

ISOLEMENT DE DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES PAR FUSION

ALCALINE DE LA LUNARINE¹

Peter Bladon,² Marcel Chaigneau,³ Maurice-Marie Janot,⁴

Jean Le Men,⁴ Pierre Potier⁴ et A. Melera⁵

(Received 10 April 1961; in revised form 18 May 1961)

DANS une publication antérieure,⁶ nous avons relaté la formation de spermidine par fusion alcaline de la lunarine (C₂₅H₃₁O₄N₃). A côté de ce produit basique, il se forme au cours de la même opération un mélange de produits phénoliques et acides⁷ qui est retenu par le milieu alcalin. Ce mélange peut être séparé en:

(a) fraction phénolique volatile, constituée surtout par du phénol, de l'o-crésol et plusieurs autres homologues supérieurs identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

(b) fraction phénolique non volatile dont la pyrolyse sur poudre de zinc fournit du diphényle caractérisé par son spectre ultra-violet.

¹ Cette publication est le 3^{ème} mémoire de la série "The Chemistry of Lunaria Alkaloids" (Glasgow) et le 5^{ème} mémoire de la série "Alcaloides du Lunaria biennis Moench" (Paris).

² Chemistry Department, Royal College of Science and Technology Glasgow.

³ Laboratoire des Gaz du C.N.R.S., 4 av. de l'Observatoire, Paris.

⁴ Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté de Pharmacie, Paris.

⁵ Laboratoire de Varian A. G. Zürich.

⁶ P. Potier, J. Le Men, M.-M. Janot et P. Bladon, Tetrahedron Letters No. 18, 36 (1960).

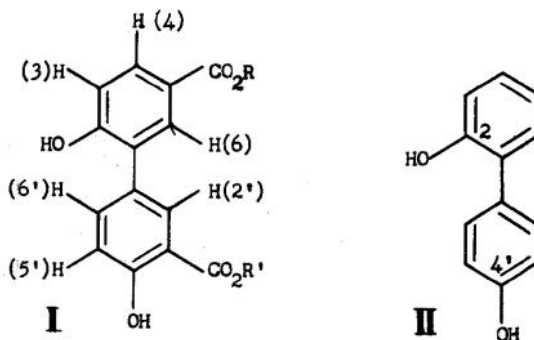
⁷ P. Potier et J. Le Men, Bull.Soc.Chim. 456 (1959).

(c) un mélange d'acides acétique et propionique ainsi que des quantités beaucoup plus faibles et décroissantes d'acides isobutyrique, butyrique, isovalérianique et valérianique identifiés par chromatographie en phase gazeuse; et enfin:

(d) plusieurs acides non volatile.

Le principal acide de ce dernier groupe est biacide, il répond à la formule brute $C_{14}H_{10}O_6$. Il doit s'agir du dihydroxy 2-4' diphenyl 5-3' dioïque (I; R = R' = H) et ce, pour les raisons suivantes:

Chauffé sous vide aux alentours de son point de fusion (265°) cet acide se décompose en libérant quantitativement deux molécules de gaz carbonique et donne naissance à un composé connu;⁸ le dihydroxy 2-4' diphenyle (II).



Le méthanol saturé de gaz chlorhydric, à froid, transforme ce diacide en son monoester méthylique (I; R=CH₃, R'=H); le même réactif, à reflux, le transforme en son diester méthylique (I; R=R'=CH₃). Le diacide et ses esters fournissent une intense coloration violette avec le chlorure ferrique ainsi que le font les acides et esters o-phénols.

⁸ Fichter et Brunner, *Bull.Soc.Chim.* 19, 286 (1916); Finzi et Mangini, *Gazz.Chim.Ital.* 62, 1193 (1933); Schmidt, Schultz et Strasser, *Liebigs Ann.* 207, 357 (1881).

Par contre, seul l'acide libre (I; R=R'=H) fournit, lorsqu'il est soumis au test de Gibbs⁹ (réaction avec le dérivé N-chloré de la dichloro-iminoquinone) une coloration bleue accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique. Son monoester et son diester donnent tous deux des colorations brunes. Ceci indique que les positions en para des deux groupes hydroxyles sont substituées et que l'une au moins l'est par un groupe carboxyle.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire¹⁰ du diester méthylique (I; R=R'=CH₃) est en accord avec la formule proposée; en particulier, on y trouve: -un pic à $\tau = -0,9$ qui indique la présence d'un groupe phénolique fortement chélaté (cf. $\tau = -0,58$ pour le salicylate de méthyle¹¹).

-un pic à $\tau = 4,17$, du au second groupe phénolique non chélaté.

-une série de quatorze pics, situés dans la région comprise entre $\tau = 2,1$ et $\tau = 3,35$, attribués aux six atomes d'hydrogène portés par le système aromatique; parmi ces pics se trouvent deux doublets qui se recouvrent, situés à $\tau = 2,80$ et $3,07$ et dus à deux atomes d'hydrogène non mutuellement couplés (3 et 5'), mais couplés chacun à un seul atome d'hydrogène en ortho (4 et 6'); on peut encore noter un "quartet" ($\tau = 2,41$) caractéristique d'un atome d'hydrogène (4 ou 6') couplé à deux autres atomes d'hydrogène, l'un en ortho, l'autre en méta.

Le reste du spectre est complexe mais il exclut néanmoins la possibilité d'une substitution benzénique 1, 2, 3 ou 1, 3, 5.

⁹ Gibbs. J.Biol.Chem. 72, 649 (1927); Davidson, Kesne et Nolan, Proc.Roy.Soc. (Dublin) 23, 43 (1942-1944).

¹⁰ Déterminé à 60 Mc/sec dans le chloroforme deutéré et avec un étalon interne de tétraméthylsilane, l'échelle τ , utilisée ici, est définie par G. V. D. Tiers, J.Phys.Chem. 62, 1151 (1958).

¹¹ L. M. Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry p. 71. Pergamon Press, London (1959).

D'une part la structure probable (I; R=R'=H) de l'acide, d'autre part l'identification antérieure¹ de la spermidine dans les produits que fournit la fusion alcaline de la lunarine, permettent de fixer l'enchaînement de vingt et un atomes de carbone sur les vingt-cinq que comporte cette molécule.