

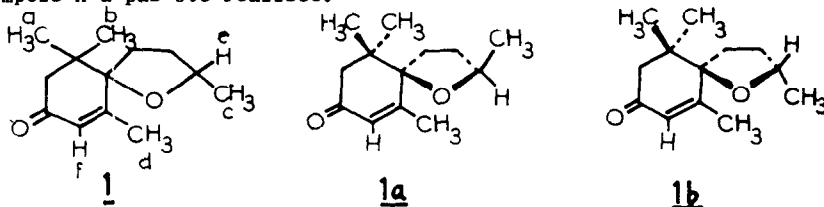
SYNTHESE TOTALE DES CIS-ET TRANS-1-OXA-8-OXO-2,6,10,10-TETRAMETHYL-SPIRO(4:5)-6-DECENES

Yoichi Nakatani et Tei Yamanishi

Laboratoire de Chimie Alimentaire
Université d'Ochanomizu, Bunkyo-ku, Tokio

(Received in France 15 April 1969; received in UK for publication 24 April 1969)

L'année dernière une cétone, la "Théaspirone", a été isolée du thé et sa structure plane 1 a été proposée par Ina et Coll. (1) ; mais l'étude stéréochimique de ce composé n'a pas été réalisée.



Nous avons réalisé la synthèse des cis- et trans-1-oxa-8-oxo-2,6,10,10-tétraméthyl-spiro (4:5)-6-décènes (1a et 1b). Les problèmes de la synthèse de ces composés sont les suivants : (I) Formation du spiro-cycle, (II) Introduction de la cétone, (III) Séparation des produits cis 1a et trans 1b. Nous avons résolu ces difficultés comme suit.

(A) A partir de la β -ionone.

La réduction (2) de la β -ionone (NaBH_4) donne l'alcool 2 qui, traité par l'acide monoperphtalique, donne les époxydes 3. Le mélange des époxydes 3 a été transformé facilement en les éthers cycliques 4 ($\nu_{\text{O-H}} 3535$, $\nu_{\text{C=O}} 1081 \text{ cm}^{-1}$). L'action sur ces éthers 4 de SOCl_2 dans la pyridine donne les deux cyclohexènes 5. Les produits 5a et 5b peuvent être séparés sur une chromatoplaque préparative. Oxydés (3) par Na_2CrO_4 (40° , 10 jours, N_2), les produits 5a et 5b ont fourni respectivement les cétones 1a et 1b. Nous avons attribué provisoirement* les configurations cis à 1a et trans à 1b, dont la confirmation est en cours en utilisant les effets nucléaires Overhauser.

* (1) Comparaison de $\Delta\epsilon$ des groupes c et e au produits 1a et 1b, (2) Temps de rétention : 1a 17,0 min, 1b 18,0 min (Colonne DEGA+ H_3PO_4 , 190°) ; 1a 28,0 min, 1b 30,8 min (Colonne PEG 20M, 180°). (3) A la température ordinaire le produit 1a est liquide, mais le produit 1b est solide ($F = 57^\circ$).

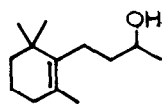
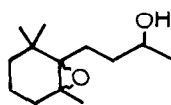
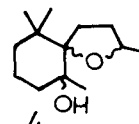
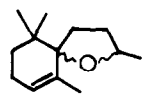
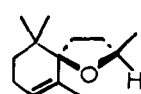
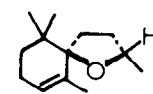
23455a5b

TABLEAU 1
SPECTRES RMN, IR ET UV DE LA THEASPIRONE ET DES PRODUITS 1a ET 1b

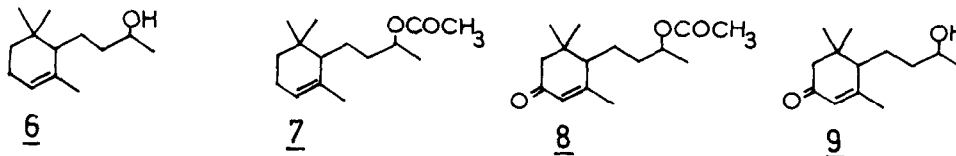
Produits Spectres		Théaspirone(1)		<u>1a</u>			<u>1b</u>		
		Solvants	CDCl ₃	CDCl ₃	benzène	Δτ *	CDCl ₃	benzène	Δτ *
RMN (position en τ ppm)	GROUPE S	a	9,08	9,02	9,29	—	8,97	9,25	—
		b	8,90	8,97	8,93	—	8,92	8,95	—
		c	8,72	8,69	8,90	+ 0,21	8,69	8,93	+ 0,24
		d	8,03	8,03	8,38	+ 0,35	8,03	8,37	+ 0,34
		e	5,9	5,80	6,25	+ 0,45	5,80	6,17	+ 0,37
		f	4,27	4,26	4,23	- 0,03	4,26	4,21	- 0,05
IR (cm ⁻¹)		(?)	νC = O 1660 νC-O-C 1100	(film) νC = O 1673 νC = C 1628 νC-O-C 1084			(film) νC = O 1670 νC = C 1622 νC-O-C 1083		
UV (mμ)		λ ^{EtOH} _{max} 234 ε 16000	λ ^{EtOH} _{max} 234 ε 9100	λ ^{EtOH} _{max} 234 ε 9100			λ ^{EtOH} _{max} 234 ε 9800		

* Δτ = τ benzène - τ CDCl₃

En utilisant cette route (A), la synthèse des quatre stéréoisomères optiquement actifs sera possible à partir des composés (+)- et (-)-2.

(B) A partir de l' α -ionone.

L'oxydation par Na_2CrO_4 de l'acétate 7, préparé (4) à partir de l'alcool 6, donne la cétone 8 ($\nu_{\text{C=O}}$ 1743, 1671 cm^{-1}). Après hydrolyse du produit 8 en milieu alcalin, le traitement de l'alcool obtenu 9 par le tétracétate de plomb donne les éthers tétrahydrofuranniques 1. La séparation des produits 1a et 1b est réalisée sur $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ 10 % et par chromatographie en phase gazeuse ($\text{DEGA+H}_3\text{PO}_4$ et PEG-20M).



Par ailleurs, l'oxydation de l'alcool 6 par le tétracétate de plomb donne les éthers 5.

Tous les produits mentionnés ont donné des analyses acceptables ; leurs spectres de RMN, IR et UV sont en accord avec les structures proposées.

L'école de Shizuoka (1) a écrit qu'une solution mélangée de dihydro-actinidiolide et de Théaspironne a une odeur de thé. D'après notre expérience, le produit 1a a une odeur douce, qui est un arôme très important du thé, et le produit 1b a une odeur terreuse comme les oxydes (tétrahydrofuranniques) de linalol.

Nous remercions MM. les Professeurs G. OURISSON, K. YAMASHITA et A. KOBAYASHI et les Docteurs Y. TANAHASHI et N. NAKATANI pour des discussions précieuses. Nos remerciements vont aussi à MM. MIURA et AIZAWA pour les spectres RMN.

REFERENCES

- (1) K. Ina, Y. Sakato et H. Fukami, Tetrahedron Letters, 2777 (1968).
- (2) Communication privée du Professeur A. Kobayashi.
- (3) M. Fétizon et G. Moreau, Bull. Soc. Chim. France, 3479 (1965).
- (4) T. Oritani et M. Matsui, Agri. Biol. Chem., 30, 759 (1966).