

RÉARRANGEMENTS LORS DE LA SYNTHÈSE PHOTOCHEMIE DE COMPOSÉS INDOLIQUES

Claude RICHE et Angèle CHIARONI,
Hervé DOUCERAIN, Richard BESSELIEVRE et Claude THAL*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 - Gif/Yvette (France)

(Received in France 2 October 1975; received in UK for publication 10 November 1975)

La synthèse photochimique de différents squelettes indoliques rattachés à des substances naturelles ayant des propriétés biologiques a déjà été abordée dans notre laboratoire¹. La poursuite de ces recherches a conduit à mettre en évidence certains réarrangements qui font l'objet de la présente communication.

Le composé 1, irradié en solution éthanolique et en l'absence d'agents oxydants (I_2 , $FeCl_3$), conduit à un spiro-3,3 dihydroindole dont la structure 2 a été déterminée par analyse aux rayons X et non à la structure dihydroindolique 3 antérieurement proposée¹. En milieu oxydant, 1 conduit bien au tetrahydropyridocarbazole 4 attendu¹.

La structure 2 est apparentée au squelette aspidoispermane 5 des alcaloïdes indoliques et cette réaction peut donc constituer une voie de synthèse des composés de ce type.

La photocyclisation de 6a, en solution éthanolique et sous atmosphère d'azote, conduit non seulement au composé 9 mais encore à deux produits, 10 et 11, résultant vraisemblablement d'une réaction de fragmentation de l'intermédiaire 8, proche de celle déjà décrite lors d'un précédent travail². En milieu oxydant, l'irradiation de 6a conduit à 7a¹, de même 6b fournit 7b. $F = 210^\circ(\text{dec.})$, $IR(\text{Nujol})$ 3400, 1710 cm^{-1} , SM m/e 276 (M^+)³.

Le composé 10 dont la structure a été établie par analyse aux rayons X montre les caractéristiques suivantes $F = 218^\circ$, spectre de masse m/e 245 (M^+), $IR(\text{CHCl}_3)$ 3490, 3390, 2240; 1640 cm^{-1} (3).

La structure 11 dont la genèse s'explique facilement à partir de 10 a été déduite des données spectrales ($F = 260^\circ$, $IR(\text{Nujol})$ 3340, 3380, 1670, 1600 cm^{-1} , ce qui est en faveur de la forme 11b dans ces conditions. Le spectre de RMN(DMSO) semblerait en faveur de la forme 11a)³.

Le produit 9 se forme vraisemblablement via 8 selon un réarrangement prototropique du même type que celui déjà rencontré lors d'études

antérieures^{1,3} et à rapprocher de celui qui conduit des stilbènes aux dihydro-9,10 phénanthrènes^{4,5,6}.

L'hydrolyse de 11 conduit à l'amide 12 également isolé parmi les produits de photochimie de 6b³.

Les principales données cristallographiques correspondant respectivement aux composés 2 et 10 sont les suivantes

	composé <u>2</u>	composé <u>10</u>
système	monoclinique	monoclinique
groupe spatial	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
a	9,736 Å	8,066 Å
b	11,791 Å	6,563 Å
c	12,566 Å	23,849 Å
β	91,15°	93,36°
nombre de molécules dans la maille	4	4
R	6,2%	7,2%
nombre d'intensités observées	1156	1225

Les intensités des réflexions ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique. Les structures ont été résolues par méthodes directes⁷ et affinées par la technique des moindres carrés. Les facteurs d'accord sont indiqués dans le tableau. Dans le composé 2, représenté sur la figure 1, les cycles B et C sont dans une conformation enveloppe, le cycle D adopte la conformation demi-chaise du cyclohexène.

Le composé 10 est représenté sur la figure 2 et l'angle entre le plan moyen du phényle et celui de l'iso-quinoléine est de 65°.

Remerciements

Nous remercions Madame C. PASCARD-BILLY et Monsieur P. POTIER pour l'intérêt manifesté pendant cette recherche.

