

L' α -GURJUNENE

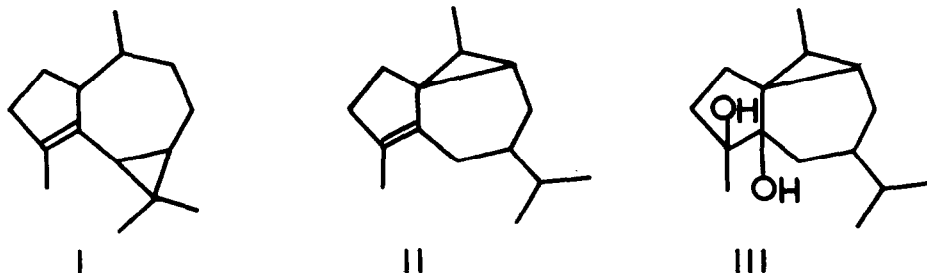
STRUCTURE ET CONFIGURATION EN C-6 ET EN C-7

J. Streith, P. Pesnelle et G. Ourisson

Institut de Chimie, 2 rue Goethe, Strasbourg

(Received 28 May 1962)

NOUS avons proposé la structure I pour l' α -gurjunène,¹ le sesquiterpène principal des oléorésines de certaines espèces de Dipterocarpus.² Peu après, Treibs et Merkel³ ont proposé la structure II, sans d'ailleurs apporter d'argument contraignant en sa faveur.⁴ Nous résumons ici quelques réactions de l' α -gurjunène qui, par une corrélation avec le (+)- α -terpinéol, démontrent définitivement la structure I, et prouvent la configuration en C-6 et en C-7.

