

UN NOUVEAU PRODUIT DE DESHYDRATATION DU SCLAREOL

Daniel JOULAIN * et Francis ROUESSAC

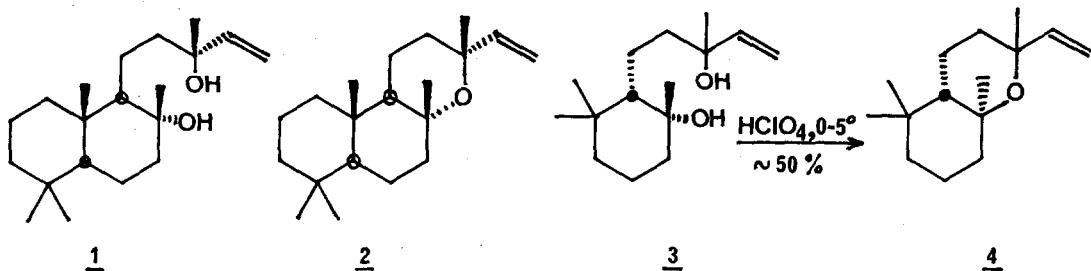
Laboratoire de Synthèse Organique, ERA n° 394, Faculté des Sciences,
Université du Maine, B.P. 535, F-72017 LE MANS

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 apparaît comme une réaction modèle de la transformation précédente, est possible en traitant 3 par l'acide perchlorique dans le nitro-1 propane (3).

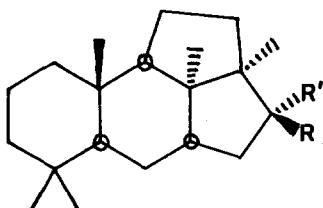


Voulant préparer un échantillon authentique de 2 pour compléter une étude en cours sur la composition de l'huile essentielle de cyprès (4), cette information récente nous a incités à traiter 1 dans ce même milieu réactionnel. Nous rapportons dans cette note les résultats que nous avons obtenus.

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), $[\alpha]_D$: 8,6° (c=2) (7), M tr.: 290,2612 (M calc. pour $C_{20}H_{34}O$: 290,26095) auquel nous attribuons la structure 5. Les spectres infra-rouge, de masse et de RMN (1H et ^{13}C) (7) indiquent en effet qu'il s'agit d'un alcool secondaire saturé, et par conséquent tétracyclique. Le spectre de RMN du ^{13}C 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.

A l'appui de cette assertion, l'oxydation de 5 (chlorochromate de pyridinium, CH_2Cl_2 , 20°, 2 h) (9) conduit à la cétone 6 (Rdt. 86%), F: 102°, $[\alpha]_D: 0^\circ$ (c=1), M tr.: 288,2451 (M calc. pour $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$: 288,24530), dont le spectre infra-rouge (CCl_4) présente notamment deux bandes à 1740 (ν_{CO}) et 1413 cm^{-1} (δ_{CH_2}) typiques d'une cyclopentanone possédant un groupe CH_2 en α du carbonyle. Le spectre de masse confirme la structure avancée pour 6, par la présence de pics caractéristiques à m/e: 273 (10%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$, $m^*: 214,9$), 259 (15%, $\text{M}^+ - \text{CHO}$, $m^*: 232,9$), 246 (13%, $\text{M}^+ - \text{CH}_2 = \text{C} = 0$, $m^*: 210,1$), 244 (60%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ et CHO , $m^*: 206,7$), 229 (46%, 244 - CH_3 , $m^*: 214,9$) 137 (100%, $m^*: 76,9$ et 65,17).

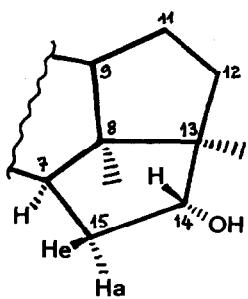


$$5 \quad R = H, \quad R' = OH$$

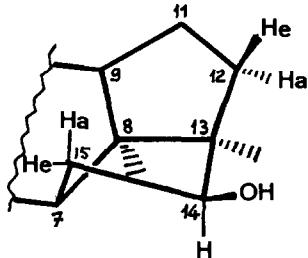
$$6 \quad R, R' = 0$$

7 R = OH, R' = H

La réduction de 6 par le tri-isobutylaluminium (reflux, 2 h dans l'hexane) (10) conduit au mélange des deux alcools isomères 5 et 7 dans le rapport 15:85 (11) (Rdt. 81% après chromatographie sur SiO_2), la stéréochimie de 5 et 7 ainsi que la conformation à hydroxyle équatorial dans les deux cas étant attribuées par l'étude des constantes de couplages entre les divers protons de l'enchaînement carboné du cycle porteur de l'hydroxyle (12). Cette réduction très stéréosélective de 6 implique que l'approche du carbonyle est nettement favorisée du côté arrière de cette molécule.



5



7

$$^3J (H-14, H-15e) = 7 \text{ Hz}$$

$$^3J (H-15e, H-7) = 2,6 \text{ Hz}$$

$$^2J_{\text{H-15a, H-15e}} = 13,6 \text{ Hz}$$

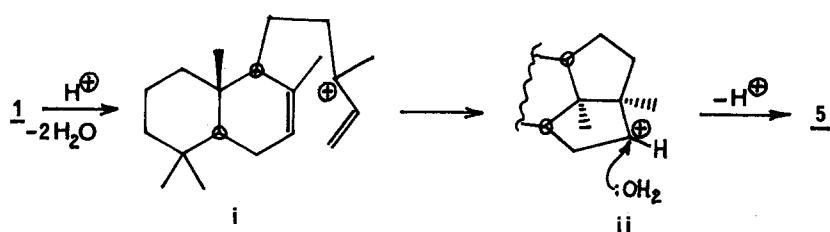
3J (H-14, H-15a) = 10,5 Hz

3J (H-14, H-15e) = 4,0 Hz

$$^4J (H-14, H-12a) = 1,5 \text{ Hz}$$

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. Garneron et P. Buil, Riv. Ital. Ess. Prof., 57, 221 (1975).
b) J. Garneron, 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), $[\alpha]_D: -4^\circ$, 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 -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 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$.