

PHOTODÉCARBONYLATION DE L'ARISTOLONE ET D'AUTRES BICYCLO-(4.1.0) HEPTÉNONES.

Christian BERGER, Michel FRANCK-NEUMANN et Guy OURISSON
Institut de Chimie, Esplanade, 67 Strasbourg.

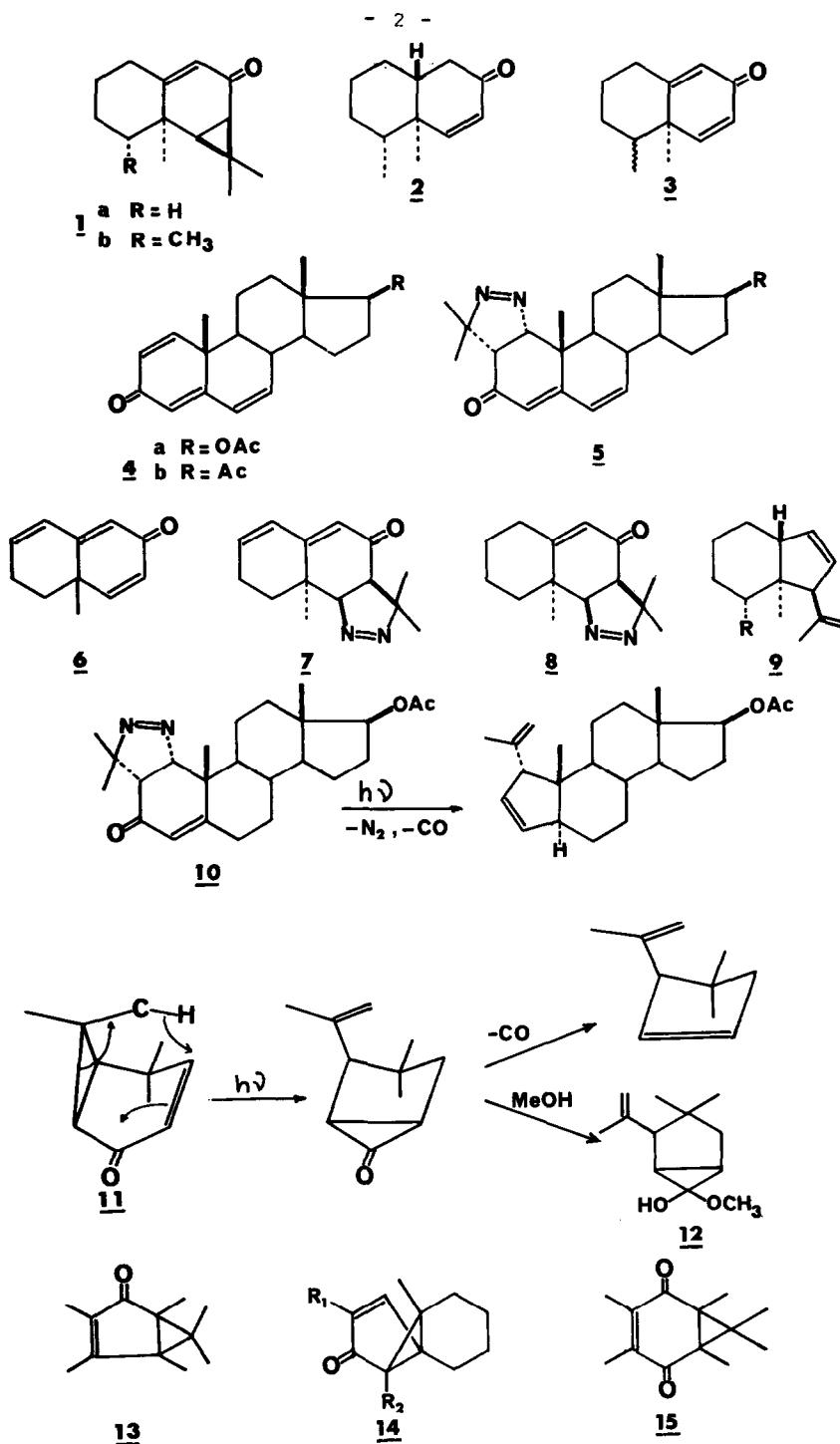
(Received in France 2 July 1970; received in UK for publication 27 July 1970)

