

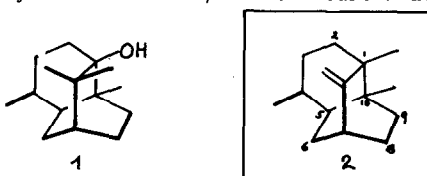
UN NOUVEAU SESQUITERPENE TRICYCLIQUE : LE SEYCHELLENE

Geneviève WOLFF et Guy OURISSON

Institut de Chimie,\* Esplanade, 67 - Strasbourg (France)

(Received in UK 28 May 1968; accepted for publication 5 June 1968)

L'essence de patchouli des Seychelles fournit par distillation suivie de chromatographies ( $\text{SiO}_2\text{-Ag NO}_3$ ), à côté du patchouliol 1 et de sesquiterpènes connus ( $\alpha$ -guaiène,  $\beta$ -patchoulène..), un sesquiterpène nouveau auquel nous avons donné le nom de "seychellène" et la structure 2. Ce sesquiterpène a été récemment isolé par des auteurs japonais, et appelé "hydrocarbure G" ; sa structure n'avait pas été étudiée (1)\*\*.



Le seychellène ( $[\alpha]_D = -72^\circ$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ) possède une seule double liaison, de type  $>\text{C} = \text{CH}_2$  (IR :  $1640, 880 \text{ cm}^{-1}$  ; RMN : 2H à  $\delta = 4,63$  et  $4,98$ ) ; deux méthyles sont présents sur carbone complètement substitué (2 x 3H, s,  $\delta = 0,85$  et  $0,98$ ) et un troisième méthyle est secondaire (3H, d,  $\delta = 0,76$ ,  $J = 6\text{Hz}$ ). La double liaison donne des réactions très complexes avec des réactifs comme les peracides ou l'ozone. Nous n'avons pu l'oxyder que par hydroxylation en glycol ( $\text{OsO}_4$ ), puis coupure périodique en nor-seychellanone 3,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ ,  $[\alpha]_D = -125^\circ$ , DC :  $\Delta\epsilon_{302} = -0,97$ . Cette cétone (qui présente toujours les mêmes signaux de groupes méthyles en RMN) est très peu réactive. Elle n'est pas énolisable (absence d'échange en  $\alpha$  par  $\text{MeOD/MeONa}$ ). Traitée par l'amidure de sodium dans le benzène à reflux, elle subit la coupure de Haller et Bauer (2) en amide bicyclique saturée 4,  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ON}$ ,  $F = 101-102^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -18^\circ$ . Le spectre de RMN de cette amide présente les signaux correspondant à un seul méthyle tertiaire (3H, s,  $\delta = 0,83$ ), et à deux méthyles secondaires (3H, d,  $\delta = 0,70$   $J = 6\text{Hz}$  et 3H, d,  $\delta = 0,80$   $J = 7\text{Hz}$ ). L'hydrolyse de l'amide 4 est très difficile. Elle a été réalisée par désamination nitreuse ( $\text{N}_2\text{O}_4$ , AcOH) (3) ; après traitement au diazométhane, on isole l'ester 6,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ,  $[\alpha]_D = -17^\circ$ , dont le spectre de RMN est voisin de celui de son précurseur 4.

L'acide 5, traité par le tétracétate de plomb dans le benzène à reflux (4), donne un mélange d'hydrocarbures insaturés isomères 8, et, après saponification puis oxydation ( $\text{CrO}_3/\text{AcOH}$ ), la cétone 7  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ ,  $[\alpha]_D = -10^\circ$ ,  $\Delta\epsilon_{294} = -0,45$ .

\* Laboratoire associé au C.N.R.S.

\*\* L'origine de cet "hydrocarbure G" était une essence de patchouli visiblement adultérée par addition de baume de gurjun (présence d' $\alpha$ -gurjunène, de caryophyllène, etc..)

La deshydrogénation (Se, 250°) du mélange d'hydrocarbures 8 donne notamment le diméthyl-1,4 naphthalène 9 (S.M.: m/e = 156, UV :  $\lambda_{\max}$  229 (4,6), 278 (3,21), 289 (3,27), 300 (3,11) nm, RMN : 6H, s,  $\delta$  = 2,65).

La cétone 7 présente un carbonyle sur cycle sans tension (IR = 1710  $\text{cm}^{-1}$ ). Elle possède 4 atomes d'hydrogène en  $\alpha$  du carbonyle (RMN : 4H,  $\delta$  = 2,21 ; échange MeOD/MeONa). Le dioxolanne 10 (échange avec le diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3) présente dans son spectre de masse, outre le pic moléculaire m/e = 238, trois pics majeurs interprétés sur le schéma I (5).

