

22. Tétraméthylidène-2,3,5,6-oxa-7-bicyclo[2.2.1]heptane

(Communication préliminaire¹⁾)

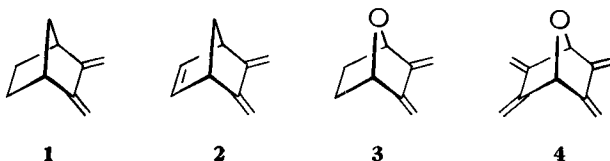
par **Pierre Vogel** et **André Florey**

Institut de chimie organique de l'Université, 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

(22 XII 73)

Summary. Preparation of the title compound (**4**) is described. An important transannular effect between the two unconjugated *s-cis*-butadiene chromophores is observed by comparison of the UV. spectra of the dimethylidène-oxanorbornane **3** and the tetramethylidène-oxanorbornane **4**.

Plusieurs systèmes juxtaposant des chromophores non-conjugués ont été étudiés. Par spectroscopie IR., RMN. et plus particulièrement UV. et SPE., on peut, dans certains cas, observer une interaction entre les chromophores séparés. Celle-ci dépend de la géométrie du système envisagé (distance et angle entre chromophores), de la symétrie des orbitales moléculaires des deux chromophores isolés et de leur nature propre. Des molécules juxtaposant des groupes éthylènes [1], acétylènes [2], aromatiques [3], des hétéroatomes [4] ou des cycles tendus [5] avec d'autres chromophores ont été décrites. Nous nous intéressons en particulier à l'étude de molécules rigides possédant le chromophore *s-cis*-butadiène à côté d'autres fonctions.

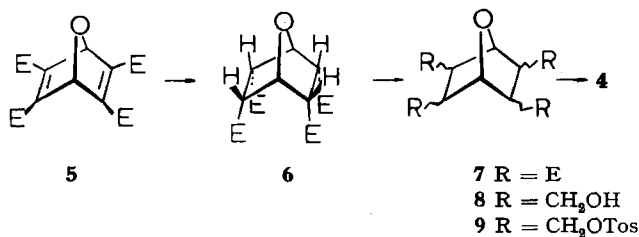


Les spectres d'absorption UV. du diméthylidène-2,3-norbornène-5 (**2**) [6] et du diméthylidène-2,3-oxanorbornane (**3**) [7] comparés à celui du diméthylidène-2,3-norbornane (**1**) [8] montrent que les transitions attribuées au groupe *s-cis*-butadiène exocyclique ne sont pas affectées, en première approximation, par la double liaison endocyclique dans **2**, d'une part²⁾, et par l'atome d'oxygène dans **3**, d'autre part. Les spectres d'émission photoélectronique (SPE.) des composés **1**, **2** et **3** montrent que l'interaction entre le chromophore *s-cis*-butadiène et le chromophore éthylène, d'une part, et l'oxygène, d'autre part, est insignifiante à l'état fondamental [10]. Cette observation est fort probablement due à la différence de symétrie entre les orbitales moléculaires des chromophores séparés. Dans ce contexte, une molécule juxtaposant deux chromophores *s-cis*-butadiènes (non perpendiculaires [11]) dans une géométrie rigide est particulièrement intéressante.

¹⁾ Une publication détaillée paraîtra ultérieurement dans ce journal.

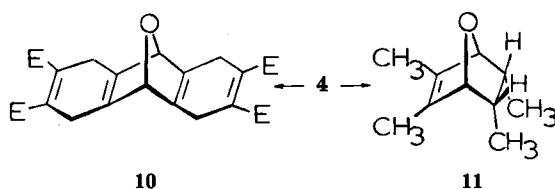
²⁾ Des constatations analogues ont été faites avec des composés juxtaposant des groupes éthylène et butadiène endocycliques [9].

Nous présentons ici une méthode de synthèse du tétraméthylidène-2,3,5,6-oxanorbornane **4** et ses propriétés spectrales.



Le tétra(méthoxycarbonyl)-2,3,5,6-oxanorbornadiène (**5**) est obtenu par addition du di(méthoxycarbonyl)-acétylène sur le di(méthoxycarbonyl)-3,4-furanne [12]. L'hydrogénation catalytique de **5** dans le méthanol, ou l'acétone, ou l'acide acétique glacial (Pd/C à 10%) fournit l'oxanorbornane **6** qui possède, probablement, les quatre groupes esters en position endo (rdt.: 98%, recristallisé dans l'éthanol). Le composé **6** est isomérisé quantitativement en un autre oxanorbornane tetra(méthoxycarbonyl)-2,3,5,6-oxanorbornane (**7**) dans le méthanol contenant une quantité catalytique de méthylate de sodium (60°, 5 h.)³. Le tétraester **7** réduit par LiAlH₄ (THF, 60°, 3 h.) fournit le tétrol **8**⁴ qui est estérifié en tétratosylate correspondant **9** (rdt.: 77%, basé sur **7**) par le chlorure de tosyle (pyridine, 0-20°, 3 jours). En traitant **9** avec du *t*-butylate de potassium dans le DMSO (20°, 3 h.), le tétraène **4** est finalement isolé (rdt.: 60%)⁵.

