

REACTIONS DANS LA TRIETHYLAMINE D'EPOXYALCOOLS DERIVES DE L' $\alpha$ -PINENE EN PRESENCE D'HYDRURE DE LITHIUM ET ALUMINIUM

M.M. EL GAIED et A.SELMI

Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles

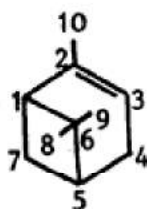
Faculté des Sciences, Campus Universitaire - 1060 - Tunis - TUNISIE

RESUME

L'action de l'hydrure de lithium et aluminium dans la triéthylamine sur l'époxymyrtanol 3a, l'époxyméthylmyrtanol 3b et l'époxydiméthylmyrtanol 3c permet, respectivement, de mettre en évidence la formation d'une part du myrténal 7a et de la pinocarvone 8a, d'autre part de la myrténone 7b et de la méthylpinocarvone 8b et enfin du  $\beta$ -cétol 12.

\*\*\*\*\*

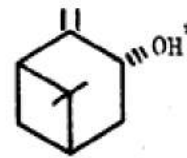
Il est bien connu que l'aluminohydrure de lithium présente, selon le solvant utilisé, une activité différente vis-à-vis de l'époxyde d' $\alpha$ -pinène 1. Dans l'éther ou le THF (1), il est inactif ; par contre lorsque la réaction est effectuée dans la triéthylamine (2), et en laissant au préalable, l'aluminohydrure de lithium dans le solvant à reflux, l'époxyde 1 s'isomérise en trans-pinocarvéol 2.



$\alpha$ -pinène



1



2

L'introduction d'un groupement hydroxy sur les époxydes à squelette pinanique, au niveau du carbone - 10 modifie sensiblement leur réactivité.

$R_1, R_2$  COH



3



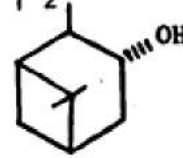
$R_1, R_2$  COH



4



$R_1, R_2$  COH



5

a :  $R_1=R_2=H$

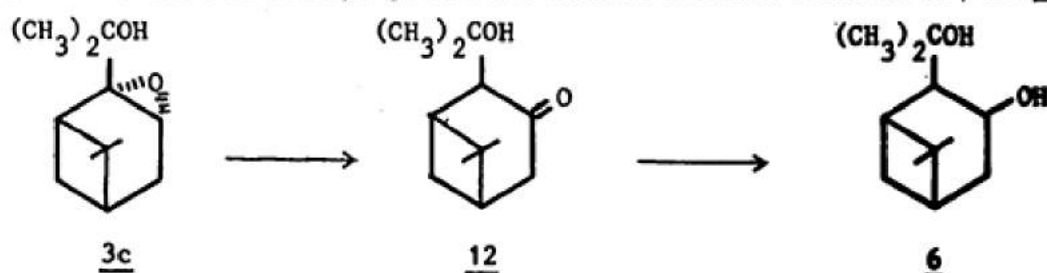
b :  $R_1=H, R_2=CH_3$

En effet, étant devenu plus mobile, l'hydrogène sur C-10 induit deux réactions compétitives d'élimination et de migration : par action de l'hydrure de lithium et aluminium dans l'éther, l'époxymyrtanol 3a et époxyméthylmyrtanol 3b conduisent respectivement aux mélanges 4a (40%) + 5a (60%) (3) et 4b (60%) + 5b (20%) accompagnés de produits non identifiés (4).

L'époxydiméthylmyrtanol 3c réagit selon un mécanisme différent (4) : aucun des méthyles sur C-10 ne migre, mais c'est l'hydrogène sur C-3 qui se transpose en C-2 avec ouverture de l'oxiranne et

\* Dans le texte les traits discontinus indiquent qu'il s'agit d'une liaison trans par rapport au pont gem diméthylé et les points discontinus une liaison donneur → accepteur.

formation en C-3 d'un carbonyle qui subit une réduction ultérieure, conduisant au  $\beta$ -diol 6.

