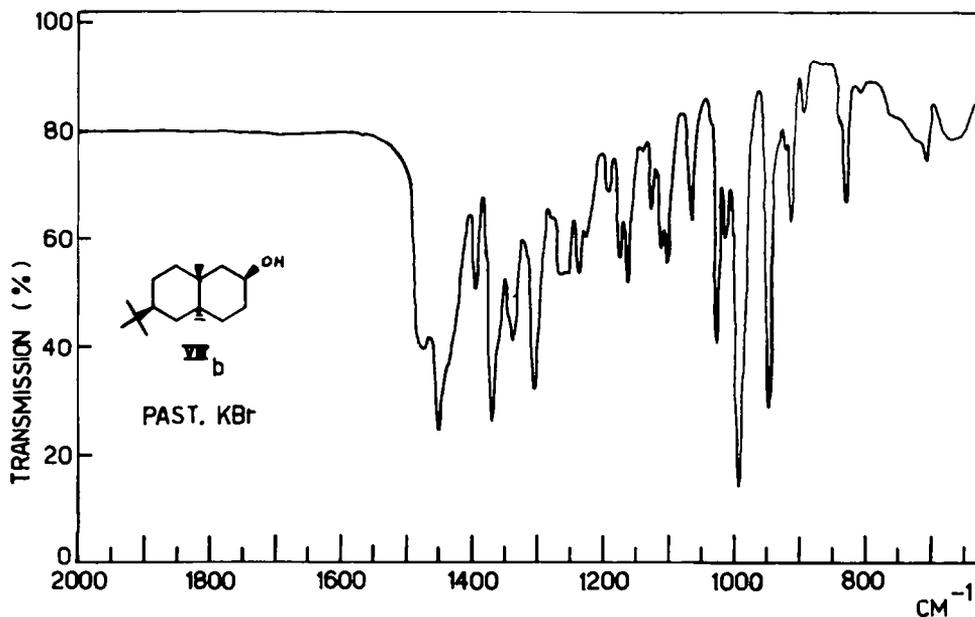


FIG. 11

0.6 mmole d'alcool en solution dans 1 ml d'une solution 0.2 molaire en isopropylate d'aluminium dans l'isopropanol contenant 0.5% d'acétone sont chauffés à 91.6° en tube scellé sous azote, pendant 190 h. Après refroidissement rapide, le mélange est versé dans 20 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 20%. La phase aqueuse est extraite à plusieurs reprises par de l'éther. La phase étherée est lavée successivement par une solution de bicarbonate de sodium à 10% et par une solution saturée en chlorure de sodium. Après séchage, la solution étherée est utilisée telle quelle pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Cette dernière a été effectuée sur une coloane de carbowax 20 M. (5%) sur chromosorb W 40-60 (longueur: 7.5 m, diamètre: $\frac{1}{8}$ pouce, débit du gaz porteur (azote): 20 ml/min). Les températures imposées à colonne, ainsi que les temps de rétention qui correspondent aux différents alcools sont indiqués dans le Tableau 5. Les pourcentages relatifs des alcools épimères ont été déterminés par planimétrage des pics, en tenant compte de courbes d'étalonnage établies préalablement dans les mêmes conditions expérimentales. Pour chaque mélange d'alcools équilibrés, huit chromatogrammes ont été relevés successivement et chacun des pics a été planimétré six fois.

TABLEAU 6. ATTRIBUTION DES BANDES D'ÉLONGATION $\nu(\text{C}-\text{O})$ PAR EFFET DE SOLVANTS

Composés	$\nu(\text{C}-\text{O})$ CS ₂	$\nu(\text{C}-\text{O})$ acétone	$\Delta\nu/\nu \cdot 10^4$
VI _a	<u>1039,8</u>	<u>1045,7</u>	<u>56,7</u>
VI _b	<u>1003,9</u>	<u>1008,6</u>	<u>46,8</u>
	945,7	947,4	18,0
VIII _a	<u>1067,0</u>	<u>1068,4</u>	<u>13,1</u>
	<u>1038,6</u>	<u>1044,6</u>	<u>57,8</u>
	985,4	987,3	19,3
VIII _b	<u>991,7</u>	<u>996,3</u>	<u>46,4</u>
	948,0	949,9	20,0
IX _a	<u>1037,5</u>	<u>1040,5</u>	<u>28,9</u>
	<u>1024,5</u>	<u>1027,5</u>	<u>29,3</u>
IX _b	<u>1004,7</u>	<u>1009,2</u>	<u>44,8</u>
	945,0	947,3	24,3

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les spectres de l'énone IV_a et des alcools VI_a, VI_b, VIII_a et VIII_b sont donnés en Figure 7, 8, 9, 10 et 11.