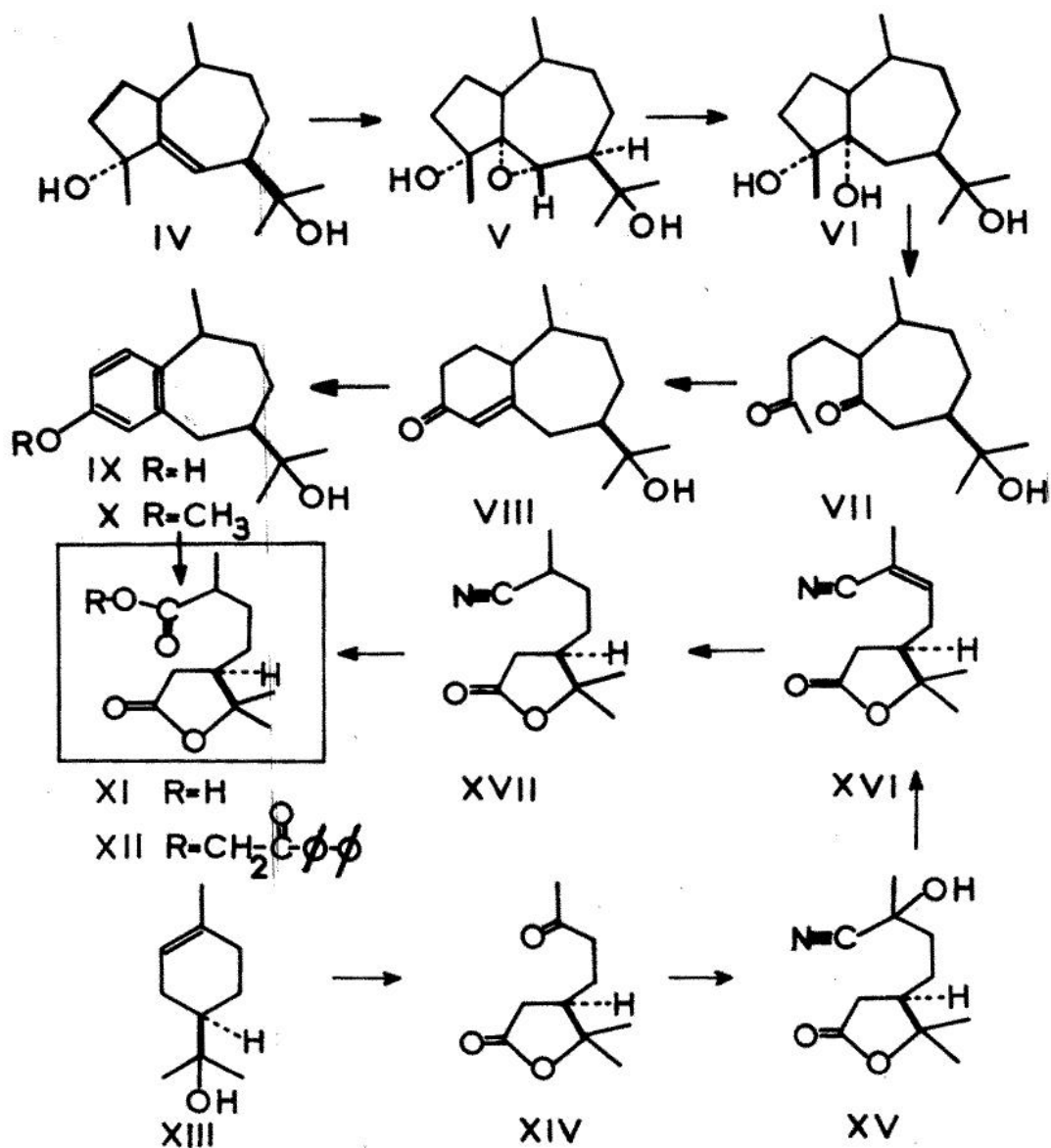


¹ M. Palmade et G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. Fr. 886 (1958).

² Les aspects taxonomiques de la distribution des sesquiterpènes dans les différentes espèces de Dipterocarpus seront décrits ultérieurement.

³ W. Treibs et D. Merkel, Liebigs Ann. 617, 129 (1958).

⁴ Notons d'ailleurs que le spectre de R.M.N. de l' α -gurjunène suffit à exclure la structure II.



Treibs et Merkel³ ont préparé, par action de l'acide perphthalique sur l' α -gurjunène, un glycol F=143°, considéré comme le "trans- α -glycol" III par exclusion, l' α -glycol cis, F=67°, ayant déjà été décrit.¹ En réalité, il s'agit du δ -glycol éthylénique IV, F=150°, obtenu par attaque conjuguée. Par époxydation à l'acide p-nitro-perbenzoïque,⁵ il donne le glycol-époxyde V, C₁₅H₂₆O₃ [F=95°, [α]_D +78° (Chf)],⁶ également isolé à côté de son précurseur IV lors de l'oxydation perphthalique de l' α -gurjunène. La double-liaison trisubstituée du δ -glycol IV est caractérisée par les spectres I.R. et de R.M.N.⁷

L'époxyde V est réductible par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofurane en un triol VI [C₁₅H₂₈O₃, F=140°, [α]_D +42° (MeOH)], dont l'oxydation par le tétracétate de plomb est quasi-instantanée. Sans isolement, le produit de coupure VII est cyclisé en milieu alcalin en une hydroxy-énone VIII [C₁₅H₂₄O₂, F=65°, [α]_D +84° (Chf)],⁸ accompagnée de produits décrits ci-dessous. L'aromatisation de cette cétone VIII par le charbon palladié dans le xylène à reflux donne le phénol IX (C₁₅H₂₂O₂, F=180°, [α]_D -8°), caractérisé également par son éther méthylique X (C₁₆H₂₄O₂, F=95°, [α]_D -24°).

L'ozonisation destructrice du phénol IX, suivie d'hydrolyse oxydante,⁹ donne l'acide γ -lactonique XI ([α]_D -35°), caractérisé par son ester de p-phényl-phénacyle XII (C₂₅H₂₈O₅, F=115°, [α]_D -35°).

