

Synthèse de la dihydrojasnone et de la cis jasmone, à partir de l'angéicalactone.

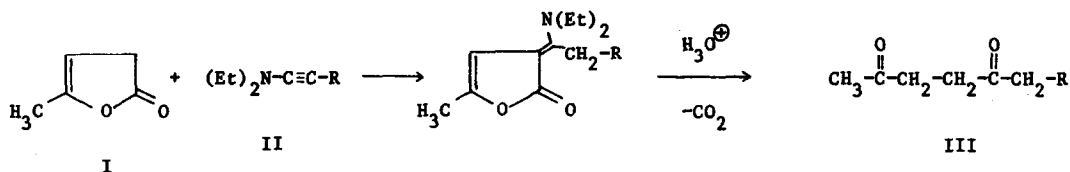
Jacqueline Ficini, Jean d'Angelo, Jean-Pierre Genêt, Jeannine Noiré.

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse

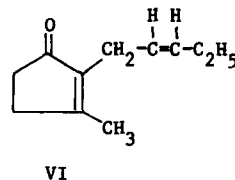
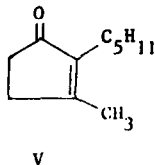
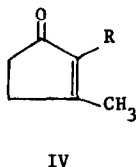
8, rue Cuvier - Paris (5e)

(Received in France 31 March 1971; received in UK for publication 2 April 1971)

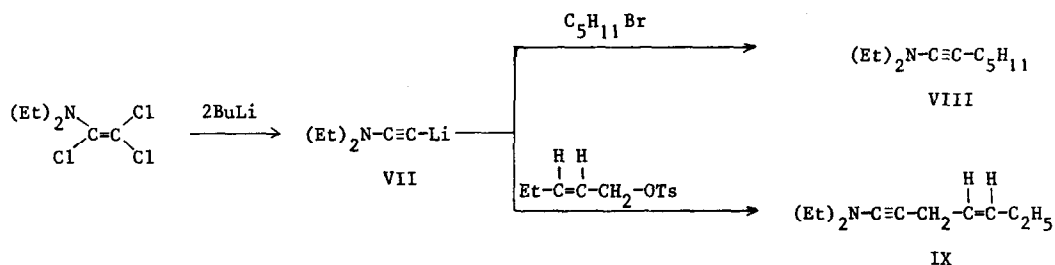
La méthode générale de synthèse des dicétones 1-4 que nous avons proposée (1) est une voie d'accès aux méthyl-dicétones III, à partir de l'angéicalactone I et des ynamines II :



Or, il est bien connu que les dicétones III, dérivés accessibles par d'autres méthodes, se cyclisent en cyclopenténone IV en milieu basique (2). Parmi ces cyclopenténones la dihydrojasnone V et surtout la cis jasmone VI, ont attiré depuis de nombreuses années l'attention des chimistes. La cis jasmone, en particulier, qui est le principe odorant des fleurs de jasmin a fait l'objet de plusieurs synthèses (3) qui mettent en jeu, en dernière étape, l'aldolisation selon Hunsdiecker de dicétones 1-4 telles que III. Aussi avons-nous pensé illustrer notre méthode d'obtention des dicétones 1-4 par la synthèse de ces deux cétones, V et VI.

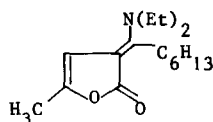


Il fallait en premier lieu préparer les ynamines correspondantes VIII et IX, et ceci a été réalisé par alcoylation des amino-acétylures de lithium VII selon la méthode de synthèse des ynamines que nous avons décrite (4) :

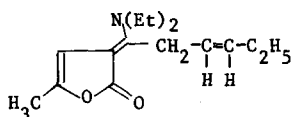


La synthèse du N,N diéthylaminoheptyne VIII ( $E_{16}$  85°-90° ; IR  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  2220  $\text{cm}^{-1}$  (film)  $n_D^{22}$  1,4509, Rdt 60 %) ne pose pas de problèmes particuliers et l'alcoylation terminée, l'ynamine est directement distillée du milieu réactionnel. Celle de l'ynamine IX ( $E_{0,2}$  50°-55°, IR  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  2220  $\text{cm}^{-1}$ , absence d'absorption à 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ) ; RMN\* ( $\text{CCl}_4$ ) 5,4 ppm (massif 2H) est plus délicate. Elle a été réalisée en utilisant, selon G. Stork et R. Borch (3) le tosylate de pentène-2 ol-1 cis, plutôt que le dérivé bromé correspondant afin d'éviter le réarrangement allylique. Comme dans le cas de l'ynamine VIII, l'alcoylation a lieu en présence de HMPT, la réaction terminée on chauffe 1/2 heure à 50°. La distillation de l'ynamine est effectuée dans ce cas, soit directement, soit après avoir rapidement décanté les sels minéraux. L'ynamine IX (pureté 90 %, Rdt 60 %) est utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

