

SYNTHESE PARTIELLE DU POLLINASTANOL

Alain Bekaert, Michel Devys et Michel Barbier*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Received in France 19 March 1974; received in UK for publication 22 March 1974)

La structure 6a proposée en 1964¹ pour le pollinastanol, a récemment été confirmée² par l'étude de son acétate par les rayons X. Nous décrivons maintenant sa synthèse à partir du cycloartanol. L'élimination des méthyles en 4 à partir de cyclo-9,19 stéroïdes présente des difficultés lorsque les méthodes habituelles procédant par ouverture du cycle A sont utilisées³. On a donc choisi une voie permettant d'accéder à la pollinastanone 5 par extension de cycle de l'oléfine 4.

Le tosylate de cycloartanol 1b donne un mélange d'hydrocarbures par reflux dans le toluène en présence de Al_2O_3 . Les hydrocarbures 2a et 2b sont isolés par chromatographie sur $Al_2O_3/AgNO_3$. L'ozonisation de 2a conduit à la cétone 3. L'ozonisation de 2b fournit une méthyl-cétone que l'on oxyde selon Baeyer-Villiger après épimérisation⁴ par KOH. L'acétate obtenu 2d, est saponifié puis 2e est oxydé en 3. L'intermédiaire méthylénique 4 est préparé par réaction de Wittig. L'expansion de cycle⁵ de l'oléfine 4 donne la pollinastanone 5 et son isomère 7, séparés par chromatographie sur couche mince de SiO_2 . La réduction de 5 fournit le pollinastanol 6a. Le pollinastanol de synthèse⁶, son acétate et la pollinastanone, sont identiques aux produits d'origine naturelle⁷⁻¹⁰.

Remerciements : Nous remercions le Professeur E. Lederer pour son intérêt et M. Dumont, Société Francopia, pour un don d'huile d'opium à partir de laquelle nous avons préparé le cycloartanol¹¹.

REFERENCES

1. M.F. Hügel, M. Barbier et E. Lederer, Bull.Soc.Chim.Fr., 2012 (1964).
2. A. Ducruix, C. Pascard-Billy, M. Devys, M. Barbier et E. Lederer, J.C.S., Chem.Comm., 929 (1973).
3. G. Ourisson, Communication personnelle.
4. A.S. Narula et S. Dev, Tetrahedron, 29, 569 (1973).
5. J.E. McMurry et A.P. Coppolino, J.Org.Chem., 38, 2821 (1973).
6. A. Bekaert, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Orsay (1974).
7. M. Devys et M. Barbier, Bull.Soc.Chim.Biol., 49, 865 (1967).
8. M. Devys, A. Alcaide et M. Barbier, Phytochem., 8, 1441 (1969).
9. M.F. Hügel, Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris, (1964).
10. Toutes les substances décrites ont été analysées par spectrométrie de RMN, de masse et par IR. Les constantes reportées réfèrent à des produits chromatographiquement purs et cristallisés. Les points de fusion sont corrigés (appareil de Kofler). Les pouvoirs rotatoires et les dichroïsmes circulaires sont mesurés dans $HCCl_3$.
11. A.S. Narula et S. Dev, Tetrahedron, 27, 1119 (1971).