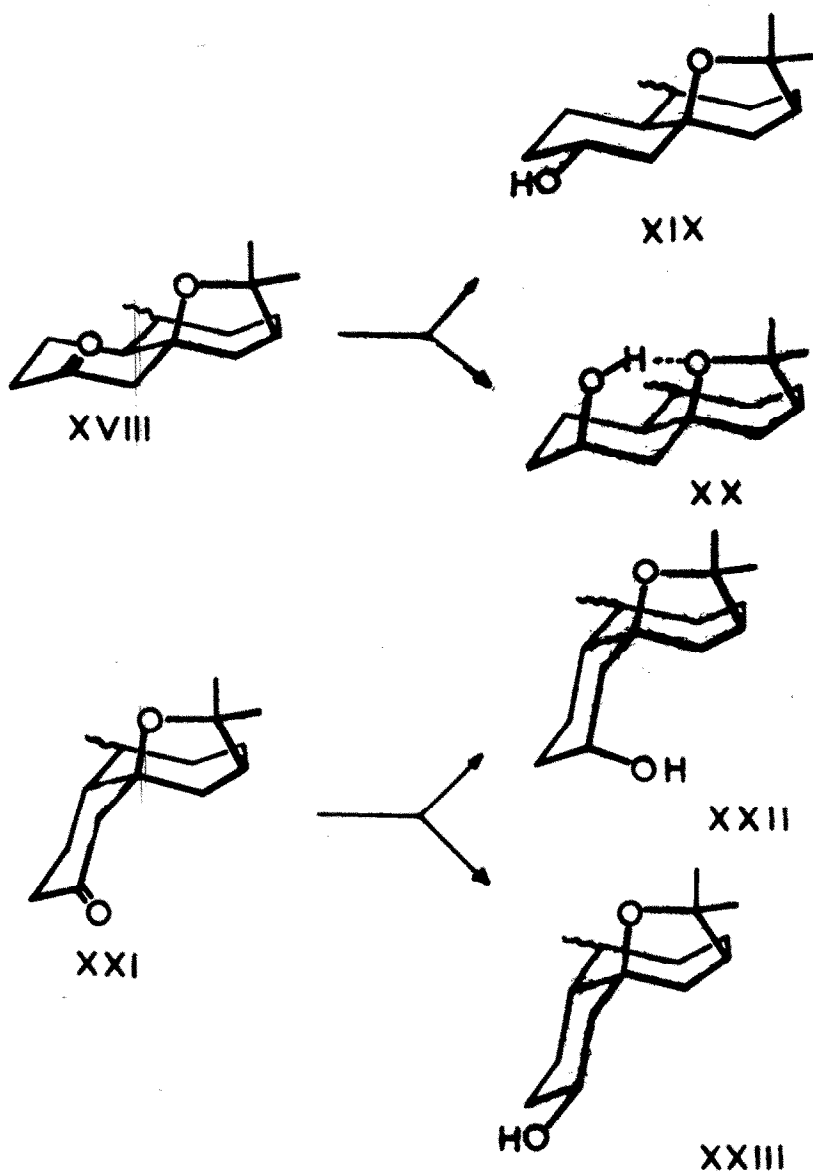
⁵ M. Vilkas, Bull. Soc. Chim. Fr. 1401 (1959).

⁶ Analyses correctes sur tous les produits dont la formule brute est indiquée; spectres de R.M.N., de D.R., I.R. et U.V. mesurés sur tous les produits et en accord avec les structures, même en l'absence de commentaire explicite.

⁷ Le test au tétranitro-méthane est négatif, car il s'agit d'un alcool allylique. L'hydrogénation catalytique rend ce test positif, par hydrogénéolyse prépondérante. Nous décrirons dans la publication finale les produits d'hydrogénéolyse.

⁸ Rotations suivantes dans le chloroforme.