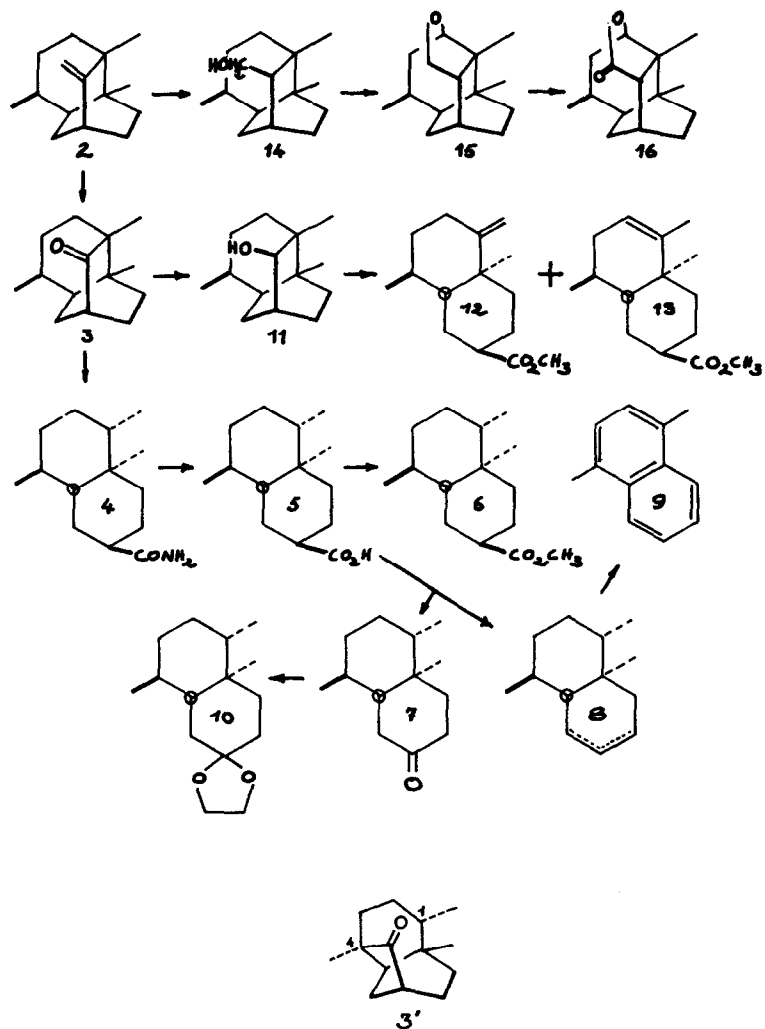
L'obtention du diméthyl-naphthalène 9 et la masse des fragments obtenus à partir du dioxolanne 10 fixent la structure de la cétone 7 : les deux méthyles secondaires sont en position 1 et 4 tandis que le méthyle tertiaire est en position 9 (position 10 exclue par la présence du fragment m/e = 139).

La transformation d'un méthyle tertiaire en un méthyle secondaire lors de l'ouverture de la cétone 3 en amide 4 laisse le choix entre deux formules, 3 et 3', pour la norseychellanone. La seconde serait une cyclopentanone ; la fréquence du carbonyle de cette cétone exclut cette possibilité, et définit donc sans ambiguïté la structure 2 pour le seychellène.

Les dichroïsmes circulaires des cétones 3 et 7 sont en accord avec les structures indiquées, qui correspondent à la même configuration absolue que le patchouliol 1 en 4,5 et 10. Ceci entraîne également l'identité de configuration en 1 et 7. La configuration en 1 de la cétone 7 et de ses précurseurs est sans doute celle indiquée, qui fixerait sans ambiguïté la cétone 7 en conformation "non-stéroïde".