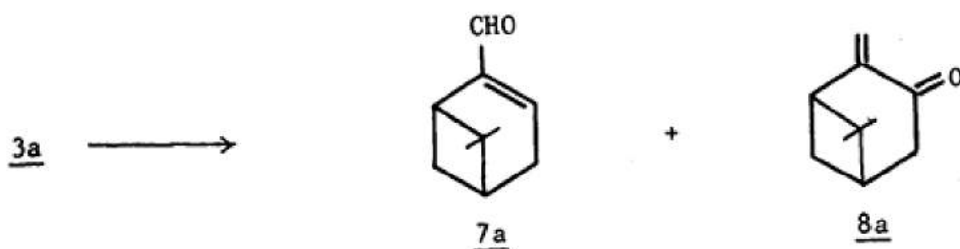


Dans la présente étude, nous précisons le comportement des époxyalcools 3a, 3b et 3c en présence d'hydrure de lithium et d'aluminium en solution dans la triéthylamine,

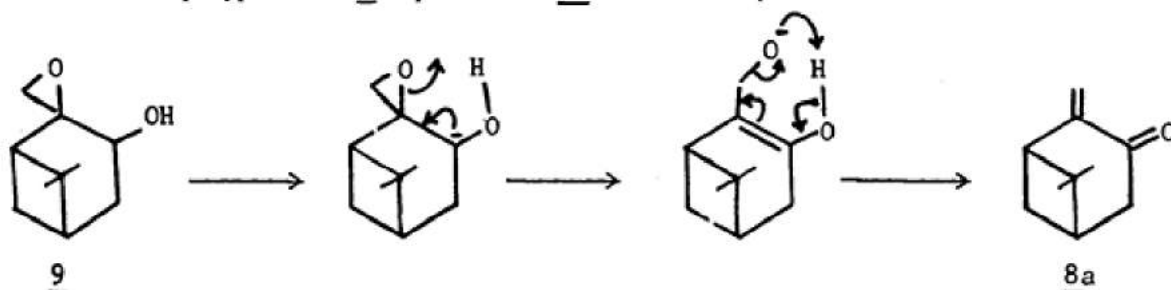
Les trois époxyalcools 3a, 3b et 3c ont été obtenus (3,4), respectivement, par action de l'acide métachloroperbenzoïque sur le myrténol 4a, le méthylmyrténol 4b et le diméthylmyrténol 4c, ce dernier étant préparé par action du méthyllithium sur la myrténone 7b (5).

En opérant dans les mêmes conditions d'isomérisation de l'époxyde d' $\alpha$ -pinène 1 en trans pinocarvéol 2 (2), la transformation des époxyalcools 3a, 3b et 3c est complète.

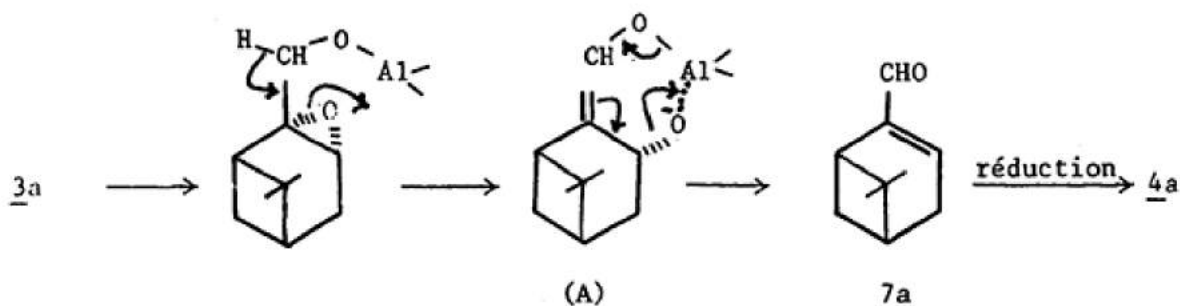
- L'époxymyrtanol 3a donne un mélange de myrténal 7a et de pinocarvone 8a dans les proportions 4 : 1. Ces deux produits ont été identifiés par comparaison de leurs spectres I.R. et R.M.N, avec ceux d'échantillons authentiques (6,7). Les pourcentages ont été évalués en R.M.N. d'après l'intensité relative des signaux des protons vinyliques.



Ce résultats rappelle, d'une part, celui de J.M. COXON et COLL. (8) qui ont réalisé la transformation de l'époxypincarvéol 9 en pinocarvone 8a en milieu basique non réducteur.

