

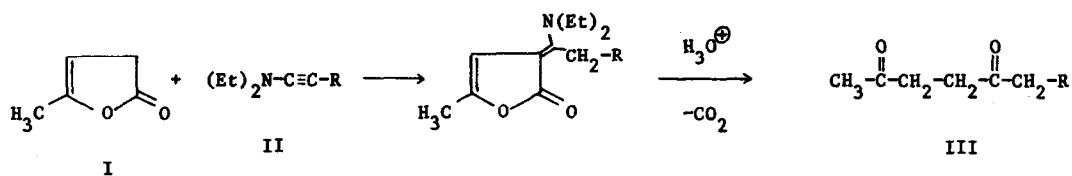
Synthèse de la dihydrojasmone et de la cis jasmone, à partir de l'angélicalactone.

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

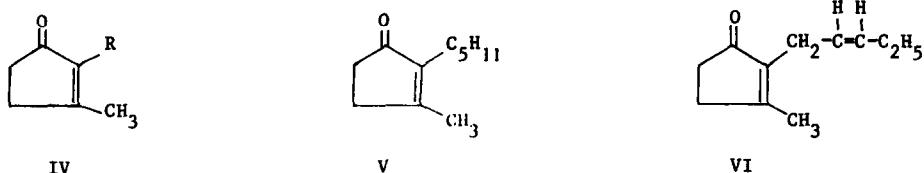
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
8, rue Cuvier - Paris (5e)

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

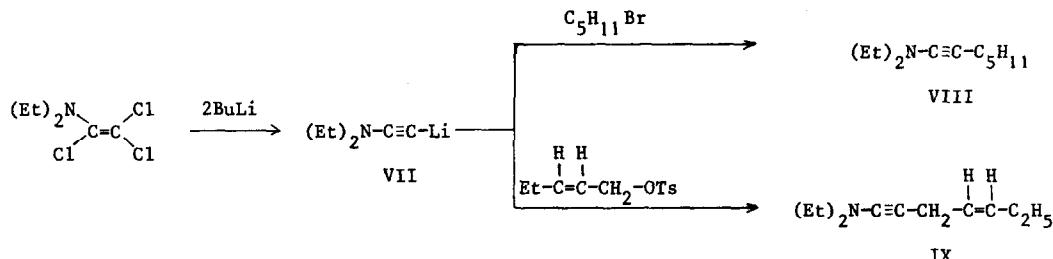
La méthode générale de synthèse des dicétones I-4 que nous avons proposée (1) est une voie d'accès aux méthyl-dicétones III, à partir de l'angélicalactone I et des ynamines II :



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 dihydrojasmone 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 I-4 telles que III. Aussi avons-nous pensé illustrer notre méthode d'obtention des dicétones I-4 par la synthèse de ces deux cétones, V et VI .

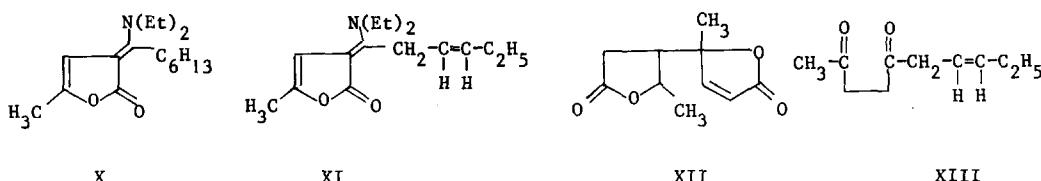


Il fallait en premier lieu préparer les ynamines correspondantes VIII et IX, et ceci a été réalisé par alcoylation des amino-acétylures de lithium VII selon la méthode de synthèse des ynamines que nous avons décrite (4) :



La synthèse du N,N diéthylaminoheptyne VIII ($E_{16}^{22} 85^\circ\text{--}90^\circ$; 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 ($E_{0,2}^{22} 50^\circ\text{--}55^\circ$, IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2220 \text{ cm}^{-1}$, absence d'absorption à 970 cm^{-1} (CCl_4); RMN* (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'angélicalactone (quantités stoechiométriques) est effectuée dans l'acétonitrile, la réaction exothermique terminée, on laisse 12 heures à la température ambiante. Les adduits X ($E_{0,1}^{22} 155^\circ\text{--}160^\circ$; IR 1710, 1640, 1550 cm^{-1} (film); RMN 5,7 ppm (singulet 1H), 2 ppm (singulet 3H), Rdt 60 %) et XI ($E_{0,01}^{22} 145^\circ\text{--}150^\circ$; IR 1710, 1640, 1550 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'angélicalactone XII (F 84°; IR 1750 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).



* 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 : 1'undécanédione 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 dihydrojasrone V ($E_{0,1}$ 78°, semi-carbazone F 174°-175°, Rdt 80 %, Litt (6) F 175°-176°) et la cis-jasnone VI ($E_{0,02}$ 68°-69° ; n_D^{20} 1,4975 ; IR 1700-1650 cm^{-1} (film), UV λ_{\max} 238 μm ϵ 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-jasnone avec un échantillon authentique (7) ne présente pas de dépression ; les spectres RMN et IR des deux échantillons de cis jasnone 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 jasnone.