Les spectres IR. et ¹H-RMN. (cf. Tableau 1) de **4** sont caractéristiques d'une substance contenant les groupements *s-cis*-butadiènes exocycliques [15] et ne présentent pas, en première approximation, d'effets notables par rapport aux composés de référence **1**, **2** et **3**. Par contre, la comparaison des spectres d'absorption UV. (cf. fig. 1) des composés **3** et **4** témoigne d'un effet d'interaction transannulaire important entre les deux chromophores butadiènes de **4**.



³) On peut tenter de déterminer la stéréochimie des composés **6** et **7** par les spectres de RMN. des protons, en particulier en relevant les constantes de couplage entre protons fixés sur les atomes de carbone des oxanorbornanes [13]. Cependant, nous avons observé que ces constantes de couplage peuvent varier dans de larges limites par la présence de 4 groupes esters, rendant ainsi la comparaison avec d'autres oxanorbornanes insuffisante pour la détermination de la stéréochimie.

Nous remercions le Professeur G. Descotes de l'Université Claude Bernard de Lyon de nous avoir remis un rapport détaillé sur les oxanorbornanes substitués préparés dans son laboratoire.

⁴) Le tétrol est utilisé directement, sans purification. Son spectre de RMN. présente des pics très larges (cf. Tableau 1) sans structure fine (équilibre lent de conformères [14]).

⁵) Les rendements indiqués ici ne sont pas optimisés.

Tableau 1. *Propriétés physiques et spectroscopiques des composés 4, 6, 7, 8, 9, 10 et 11*

P.F. [°C]	IR. [cm ⁻¹]	UV. $\lambda_{\max}(e)$ [nm] é = épaulé	¹ H-RMN. δ [ppm] (nombre de H; multiplicité; couplage [Hz])	Spectre de masse [70 eV] m/e^+ [u.m.a.] (intensité rel.)
4 23–25	3080; 3000 ^{a)}	263 (é, 1900) ^{b)}	5,15 (4; s) ^{e)}	146 (63); 145 (18)
	2920; 2860	248 (é, 5200)	4,95 (4; s)	131 (8); 119 (13)
	1650; 1425	238 (é, 6900)	4,85 (2; s)	118 (90); 117 (100)
	895	228 (12900)		115 (78); 103 (25)
		221 (12400)		91 (87); 78 (18)
6 134	3000; 2960 ^{d)}	absorption ^{e)}	5,00 (2; <i>q</i> ; 2,5) ⁱ⁾	330 (7); 298 (92)
	2920; 2850	finale:	3,55 (12, s)	270 (25); 266 (27)
	1770; 1750	230 (240)	3,47 (4; <i>t</i> ; 2,5)	265 (46); 168 (100)
7 79	3030; 3000 ^{d)}	absorption ^{e)}	5,07 (2; <i>d</i> ; 5,8) ^{f)}	330 (1); 298 (25)
	2950; 2850	finale:	3,75 (6; s)	281 (3); 267 (25)
	1740; 1720	230 (250)	3,70 (6; s)	238 (59); 220 (73)
			3,55 (2; <i>m</i>)	211 (93); 185 (100)
			3,15 (2; <i>d</i> ; 5,8)	179 (96); 127 (86)
8 huile	3300 ^{h)}	absorption ^{e)}	4,33 (2; <i>m</i>) ^{g)}	
	2930; 2960	finale	3,45 (8; <i>m</i>)	
	1050		2,00 (4; <i>m</i>)	
			4,75 (HDO)	
9 amorphe	3050; 2980 ^{a)}	273 (1220) ^{e)}	7,6 (16; <i>m</i>) ^{f)}	
	2930	262 (2020)	4,25 (2; <i>m</i>)	
	1610; 980	257 (2020)	3,9 (8; <i>m</i>)	
	1370; 1180	225 (31 000)	2,5 (12; <i>ls</i>)	
			2,0 (4; <i>m</i>)	
10 huile	3040; 2990 ^{a)}	225 (2440) ^{b)}	5,3 à 4,8 (2) ^{f)}	430 (7); 428 (20)
	2940; 2880	214 (3660)	4,0 à 3,6 (16)	426 (20); 415 (36)
	2840		3,5 à 2,9 (4)	407 (57); 406 (47)
	1640; 1580			369 (50); 368 (100)
	1740; 1730			367 (90); 355 (53)
11 liquide	3000; 2980	207 (é)	4,40 (2; <i>m</i>) ^{f)}	152 (0,5); 137 (0,8)
	2930; 2870		1,72 (6; s)	123 (1,3); 119 (1,4)
	1530		1,18 (2; <i>m</i>)	110 (1,8); 96 (100)
			0,65 (6; <i>m</i>)	95 (17); 84 (25)