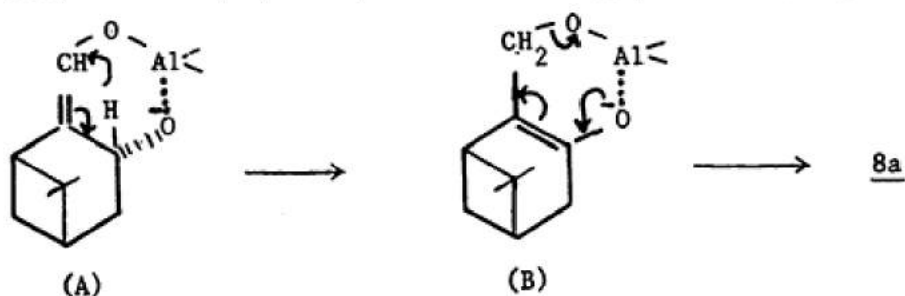


et confirme, d'autre part, par l'obtention du myrténal 7a, non réduit. l'hypothèse de Y. BESSIERE et Coll. (3), selon laquelle la formation du myrténol 4a à partir d'époxymyrtanol 3a en présence de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther, résulte de l'isomérisation de l'époxymyrtanol 3a, via l'intermédiaire (A), suivie d'une réduction :

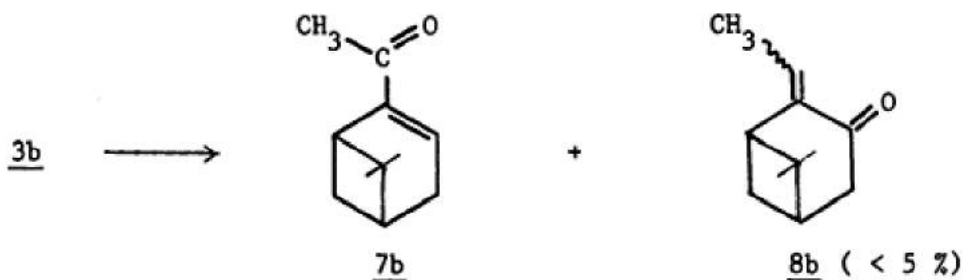


(Nous avons vérifié que le milieu  $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_3\text{N}$  n'est pas réducteur vis-à-vis de 7a + 8a, en remettant ce mélange dans ces mêmes conditions et en les récupérant intacts).

La formation de la pinocarvone 8a peut être interprétée par un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire (A) qui s'isomérisé par prototropie en intermédiaire (B) qui se réarrange en pinocarvone.

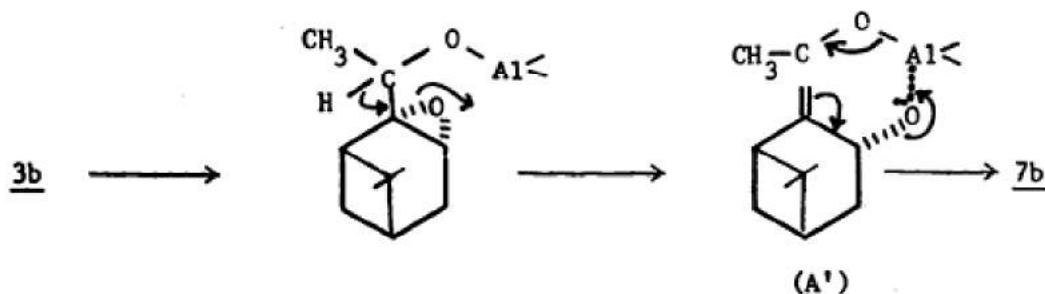


- L'époxyméthylmyrtanol 3b conduit presque exclusivement à la myrténone 7b identifiée par comparaison des spectres I.R. et R.M.N. avec ceux d'un échantillon authentique (5).