Dans la synthèse totale de la $(+)$ -aristolone $\underline{1b}$ que nous avons décrite (1), le squelette était obtenu par addition de diazo-2 propane sur la cétone α, β -éthylénique $\underline{2}$, puis photolyse de la pyrazoline formée, et introduction de la double-liaison manquante. Ce cours détourné avait été rendu nécessaire par l'inertie de la diénone croisée $\underline{3}$ vis-à-vis du diazopropane (1). Cependant, nous avons observé que le diazopropane, comme le diazométhane (2), réagit avec les triénones $\underline{4}$ pour donner les pyrazolines "inverses" correspondantes $\underline{5}$. Nous avons tenté d'exploiter cette observation pour une synthèse plus courte de l'aristolone $\underline{1b}$ ou de la déméthylaristolone $\underline{1a}$ (3).

La triénone $\underline{6}$ (obtenue par action de DDO sur la céto-2 méthyl- Δ^1 (10) octaline), traitée par le diazo-2 propane, donne la pyrazoline "inverse" $\underline{7}$ ($F=125-126^\circ$) dont l'hydrogénéation partielle (Pd/C) fournit la pyrazoline $\underline{8}$ ($F=76-77^\circ$). L'irradiation de cette dernière substance (Pyrex, solution C_6H_6 , lampe Philips, HPK-125) provoque le dégagement d'un volume de gaz double de celui qu'on attendait pour une simple perte d'azote. Le produit n'est pas la déméthylaristolone $\underline{1a}$ cherchée, mais un hydrocarbure insaturé $C_{13}H_{20}$, dérivant de la pyrazoline $\underline{8}$ par perte de N_2 et de CO. La déméthylaristolone $\underline{1a}$, préparée d'une autre façon (1), soumise à l'irradiation dans les mêmes conditions, se décarbonyle pour donner le même hydrocarbure $C_{13}H_{20}$. Elle peut donc être un intermédiaire dans la réaction. Les spectres de RMN, de masse, IR et UV de l'hydrocarbure $C_{13}H_{20}$ suggèrent pour ce produit la formule $\underline{9a}$. La $(+)$ -aristolone $\underline{1b}$ se décarbonyle de la même manière pour donner l'hydrocarbure $C_{14}H_{22}$ $\underline{9b}$.

La vitesse de décarbonylation des cétones $\underline{1a}$ et $\underline{1b}$, appréciée d'après la vitesse du dégagement de CO, est plus rapide que la décomposition photochimique de la pyrazoline $\underline{8}$. Ceci explique qu'il ait été impossible d'isoler la cétone $\underline{1a}$ dans la décomposition de la pyrazoline $\underline{8}$.

* Laboratoire associé au CNRS.



- 3 -

La même réaction est observée au cours de l'irradiation de la pyrazoline insaturée ¹⁰ et de la cyclopropylcétone ¹¹ (4).

Le mécanisme que nous postulons implique le passage par une cyclopropanone qui se formerait par une réaction électrocyclique à six centres impliquant la migration d'un hydrogène du méthyl sur cyclopropane très proche de la double liaison. Dans les conditions de la réaction, la cyclopropanone se décarbonylerait pour donner l'hydrocarbure insaturé isolé.

Cette hypothèse est renforcée par l'absence de dégagement de CO quand l'irradiation de la cyclopropylcétone ¹¹ est menée dans une solution à 5% de méthanol dans le benzène. Le produit majeur obtenu semble être l'hemicétal ¹² de la cyclopropanone postulée.

Ce genre de réaction à l'air de se limiter aux diméthyl-7,7 bicyclo (4.1.0) heptène-3 ones-2. Les bicyclo (3.1.0) hexène-2 ones-3 ¹³ et ¹⁴, qui sont elles-mêmes des produits de photolyse (5,6), ne suivent pas, par une irradiation plus longue, une voie analogue. De même, la diméthyl-7,7 bicyclo (4.1.0) heptène-3 dione-2,5 ¹⁵ (4) reste inchangée quand on l'irradie dans le Pyrex.

Références

- (1) C. BERGER, M. FRANCK-NEUMANN et G. OURISSON, Tetrahedron Letters, 3451 (1968)
 - (2) R. WIECHERT et E. KASPAR, Chem. Ber. 93, 1710 (1960)
 - (3) E. PIERS, W. de WAAL et R.W. BRITTON, Chem. Comm. 188 (1968)
 - (4) C. BERGER, Résultats non publiés
 - (5) H. HART et R.K. MURRAY, J. Org. Chem. 35, 1535 (1970)
 - (6) P.J. KROPP, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4053 (1964)
-