a) CHCl₃; b) isoocétane; c) CCl₄; d) KBr; e) éthanol 95%; f) CDCl₃; h) film; g) D₂O;

i) CD₃COCD₃

Référence de RMN: $\delta_{\text{TMS interne}} = 0,00$ ppm. Les P.F. ne sont pas corrigés.

Les résultats des microanalyses des composés décrits ici sont corrects.

En absence de solvant et de traces de base, l'oxanorbornane **4**, huile incolore qui cristallise à température ambiante, polymérise rapidement sous l'effet de la lumière ou de la chaleur. Le tétraène **4** réagit avec le di(méthoxycarbonyl)-acétylène et fournit un *bis*-adduit **10**. L'hydrogénation catalytique (Pd/C à 5%, pentane, 0°) de **4** permet d'isoler le tétraméthyl-2,3,5(*endo*), 6(*endo*)-oxanorbornène-2 (**11**). Le com-

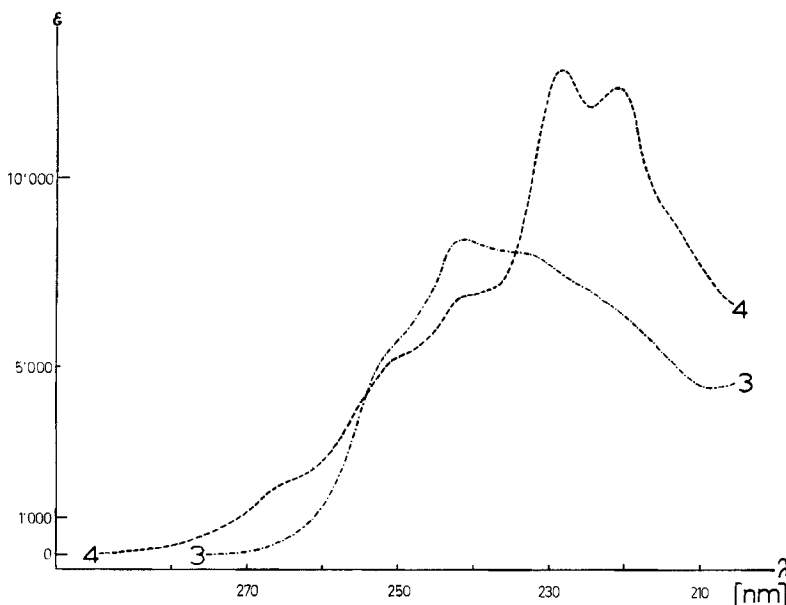


Fig. 1. Spectres d'absorption UV. (isooctane) des composés 3 et 4

posé **11** absorbe un quatrième mol d'hydrogène pour fournir un mélange de tétraméthyl-2,3,5,6-oxanorbornanes.