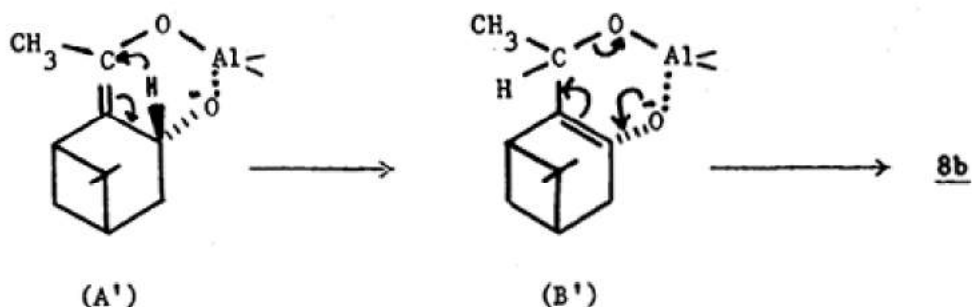


Le spectre R.M.N. ne permet de déceler la présence d'aucun autre produit ; par contre le spectre I.R. présente une bande carbonyle supplémentaire notable à  $1700\text{ cm}^{-1}$ , de faible intensité à côté des bandes  $\text{C}=\text{O}$  à  $1660\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{C}=\text{C}$  à  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

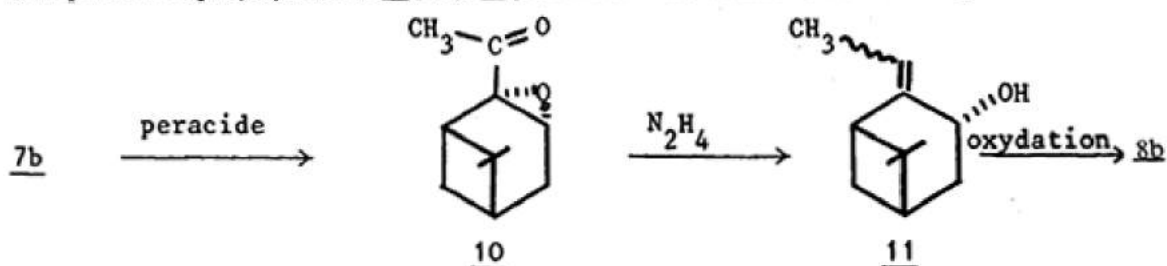
Par analogie avec le mécanisme de formation de 7a et 8a nous pensons que la myrténone 7b est formée selon un mécanisme mettant en jeu un intermédiaire (A') analogue de (A).



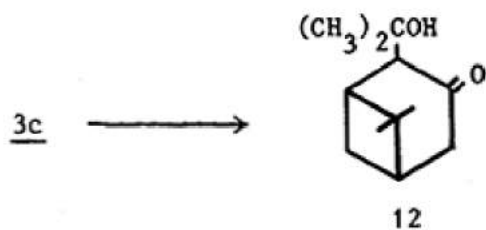
La formation du deuxième produit, obtenu sous forme de traces 5% (limite de sensibilité de la R.M.N) et auquel nous attribuons la structure 8b, peut être interprétée par un mécanisme mettant en jeu un intermédiaire (B') analogue à (B) qui se réarrange en pinocarvone méthylée en C-10.



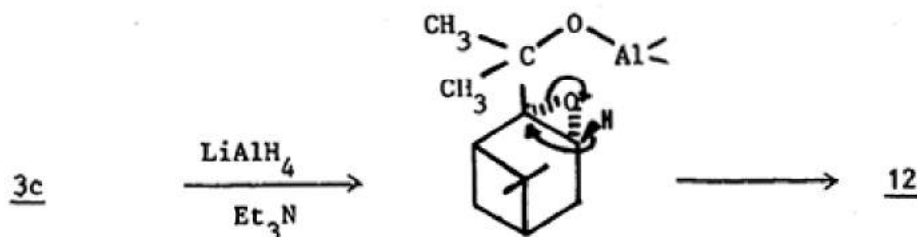
Pour étayer cette hypothèse, nous avons préparé la pinocarvone méthylée 8b, en oxydant par le complexe anhydride chromique / pyridine, l'alcool allylique 11, préparé suivant la réaction de Wharton à partir de l'époxymyrtanone 10 (4,9). 8b présente en I.R. la même bande d'absorption à  $1700\text{ cm}^{-1}$ .



Enfin l'époxyméthylmyrtanol 3c, soumis aux mêmes conditions que les deux époxyalcools primaire 3a et secondaire 3b, se transforme en un seul produit, identifié par ses spectres I.R et R.M.N et par comparaison de ses données spectrales avec celles du même  $\beta$ -cétole 12 connu (4).