Bibliographie

- (1) C. DIENG, C. THAL, H.-P. HUSSON et P. POTIER, J. of Het. Chem., 12, 455 (1975) et réf. citées.
- (2) H.-P. HUSSON, C. THAL, P. POTIER and E. WENKERT, J. Org. Chem., 35, 442 (1970)
- (3) Les composés nouveaux seront décrits ultérieurement, ils présentent des propriétés spectrales IR, RMN, UV en accord avec les structures, et des résultats analytiques qui correspondent à leur formule brute, à ±0,3% au plus, valeurs confirmées par la spectrométrie de masse.
- (4) F.B. MALLORY, C.S. WOOD, J.T. GORDON, L.C. LINDQUIST et M. SAVITZ, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4361 (1962).
- (5) M.V. SARGENT et C.J. TIMMONS, J. Chem. Soc., 5544 (1964).
- (6) M.V. SARGENT et C.J. TIMMONS, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2186 (1963).
- (7) C. RICHE, Acta Cryst., A29, 133 (1973).

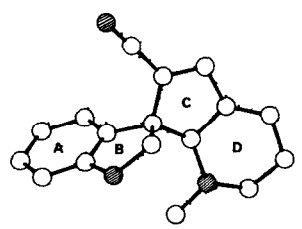
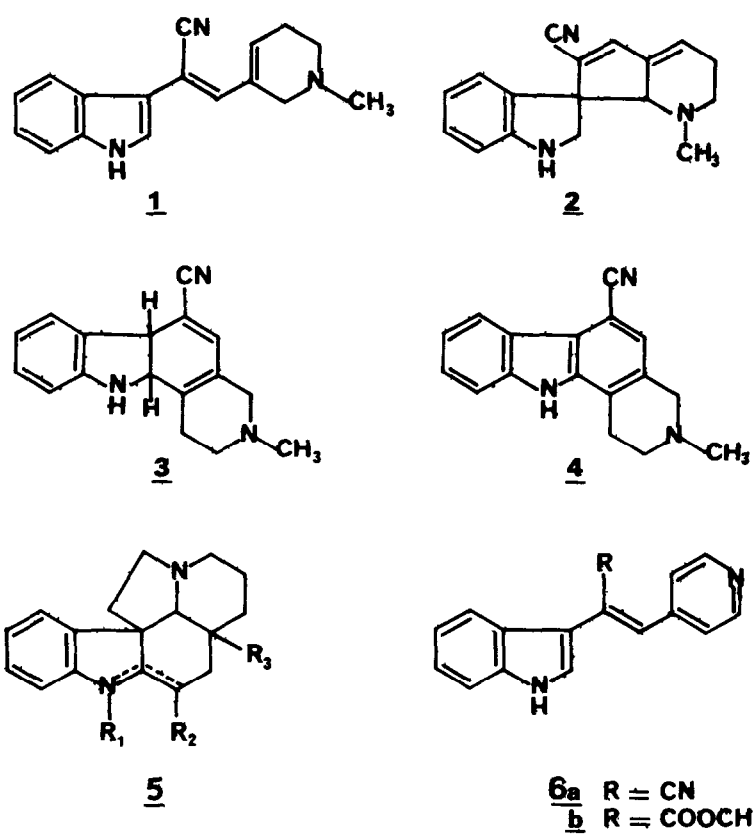


Fig. 1

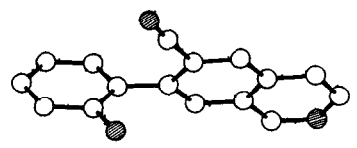
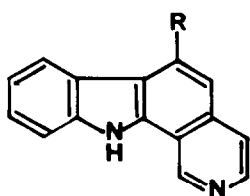
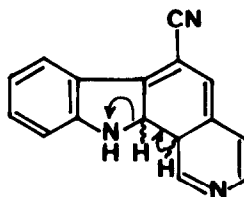


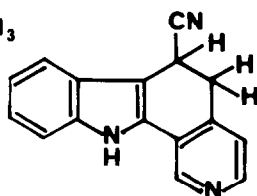
Fig. 2



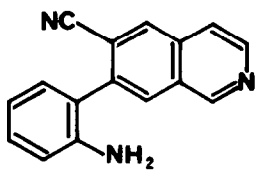
7a R = CN
7b R = COOCH₃



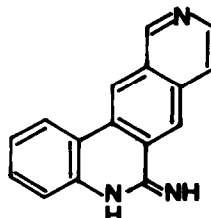
8



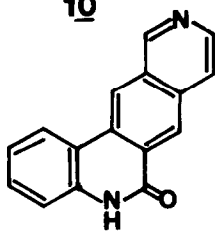
9



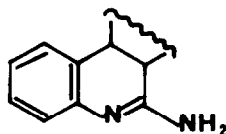
10



11b



12



11a