La région $\nu(\text{C—O})$ a été examinée de manière détaillée (appareil Perkin Elmer 521, Solution diluée). Un critère d'attribution a été recherché dans l'effet de solvant sur la fréquence des bandes IR.²⁴ Les fréquences soulignées sont celles qui, selon ce critère, pourraient correspondre à un mode de vibration caractérisé par une participation importante des mouvements d'extension-contraction du lien C—O. Ce critère d'attribution n'est certainement pas univoque et les risques d'erreurs sont évidents. Dans IX_a, il semble exister un dédoublement accidentel de la vibration $\nu(\text{C—O})$. En ce qui concerne IX_b, l'attribution ici proposée est en contradiction avec celle rapportée par Hanack.²⁵

Les informations spectroscopiques fournies dans les figures 7, 8, 9, 10, 11, ainsi que dans le tableau 6 le sont dans un but essentiellement analytique.

Remerciements—Nous remercions les Docteurs W. D. Cotterill et M. J. T. Robinson pour les informations qu'ils nous ont transmises concernant la préparation des dérivés V et VI_a.

Nous savons gré au Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'aide apportée au Laboratoire.

REFERENCES

- ¹ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis* Wiley, N.Y. (1965).
- ² M. I. Davis et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **18**, 813 (1964).
- ³ J. T. Gerig et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2791 (1966).
- ⁴ N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. VanCatledge et J. A. Hirsch, *Ibid.* **89**, 4345 (1967);
- ⁵ N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski et F. A. VanCatledge, *Ibid.* **90**, 1199 (1968).
- ⁶ W. G. Dauben et E. Hoerger, *Ibid.* **73**, 1504 (1951).
- ⁷ G. Stork, A. Buzzola, H. Landesman, J. Szmuskoviciz et R. Terrell, *Ibid.* **85**, 207 (1963).
- ⁸ R. L. Augustine et A. D. Broom, *J. Org. Chem.* **25**, 802 (1960).
- ⁹ R. Granger, J. P. Chapat, J. Crassous et F. Simon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 265 (1968).
- ¹⁰ H. Bruderlein, N. Dufort, H. Favre et A. J. Liston, *Canad. J. Chem.* **41**, 2908 (1963).
- ¹¹ G. Stork et S. D. Darling, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1512 (1960) et **86**, 1761 (1964).
- ¹² M. J. T. Robinson, *Tetrahedron* **21**, 2475 (1965).
- ¹³ H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1169 (1956).
- ¹⁴ A. J. Birch, H. Smith et R. E. Thornton, *J. Chem. Soc.* 1339 (1957).
- ¹⁵ R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein et W. G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6098 (1958).
- ¹⁶ E. L. Eliel et H. Haubenstein, *J. Org. Chem.* **26**, 3504 (1961).
- ¹⁷ M. Maes, R. Ottinger, J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron Letters* 335 (1969).
- ¹⁸ E. L. Eliel, D. G. Neilson et E. C. Gilbert, *Chem. Comm.* 360 (1968).
- ¹⁹ E. L. Eliel et S. H. Schroeter, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5031 (1965).
- ²⁰ H. Feltkamp, N. C. Franklin, W. Kraus et W. Brügel, *Liebige Ann.* **683**, 75 (1965).
- ²¹ F. R. Jensen et B. H. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3251 (1968).
- ²² R. L. Augustine et H. V. Cortez, *Chem. Ind.* 490 (1963).
- ²³ R. G. Curtis, I. Heilbron, E. R. H. Jones et G. F. Woods, *J. Chem. Soc.* 457 (1953).
- ²⁴ M. Tichy, F. Sipoš et J. Sicher, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **31**, 2889 (1966).
- ²⁵ G. Chiurdoglu et W. Masschelein, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **70**, 307 (1961).
- ²⁶ M. Hanack, *Conformation Theory*, p. 194, Academic Press (1965).