Nous exprimons notre vive gratitude au Prof. *H. Dahn* pour son soutien financier (FN 2.772.72). Nous remercions le Prof. *E. Kovats* pour avoir mis à notre disposition son spectromètre de RMN. Varian T-60 et Mrs *J.-P. Kintzinger*, *B. L. Hawkins* et *C. Delseh* pour la mesure de spectres de RMN. avec le spectromètre Bruker HX 90.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. J. Goldstein*, *S. Natowsky*, *E. Heilbronner* & *V. Hornung*, *Helv.* **56**, 294 (1973); *F. Brogli*, *W. Eberbach*, *E. Haselbach*, *E. Heilbronner*, *V. Hornung* & *D. M. Lemal*, *ibid.* **56**, 1933 (1973); *J.-C. Bünzli*, *D. C. Frost* & *L. Weiler*, *Tetrahedron Letters* **1973**, 1159; *K. W. Shen* & *N. A. Kuebler*, *ibid.* **1973**, 2145; *S. A. Cowling*, *R. A. W. Johnstone*, *A. A. Gorman* & *P. G. Smith*, *Chem. Commun.* **1973**, 627; *P. Vogel*, «Oxépines à partir des oxaquadricyclanes», Thèse, Université de Lausanne, 1969, Ed. Médecine et Hygiène, Genève.
- [2] *H. Irngartinger*, *Chem. Ber.* **106**, 761 (1973); *A. Etournaud* & *H. Wyler*, *Helv.* **56**, 625 (1973).
- [3] *R. Boschi* & *W. Schmidt*, *Angew. Chem.* **85**, 408 (1973).
- [4] *H. Schmidt* & *A. Schweig*, *Tetrahedron Letters* **1973**, 1437; *A. D. Bain*, *J.-C. Bünzli*, *D. C. Frost* & *L. Weiler*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 291 (1973); *R. Hoffmann*, *P. D. Mollère* & *E. Heilbronner*, *ibid.* **95**, 4860 (1973).
- [5] *W. L. Jorgensen* & *W. T. Borden*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 6649 (1973).
- [6] *K. Aldev*, *S. Hartung* & *O. Netz*, *Chem. Ber.* **90**, 1 (1957).
- [7] *M. A. P. Bowe*, *R. G. J. Miller*, *J. B. Rose* & *D. G. M. Wood*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1541.
- [8] *W. J. Bailey* & *W. B. Lawson*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1606 (1955).
- [9] *P. Bischof*, *R. Gleiter* & *E. Heilbronner*, *Helv.* **53**, 1425 (1970); *A. G. Anastassiou* & *R. P. Cellura*, *J. org. Chemistry* **37**, 3126 (1972).
- [10] *E. Haselbach*, *C. Batich*, *A. Florey* & *P. Vogel*, sous presse.
- [11] *W. T. Borden* & *A. Gold*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 3830 (1971).

- [12] H. Prinzbach, P. Vogel & W. Auge, *Chimia* 21, 469 (1967).
 [13] J. Meinwald, Y. C. Meinwald & T. N. Baker, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2513 (1963); W. L. Nelson & D. R. Allen, *J. Heterocyclic Chemistry* 9, 561 (1972); T. A. Eggelle, H. de Koning & H. O. Huisman, *Tetrahedron* 29, 2445, 2491 (1973).
 [14] R. M. Fantazier, *Org. Magnetic Resonance* 5, 77, 83 (1973).
 [15] D. N. Butler & R. A. Snow, *Canad. J. Chemistry* 50, 795 (1972).

23. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*¹⁾

V. Identification d'un nouveau O-glucoside de C-glucoside flavonique dans les feuilles de *Gentiana nivalis* L.

par Kurt Hostettmann et André Jacot-Guillarmod

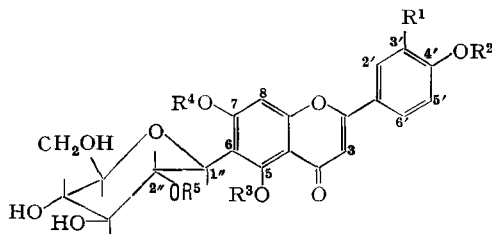
Institut de chimie de l'Université, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

(19. XII. 73)

Summary. A new flavonic heteroside, isoorientin-3'-O-glucoside, has been isolated from leaves of *Gentiana nivalis* L. by means of column chromatography on polyamide. The determination of the structure is described.

1. Introduction. – Dans un récent mémoire [2], nous avons décrit l'isoorientine-4'-O-glucoside I et l'isovitexine-4'-O-glucoside II que nous avons isolés à partir des feuilles de *Gentiana lutea* L.

Dans le cadre de notre étude phytochimique du genre *Gentiana*, nous avons identifié, dans les feuilles de *Gentiana nivalis* L., section *Cyclostigma* [3], un nouveau



- | | | | |
|--------------|--|----------|--|
| I: | R ¹ = OH, R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H
R ² = β-D-glucopyrannosyle | VII [8]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = H
R ⁵ = arabinosyle |
| II: | R ¹ = R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H
R ² = β-D-glucopyrannosyle | VIII: | R ¹ = O-β-D-glucopyrannosyle
R ² = R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H |
| III [4]–[7]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁵ = H
R ⁴ = β-D-glucopyrannosyle | IX: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H |
| IV [5]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁵ = H
R ⁴ = rutinosyle | X: | R ¹ = O-β-D-glucopyrannosyle
R ² = R ³ = R ⁴ = CH ₃ , R ⁵ = H |
| V [6]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = H
R ⁵ = rhamnosyle | XI: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = CH ₃ ,
R ⁵ = H |
| VI [4]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = H
R ⁵ = xylosyle | | |

¹⁾ Partie IV, voir [1].