

NOUVELLE SYNTHÈSE DE LA (±) TRIMÉTHYL-BRAZILINE.

B.S.KIRKIACHARIAN<sup>\*</sup>, D.BILLET, M.DURGEAT, S.HEITZ et M.S.ADJANGBA.

\* Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté Française de Médecine et de Pharmacie, B.P. 5076 Beyrouth (Liban) et Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005 - Paris.

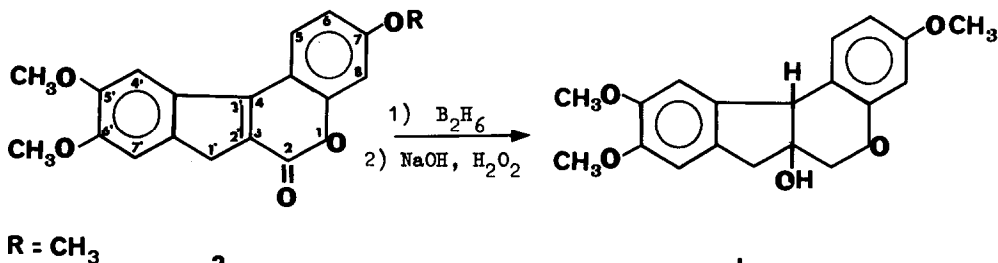
(Received in France 6 June 1974; received in UK for publication 6 September 1974)

L'hydroboration-oxydation des coumarines permettant l'accès aux hydroxy-3 chromanes (1,2,3) a été généralisée à la préparation de la triméthyl-braziline, 1.

L'hydroboration, suivie d'oxydation, permet l'hydratation cis des doubles liaisons, même lorsque celles-ci sont intracycliques et disubstituées par un cycle, puisque la réaction appliquée à un indano-chromène : l'indano-(2',3') : 4,3 2H-chromène conduit à la (±) triméthyl-braziline (4).

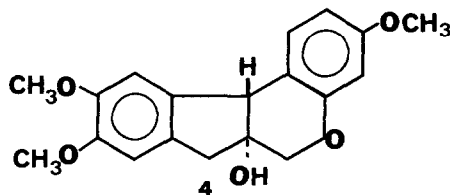
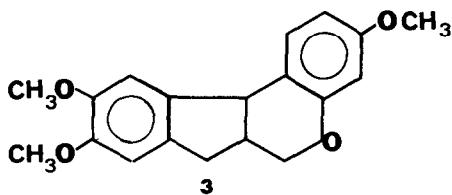
La synthèse de l'éther triméthylique de la braziline, 1, a donc été réalisée en partant de la coumarine 2 (R = CH<sub>3</sub>), obtenue par méthylation à l'aide du diazométhane de la coumarine 2 (R = H), préparée selon (5).

L'hydroboration, suivie d'oxydation (6), de la coumarine 2 (R = CH<sub>3</sub>) a été effectuée, en raison de sa faible solubilité, dans un mélange d'éther diméthylique du diéthylène glycol et de tétrahydrofurane anhydres. Elle a effectivement permis d'isoler la (±) triméthyl-braziline 1, avec un faible rendement, selon :



L'analyse par C.C.M. indique la présence d'un mélange complexe, constitué par un produit très peu polaire, migrant avec le front du solvant et dont la structure pourrait correspondre au triméthyl-brazilane, 2, dérivé de réduction non hydroxylé, et de

deux produits de polarité identique à la triméthyl-braziline, l'un est le dérivé cis., 1, attendu, et l'autre son isomère trans, 4.



L'isolement de ces dérivés a pu être achevé par une chromatographie sur gel de silice, suivie d'une chromatographie sur plaque préparative de silice fluorescente. Le composé 1 est identique à la ( $\pm$ ) triméthyl-braziline naturelle, ou obtenue selon (4)(Rf, I.R.) F : 128-129°C (litt.131-133°C (4,7) et 138-139°C pour le composé naturel (8)).

L'acétate de la ( $\pm$ ) triméthyl-braziline obtenue, F : 186-188°C (litt.185-186°C (7) et 187-189°C (4)), ne présente pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec un acétate de référence (I.R. identiques).

Il convient de signaler que la synthèse totale de la triméthyl-braziline avait déjà été effectuée par des chercheurs (7,9,10) selon diverses suites de réactions fort laborieuses et que l'emploi des indano-coumarines du type 2 avait déjà été envisagé pour accéder à ce composé, toutefois les divers agents de réduction utilisés n'avaient pas jusqu'ici permis d'aboutir au résultat escompté (11,12).

#### Bibliographie

- 1 - B.S.KIRKIACHARIAN et D.RAULAIS, C.R.Acad.Sci., Sér.C, 269, 464 (1969).
- 2 - B.S.KIRKIACHARIAN et D.RAULAIS, Bull.Soc.chim.Fr., 1970, p.1139.
- 3 - B.S.KIRKIACHARIAN et D.BILLET, Bull.Soc.chim.Fr., 1972, p.3292.
- 4 - B.S.KIRKIACHARIAN, C.R.Acad.Sci., Sér.C, 274, 2096 (1972).
- 5 - P.M.CHAKRAVARTI, J.& Proc.Inst.Chemists (India), 34, 264 (1962).
- 6 - G.ZWEIFEL et H.C.BROWN, Org.Reactions, 13, 1 (1963).
- 7 - O.DANN et R.HOFFMANN, Ann.Chem., 667, 116 (1963).
- 8 - A.W.GILBODY, W.H.PERKIN et J.YATES, J.chem.Soc., 79, 1396 (1901).
- 9 - R.ROBINSON, Chemistry of the Carbon Compounds, Ed.RODD F.H., Vol.IVB, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, 1959.
- 10- F.MORSINGH et R.ROBINSON, Tetrahedron, 26, 281 (1970).
- 11- R.ROBINSON, Communication personnelle.
- 12- J.N.CHATTERJEA, R.ROBINSON et M.L.TOMLINSON, Tetrahedron, 30, 507 (1974).