

TRITERPENES IX ⁽¹⁾. UNE REDUCTION ANORMALE PAR L'HYDRURE DE LITHIUM-ALUMINIUM.

D.Dalozé ⁽²⁾, B.Tursch, G.Chiurdoglu

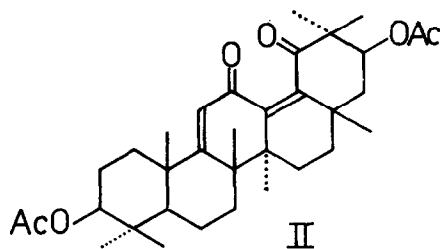
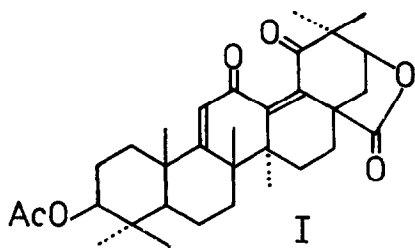
Laboratoire de Chimie Organique E.P., Université Libre de Bruxelles

H.Budzikiewicz

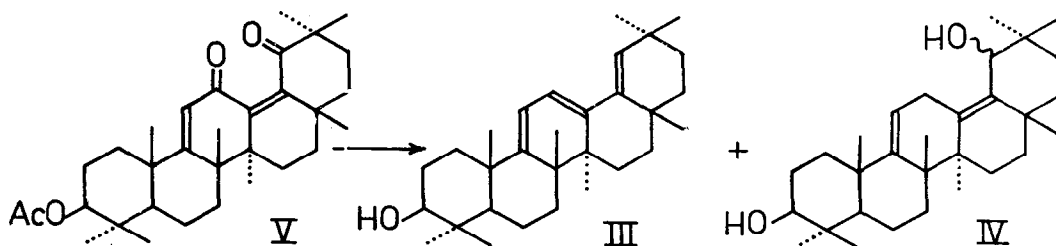
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig.

(Received 26 January 1967)

La réduction par l'hydrure de lithium-aluminium dans le tétrahydrofuranne de l'acétoxy-12,19-dioxo- $\Delta^{9(11),13(18)}$ -coriacéolide (I)^(3,4) et du diacétoxy-12,19-dioxo- $\Delta^{9(11),13(18)}$ -machaerinate de méthyle (II)^(3,4) fournit avec un rendement de 65% une même substance Y, F 257-265° (déc.), (α)_D²⁰ +442° (c = 0,9).



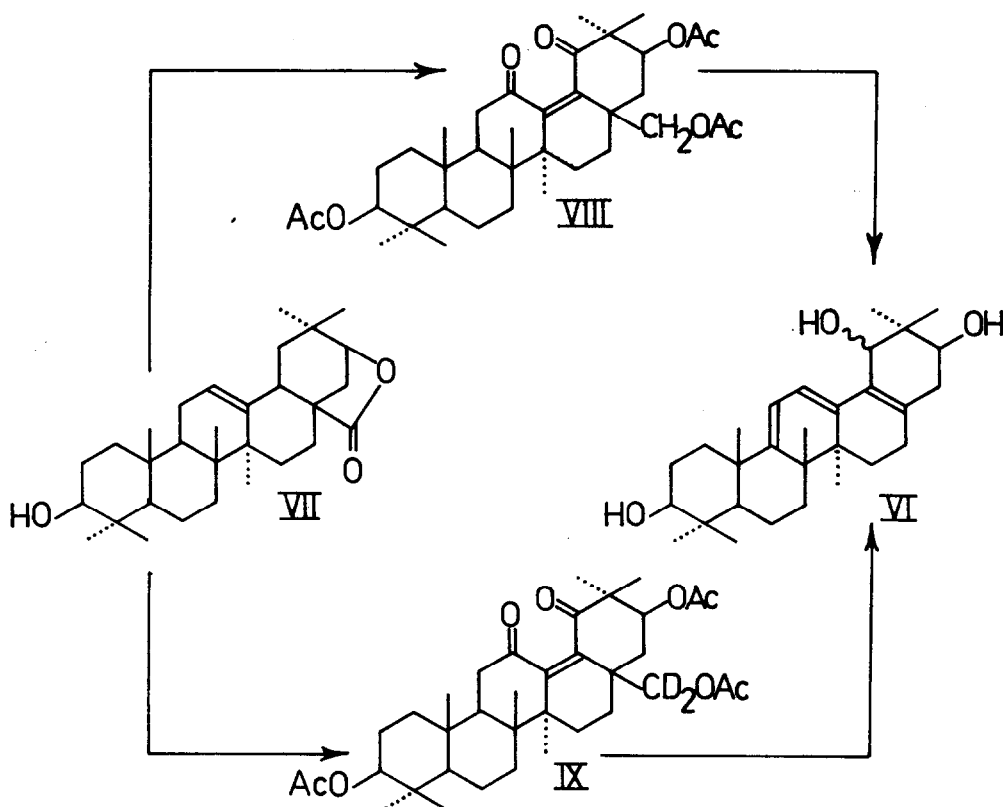
Alors que le β -amyratriénol (III), obtenu en mélange avec IV (sans absorption dans l'UV) par réduction à l'hydrure de lithium-aluminium de l'acétoxy-12,19-dioxo oléana-9(11),13(18)-diène (V)⁽⁵⁾ présente un λ_{\max} à 308 m μ (ϵ 12.500)⁽⁶⁾, le spectre ultraviolet de Y accuse un maximum triple à λ_{\max} 309, 319 et 332 m μ (ϵ 13.000, 14.280 et 10.220), indiquant la présence d'un chromophore triénique certainement différent de celui de III.