D'autres séquences réactionnelles nous ont fourni des résultats en accord avec cette structure. Par exemple, la cétone 3 peut être réduite par  $\text{LiAlH}_4$  (mais pas par  $\text{NaBH}_4$ ) en alcool 11  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}} = -64^\circ$ . Traité par le tétracétate de plomb dans le benzène à reflux, cet alcool conduit, entre autres, à un mélange d'aldéhydes insaturés isomères ; après oxydation ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) et estérification ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) on peut isoler les deux esters insaturés 12 et 13 (chromatographie  $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$ ). L'ester 12  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ,  $[\alpha]_{\text{D}} = -58^\circ$  présente une double liaison du type  $\text{C}=\text{CH}_2$  (IR 1634 et 900  $\text{cm}^{-1}$ , RMN:1H  $\delta$  = 4,80, 1H  $\delta$  = 4,98) ; il comporte un méthyle tertiaire (RMN : 3H, s,  $\delta$  = 1,1) et un méthyle secondaire (RMN : 3H, d,  $\delta$  = 0,86, J = 6Hz). L'ester 13  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ,  $[\alpha]_{\text{D}} = +56^\circ$  présente une double liaison trisubstituée (IR : 805  $\text{cm}^{-1}$ , RMN : 1H, t,  $\delta$  = 5,33) portant un groupe méthyle (RMN : 3H,  $\delta$  = 1,6 ; les deux autres méthyles sont analogues à ceux de l'ester 12).

L'hydroboration-oxydation du seychellène 2 conduit à l'alcool  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  14,  $[\alpha]_{\text{D}} = -80^\circ$  (IR : OH - 3500, 3650  $\text{cm}^{-1}$  ; RMN : un méthyle secondaire-3H, d,  $\delta$  = 0,76



$J = 6\text{Hz}$ , deux méthyles tertiaires  $3\text{H}$ ,  $\underline{s}$ ,  $\delta = 0,75$ ,  $3\text{H}$ ,  $\underline{s}$ ,  $\delta = 0,86$ ;  $-\text{CH}_2\text{OH}$   $2\text{H}$ , système complexe  $\delta = 3,4$  à  $3,9$ ). Traité par le tétracétate de plomb dans le benzène à reflux, l'alcool 14 conduit, entre autres, à un éther cyclique 15  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$   $[\alpha]_{\text{D}} = -59^\circ$  (4) (IR : bandes C-O-C  $900$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , RMN : un méthyle secondaire  $3\text{H}$ ,  $\underline{d}$ ,  $\delta = 0,8$   $J = 6\text{Hz}$ , deux méthyles tertiaires  $3\text{H}$ ,  $\underline{s}$ ,  $\delta = 1$ ,  $3\text{H}$ ,  $\underline{s}$ ,  $\delta = 0,8$ ; hydrogènes portés par les carbones  $\alpha$  de  $-\text{O}-$ :  $3\text{H}$  système complexe non interprétable entre  $\delta = 3,61$  et  $\delta = 3,25$ ). L'oxydation de 15 ( $\text{CrO}_3/\text{AcOH}$ ) conduit à la  $\gamma$ -lactone 16,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$   $F = 155$   $[\alpha]_{\text{D}} = 109^\circ$  (IR :  $1770\text{ cm}^{-1}$ , RMN : un méthyle secondaire  $3\text{H}$ ,  $\underline{d}$ ,  $\delta = 0,83$ ,  $J = 6\text{Hz}$ , deux méthyles tertiaires  $3\text{H}$ ,  $\underline{s}$ ,  $\delta = 1,1$ ,  $3\text{H}$ ,  $\underline{s}$ ,  $\delta = 0,81$ , hydrogènes portés par les carbones en  $\alpha$  de  $-\text{O}-$  :  $1\text{H}$  système complexe  $\delta = 3,75$  à  $3,5$ ).

Du point de vue biogénétique, le seychellène 2 pourrait dériver du patchouliol 1 par migration de l'un des méthyles du groupe gem-diméthyle.

#### REFERENCES

- (1) N. TSUBAKI, K. NISHIMURA et Y. HIROSE, Bull. Chem. Soc. (Japan), **40**, 597 (1967).
- (2) K.E. HAMLIN et A.W. WESTON, Organic Reactions, Vol. IX, Chapitre 1, J.Wiley & Sons, New York (1957).
- (3) K. BRENNEISEN, Ch.TAMM et T. REICHSTEIN, Helv.Chem.Acta, **39**, 1236 (1956).
- (4) K. HEUSLER et J. KALVODA, Ang.Chem., **76**, 518 (1964).
- (5) H. AUDIER, M. FETIZON, J.C. GRAMAIN, J. SCHALBAR et B. WAEGELL, Bull.Soc.Chim.France, p. 1880 (1964)  
H. AUDIER, M. FETIZON et J.C. GRAMAIN, Bull.Soc.Chim.France, p. 3088 (1965).

Schéma I