Ce résultat laisse supposer que la transformation de l'époxyalcool 3c se fait selon un mécanisme différent de celui de la transformation des époxyalcools 3a et 3b puisque nous n'avons observé ni de produits analogues aux composés 7a et 7b, ni de produits analogues aux composés 8a et 8b. De ce fait, et tenant compte des conditions non réductrices de la réaction, la formation du  $\beta$ -cétole 12 peut s'expliquer, tout comme il a été démontré dans le cas de l'isomérisation de l'époxyméthylmyrtanol 3c dans l'éther en présence de  $\text{LiAlH}_4$  (4), par la migration de l'hydrogène en C-3 vers le carbone-2 ; celui-ci étant, par conséquent, le siège d'une inversion de configuration.



En conclusion et en comparaison avec l'action de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther (3,4), les époxyalcools de type 3 subissent une réaction différente quand ils sont soumis à l'action de  $\text{LiAlH}_4$  dans la triéthylamine : Dans l'éther les époxyalcools 3a et 3b, conduisent respectivement aux produits éthyléniques correspondant 4a et 4b accompagnés des diols 5a et 5b tandis que dans la triéthylamine ils conduisent aux dérivés carbonylés  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniques 7a et 7b largement majoritaires accompagnés des cétones  $\alpha$ - $\beta$  insaturés 8a et 8b. Dans l'éther, l'époxyalcool 3c réagit pour conduire au  $\beta$ -diol 6, tandis que dans la triéthylamine il réagit pour conduire au  $\beta$ -cétole 12. Ainsi l'obtention des composés 4a, 4b et 6 dans l'éther relève du même mécanisme que l'obtention de 7a, 7b et 12. Par contre l'obtention de 5a et 5b dans l'éther et 8a 8b dans la triéthylamine relève de deux mécanismes différents. Il faut remarquer enfin que le milieu  $\text{LiAlH}_4 / \text{Et}_3\text{N}$  n'est pas réducteur vis-à-vis de la fonction carbonyle, contrairement au milieu  $\text{LiAlH}_4 / \text{Et}_2\text{O}$ .

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres R.M.N ont été effectués sur un appareil Jeol C-60 HI dans le tétrachlorure de carbone, le tétraméthylsilane servant comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en  $\delta$  (p.p.m.).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin - Elmer 177.

### - Préparation du diméthylmyrténol 4c :

On prépare une solution de méthyllithium dans l'éther anhydre à partir de 3g d'iodure de méthyle et 0,21g de lithium. On ajoute goutte à goutte 3,28g de myrténone (0,02 mole) dans 50  $\text{cm}^3$  d'éther à 0°C. Après addition, on laisse 1 heure à reflux. On refroidit le mélange réactionnel, puis on hydrolyse lentement avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, on décante et après les opérations habituelles on distille sous vide.

Rdt = 80%

$\text{Eb}_{0,1} = 60^\circ\text{C}$

I. R. : 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C = C) ; 3350  $\text{cm}^{-1}$  (O - H)

R.M.N. : 1,17,  $\text{CH}_{3-11}$  et  $\text{CH}_{3-12}$  ; 0,80,  $\text{CH}_{3-9}$ , 1,30,  $\text{CH}_{3-8}$  ; 2,50,  $\text{C}_{3-\text{H}}$ .

### - Action de l'aluminohydru de lithium dans la triéthylamine sur les époxyalcools 3a, 3b, 3c :

0,8g d'hydru de lithium et d'aluminium sont mis en suspension dans 150  $\text{cm}^3$  de triéthylamine anhydre. On chauffe à reflux pendant 2 heures, puis on laisse refroidir à la température ambiante, on ajoute alors 0,026 mole d'époxyalcool en solution dans 15  $\text{cm}^3$  de triéthylamine anhydre. On porte la solution à reflux pendant 6 heures ; puis on refroidit à l'aide d'un bain de glace et on hydrolyse avec la quantité minimale d'eau. On essore et on distille la triéthylamine, lorsqu'un trouble apparaît c'est qu'il y a encore de l'eau, on ajoute alors  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sec, on retransvase et on distille la triéthylamine.