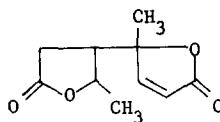
La condensation de ces ynamines avec l'angélicallactone (quantités stoechiométriques) est effectuée dans l'acétonitrile, la réaction exothermique terminée, on laisse 12 heures à la température ambiante. Les adduits X ( $E_{0,1}$  155°-160° ; IR 1710, 1640, 1550  $\text{cm}^{-1}$  (film) ; RMN 5,7 ppm (singulet 1H), 2 ppm (singulet 3H), Rdt 60 %) et XI ( $E_{0,01}$  145°-150° ; IR 1710, 1640, 1550  $\text{cm}^{-1}$  ; RMN 5,8 ppm (singulet 1H), 5,4 ppm (massif 2H), 2 ppm (singulet 3H), Rdt 50 %) ont été séparés du dimère de l'angélicallactone XII (F 84° ; IR 1750  $\text{cm}^{-1}$ , Rdt 2 à 15 %, Litt (5) ) par traitement à la soude diluée à froid, qui ouvre le cycle du dimère et laisse l'adduit inchangé. Ils sont purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : éther/hexane : 40/60).



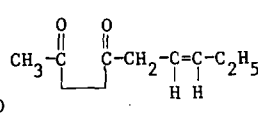
X



XI



XII



XIII

\* Varian T 60 - 60 Mc Référence interne tétraméthylsilane.

L'hydrolyse acide des adduits X et XI, effectuée selon les conditions décrites dans le précédent article ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HCl}$  10 %)(1) conduit aux dicétones connues du type III : l'undécadionone 1-5 : III ( $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) ( $E_{0,1}$  80-85 Litt (2), Rdt 55 %) et la dicétone XIII ( $E_{0,3}$  85°, RMN : 5,2 ppm (massif 2H), 2,6 ppm (singulet 4H), 2,1 ppm (singulet 3H), 1 ppm (triplet 3H), Rdt 55 %, Litt (3)).

Enfin, la cyclisation de ces dicétones selon Hunsdiecker donne la dihydrojasmone V ( $E_{0,1}$  78°, semi-carbazone F 174°-175°, Rdt 80 %, Litt (6) F 175°-176°) et la cis-jasmone VI ( $E_{0,02}$  68°-69° ;  $n_D^{20}$  1,4975 ; IR 1700-1650  $\text{cm}^{-1}$  (film), UV  $\lambda_{\text{max}}$  238 m $\mu$   $\epsilon$  11 500 (EtOH) ; RMN 5,2 ppm (massif 2H), 2,9 ppm (doublet 2H), 2,1 ppm (singulet 3H), 1 ppm (triplet 3H), dinitro-2-4 phénylhydrazone F 117°, Rdt 90 %, Litt (3c: F 117,5°) ). Le point de fusion du mélange de la dinitro-2-4 phénylhydrazone de cette cis-jasmone avec un échantillon authentique (7) ne présente pas de dépression ; les spectres RMN et IR des deux échantillons de cis jasmone sont identiques.

### Bibliographie

- 1) J. Ficini, J.P. Genêt - Synthèse de dicétones 1-4 par acylation de lactones d'énols par les ynamines - Tetrahedron Letters (1971).
- 2) H. Hunsdiecker - Ber. - 75, 447 (1942).
- 3) a H. Hunsdiecker - Ber. - 75, 460 (1942).  
b L. Crombie, S.H. Harper - J. Chem. Soc. - 869 (1952).  
c G. Stork, R. Borch - J. Am. Chem. Soc. - 86, 936 (1964).  
d G. Büchi, H. Wüest - J. Org. Chem. - 31, 977 (1966).  
e M. Fetizon, J. Schalbar - La France et ses Parfums - 65, 1 (1969), Brevet Français déposé le 28/11/68, B. All. 1. 959.513 (1970).  
f L. Crombie, P. Hemesley, G. Pattenden - J. Chem. Soc. - 1024 (1969).
- 4) J. Ficini, C. Barbara - Bull. Soc. Chim. Fr. - 871 (1964) et 2787 (1965).
- 5) R. Lukes, K. Syhora - Chem. Listy - 48, 560 (1954) ; C.A. - 49, 4518 (1955).  
 - Coll. Czech. Chem. Com. - 19, 1205 (1954).
- 6) W. Tieff, H. Werner - Ber. - 68, 640 (1935).
- 7) Nous remercions très vivement le Professeur G. Stork de nous avoir offert cet échantillon authentique de cis jasmone.