⁹ E. Bernaktek, J. Møskeland et K. Valen, Acta Chem. Scand. 15, 1454 (1961).



Le même ester XII (I.R., D.R., chromatoplaques, diagramme de poudre aux rayons X), a également été obtenu à partir du (+)- α -terpinéol XIII par les étapes suivantes:

(+)- α -Terpinéol XIII, homoterpényl-méthyl-cétone XIV, cyanhydrine XV ($C_{11}H_{17}O_3N$, $F=135^\circ$, $[\alpha]_D -25^\circ$), nitrile éthylénique XVI ($C_{11}H_{15}O_2N$, $[\alpha]_D -29^\circ$), nitrile saturé XVII (peut-être mélange d'épimères), acide α -homoterpényl-propionique XI (mélange d'épimères, séparés par cristallisation des esters de p-phényl-phénacyle, dont l'un est identique à XI).

Ceci démontre la structure, et la configuration en C-7 (et donc en C-6) de l'a-gurjunène.

Une confirmation indépendante découle de l'étude des sous-produits de la cyclisation de la dicétone VII. A côté de l'énone VIII, deux cétones saturées isomères, $C_{15}H_{24}O_2$, $F=75^\circ$ et $F=45^\circ$, sont formées, en équilibre avec l'énone VIII dans le milieu alcalin. Nous considérons ces deux cétones comme étant isomères en C-1, et découlant de l'addition conjuguée du groupe OH tertiaire sur l'énone VIII et sur son épimère en C-1.¹⁰ A l'isomère $F=75^\circ$ ($[\alpha]_D -1^\circ$), nous attribuons la structure avec jonction trans, XVIII, et à l'isomère $F=45^\circ$ ($[\alpha]_D +64^\circ$), la structure XXI de jonction cis. En effet, chacun de ces isomères donne, par réduction au borohydrure de sodium, deux alcools épimères $C_{15}H_{26}O_2$:

- à partir de la cétone XVIII: les alcools XIX ($F=103^\circ$, $[\alpha]_D -15^\circ$), et XX ($F=101^\circ$, $[\alpha]_D -4^\circ$);

- à partir de la cétone XXI: les alcools XXII ($F=103^\circ$, $[\alpha]_D +19^\circ$), et XXIII ($F=123^\circ$, $[\alpha]_D +36^\circ$).

De ces quatre alcools, seul XX présente, à forte dilution dans le tétrachlorure de carbone, une bande OH totallement associée intramoléculaire. Il lui correspond donc la formule univoque XX, ce qui définit les structures

¹⁰ Nous n'avons cependant pas pu isoler cet épimère dans le mélange réactionnel.

XVIII et XXI, à la configuration absolue près. Or, la cétone XVIII présente un effet Cotton négatif ($\underline{a} = -32$), et son épimère XXI un effet Cotton positif ($\underline{a} = +98$). Ceci n'est compatible, à la lumière de la Règle des Octants, qu'avec les formules XVIII et XXI, et non avec leurs antipodes. Cette conclusion est donc en accord avec les résultats de la corrélation chimique décrite plus haut.

Les formules XIX, XX, XXII et XXIII, sont en outre en accord, du point de vue de la conformation \underline{a} ou \underline{g} du groupe OH, avec la multiplicité du proton porté par le carbone du groupe hydroxyle, en R.M.N.¹¹

La configuration ainsi démontrée en C-7 dans l' α -gurjunène est identique à celle de tous les sesquiterpènes guaiazuléniques auxquels une stéréochimie a pu être attribuée.

Nous étudions actuellement la configuration en C-1 et C-10 dans l' α -gurjunène, et la structure du β -gurjunène.

¹¹ Les vitesses d'oxydation de ces alcools par CrO_3 , mesurées par le Dr. Schrieber (Zürich) sont également en accord avec ces conclusions. (Note ajoutée à la correction des épreuves, 23 Juin, 1962).