Le spectre de RMN de Y, relevé à 60 et 100 Mc, montre l'existence de sept groupes méthyles, tous quaternaires, de trois protons adjacents à des fonctions oxygénées ainsi que de deux protons oléfiniques formant un système AB ($J = 7$ cps). L'acétylation de Y par le mélange anhydride

acétique-pyridine à température ordinaire fournit un produit dont le spectre de RMN indique qu'il s'agit d'un triacétate et dont le spectre IR montre l'absence de tout groupement hydroxyle. Le spectre de masse de Y présente un ion moléculaire à m/e 440. Le trihydroxy-triène Y possède donc la formule brute $C_{29}H_{44}O_3$, impliquant la perte d'un atome de carbone du squelette triterpénique au cours de la réduction par H_4LiAl .

Les données spectroscopiques militaient en faveur de la structure VI pour Y, qui serait donc le 3 β ,19 ξ ,21 β -trihydroxy-28-noroléa-9(11),12,17-triène. Afin de démontrer la perte de l'atome de carbone C-28, le schéma ci-dessous a été réalisé au départ de la coriacéolide (VII) :



La coriacéolide (VII) a été réduite par l'hydrure de lithium-aluminium, et le triol formé a été immédiatement acétylé par le mélange anhydride acétique-pyridine pour donner un triacétate F 225-225,5°, lequel, par oxydation au dioxyde de sélénium fournit la diène-dione VIII, F 270-272°, dont le spectre de masse présente un ion moléculaire à m/e 610 et dont les autres propriétés spectroscopiques confirment la structure. D'autre part, la coriacéolide (VII), traitée cette fois par le deutéré de lithium-aluminium et immédiatement acétylée dans les mêmes conditions que ci-dessus, a donné un triacétate sélectivement deutéré en C-28, F 225-226°. Ce dernier, oxydé par le dioxyde de sélénium, a fourni la diène-dione IX, F 270-270,5°, dont l'ion moléculaire se

situé à m/e 612. Les dérivés VIII et IX, réduits par l'hydrure de lithium-aluminium dans le tétrahydrofurane à reflux, donnent avec un bon rendement la même substance Y présentant dans son spectre de masse un ion moléculaire à m/e 440, confirmant donc la perte de l'atome de carbone en C-28 au cours de la dernière réduction.

Il semblerait à première vue que cette réaction puisse s'expliquer par un mécanisme du type rétro-aldol, vinylogue de celui proposé par Barton et Brooks pour la réduction de l'époxy-morolate de méthyle⁽⁷⁾. L'étude des réductions à l'hydrure de lithium-aluminium d'autres diènes-diones du même type se poursuit en ce moment.

- (1) Partie VIII : B.Tursch, R.Savoir, R.Ottinger et G.Chiurdoglu, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
- (2) Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.
- (3) B.Tursch, D.Daloze et G.Chiurdoglu, *Bull.Soc.Chim.Belg.* 75,734,(1966).
- (4) D.Daloze, B.Tursch et G.Chiurdoglu, *Bull.Soc.Chim.Belg.* 75,834,(1966).
- (5) J.M.Beaton, J.D.Johnston, L.C.McKean, F.S.Spring, *J.Chem.Soc.* 3660,(1953).
- (6) L.Ruzicka, O.Jeger, J.Redel, *Helv.Chim.Acta* 26,209,(1945).
- (7) D.H.R.Barton, C.J.W.Brooks, *J.Chem.Soc.* 257,(1951).