### - Action sur l'époxymyrtanol 3a :

L'action de  $\text{LiAlH}_4$  dans la triéthylamine sur l'époxyalcool 3a conduit à un mélange de 2 produits : 80% de myrténal 7a et 20% de pinocarvone 8a ; Rdt : 75%.

### - Myrténal 7a :

I.R. : 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C = O), 2720  $\text{cm}^{-1}$  (C - H aldehydrique) ; 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C = C).

R.M.N. : CH<sub>3-8</sub>, 1,33 ; CH<sub>3-9</sub>, 0,74 ; H<sub>7</sub>, 1, d, J = 9 Hz ; H<sub>1</sub> se présente sous la forme d'un triplet de doublet vers 2,85 (J<sub>1-7</sub> = J<sub>1-5</sub> = 5,5 Hz ; J<sub>1-3</sub> = 1,5 Hz) ; H<sub>3</sub>, 6,65 se présente sous la forme d'un septuplet, pics espacés de 1,5 Hz environ. J<sub>3-4</sub> = 3 Hz ; J<sub>3-1</sub> = J<sub>3-5</sub> = 1,5 Hz).

- Pinocarvone 8a :

I.R. : 1705 cm<sup>-1</sup> (C = O) et 1623 cm<sup>-1</sup> (C = C)

R.M.N. : CH<sub>3-8</sub>, 1,37 ; CH<sub>3-9</sub>, 0,80 ; = CH<sub>2</sub> : 4,92 et 5,84

- Action sur l'époxyméthylmyrtanol 3b :

Cette réaction a conduit à la formation de la myrténone 7b et de la pinocarvone méthylée (traces) 8b ; Rdt : 70%

- Myrténone 7b :

I.R. : 1665 cm<sup>-1</sup> (C = O) ; 1615 cm<sup>-1</sup> (C = C)

R.M.N. : CH<sub>3-8</sub>, 1,33 ; CH<sub>3-9</sub>, 0,73 ; CH<sub>3-CO</sub>, 2,2 ; H<sub>vinylique</sub>, 6,7

- Action sur l'époxydiméthylmyrtanol 3c :

Avec l'époxydiméthylmyrtanol 3c on a obtenu un seul produit le cétol 12, Rdt : 65%.

I.R. : 3465 cm<sup>-1</sup> (OH) ; 1700 cm<sup>-1</sup> (C = O)

R.M.N. : CH<sub>3-9</sub>, 0,97 ; CH<sub>3-8</sub>, 1,40 ; CH<sub>3-11</sub> et CH<sub>3-12</sub>, 1,12.

## BIBLIOGRAPHIE

Soumis en Mars 1985

Accepté en Novembre 1985

1. a - M. VILKAS, G. DUPONT et R. DULOU, C.R. Acad. Sci., 1956, 242, p. 1329  
b - B. A. ARBUSOV et Z. G. ISAEVA, 31<sup>ème</sup> Congrès Int. Chimie. Industrielle, Liège, 1958 ; Chim. et Ind., 1958, 80 (n° 3 bis), p. 150.
2. J.P. MONTHEARD et Y. CHRETIEN - BESSIERE, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 336
3. Y. BESSIERE - CHRETIEN, C. GRISON, J.P. MONTHEARD, F. OUAR et M. CHATZOPOULOS, Bull. Soc. Chim., 1971, p. 4391.
4. F. CHATZOPOULOS et Y. BESSIERE, Bull. Soc. Chim., 1982, p. II - 362.
5. Y. BESSIERE - CHRETIEN et M.M. EL GAIED, Bull. Soc. Chim. 1971, p. 2189.
6. V.N. IPATIEFF, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, p. 4098.
7. J. KATSUHARA, Bull. Soc. Chim. Jap., 1968, 41, p. 2700.
8. J.M. COXON, E. DANSTED, R.P. GARLAND, M.P. HARTSHORN et W.B. JOSS, Tetrahedron 1971, 27, p. 287.
9. a - B. MEKLATI, Thèse d'Etat, Paris, Juin 1972.  
b - Y.C. BESSIERE et B. MEKLATI, Bull. Soc. Chim. 1972, p. 3139.