

NOUVELLE SYNTHÈSE DES UNDECATRIÈNES-1,3,5 NATURELS

E. GIRAUDI et P. TEISSEIRE *
CENTRE DE RECHERCHE ROURE BERTRAND DUPONT
B. P. 72 - 06332 GRASSE CEDEX

Summary : The two natural 1,3,5-undecatrienes have been synthesized starting from pyridazine-1-oxide. The method allows us to obtain a mixture, in which the 1, 3E, 5Z isomer predominates.

Les undécatriènes-1,3,5 ont été isolés des huiles essentielles de Ferula galbaniflua (essence de galbanum) (1-3) et de Dictyopteris plagiogramma (algues hawaïennes) (4).

La synthèse des quatre isomères géométriques possibles a été réalisée en 1975 (5). La structure des deux produits naturels correspond aux composés 1 et 2 dans lesquels la double liaison en 3 est E et la double liaison en 5 respectivement Z et E.

En 1979, Crombie (6) décrivait une synthèse stéréospécifique d'énynes terminales, par addition d'un organomagnésien arylique ou dérivant d'un acétylénique vrai sur la pyridazine-N-oxyde 3.

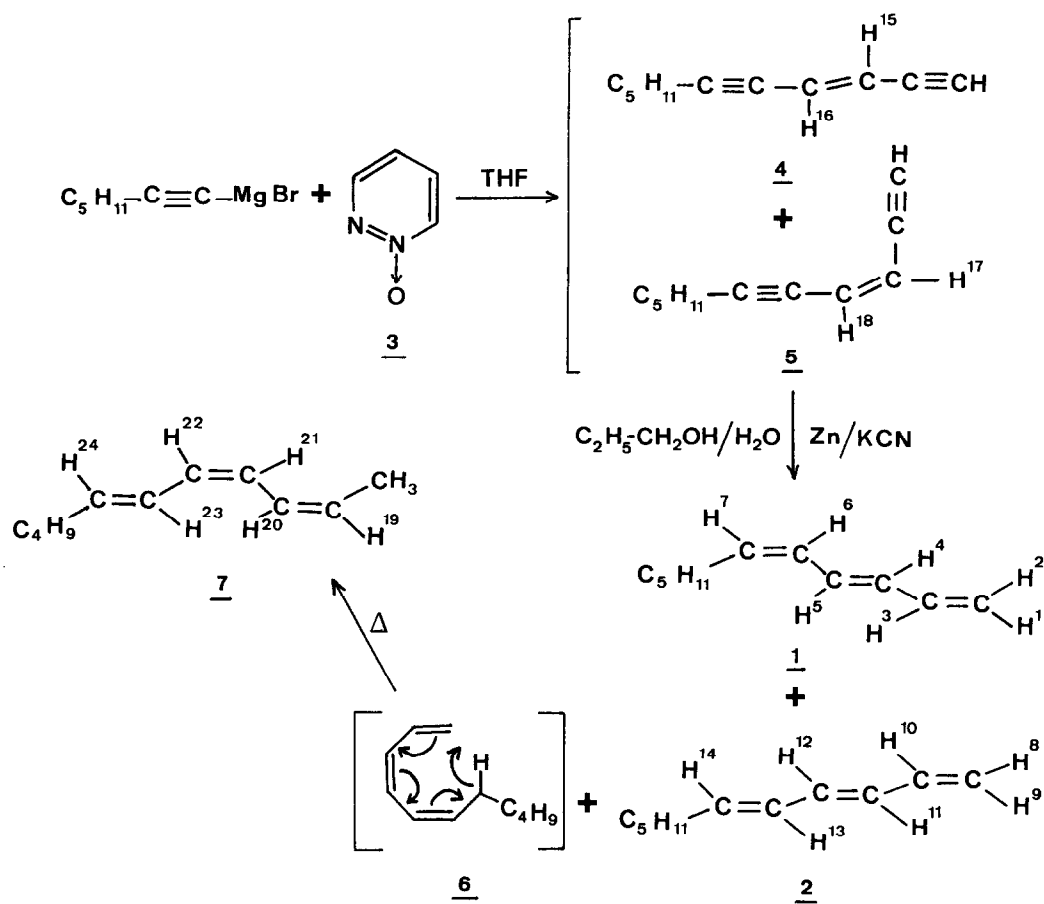
Nous avons adopté cette méthode pour introduire la double liaison de stéréochimie E en 3.

Ainsi, en faisant réagir l'organomagnésien de l'heptyne-1 (7) sur la pyridazine-N-oxyde 3 (8) au sein du tétrahydrofurane, nous avons obtenu avec un rendement de 16 %, un mélange contenant 73,5 % d'undécène-3E diyne-1,5 4 et 16,5 % d'undécène-3Z diyne-1,5 5 (analyse C.G.). Ces deux composés ont été isolés à l'état pur par micropiégeage préparatif en C.G. et caractérisés par leurs spectres IR, de RMN et de masse :

4 : RMN ¹H 200 MHz (CDCl₃) δ ppm : 0,89 (3H,t, CH₃-(CH₂)₄-), 1,34 (m), 1,53 (m), 2,32 (2H,txd, -C≡C-CH₂-), 3,08 (1H,d, H-C≡C-), 5,85 (1H, dxd, H¹⁵, J=16 et 2,4 Hz), 6,07 (1H, dxt, H¹⁶, J=16Hz).
IR (CCl₄) cm⁻¹ : 3300, 2100, 2220, 3040, 1595, 940, 730.
masse (couplage CG/MS) : 146 (M⁺, 48), 131 (26), 117 (46), 115 (59), 103 (39), 91 (100), 89 (76), 63 (58), 41 (50).

5 : RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm : 0,89 (3H,t, CH₃-(CH₂)₄-), 1,36 (m), 1,56 (m), 2,39 (2H, txd, -C≡C-CH₂-, J=6,75 et 1,97 Hz), 3,27 (1H, dxm, H-C≡C-, J=2,38 et 0,6 Hz), 5,70 (1H, dxd, H¹⁷, J=10,8 et 2,25 Hz), 5,90 (1H, dxt, H¹⁸, J=10,8 et 2,38 Hz).
IR (CCl₄) cm⁻¹ : 3300, 2220, 3040, 750.
masse (couplage CG/MS) : 146 (M⁺, 22) 131 (31), 117 (60), 115 (54), 103 (26), 91 (100), 89 (66), 63 (50), 41 (42).

La réduction par le zinc en poudre (9), à température ambiante et en présence de cyanure de potassium (5) nous a permis d'obtenir avec un rendement de 58 %, l'undécatriène-1, 3E, 5Z 1 (41 %) et l'undécatriène-1,3E,5E 2 (13 %) accompagnés de l'undécatriène-2Z,4Z,6E 7 (21,5%) (analyse CG). La formation de ce dernier résulte d'une transposition sigmatropique antarafaciale d'ordre 1,7 d'un atome d'hydrogène dans l'undécatriène-1,3Z,5Z 6 formé intermédiairement (5) (schéma 1).



Les produits obtenus ont été caractérisés après isolement par micropiégeage préparatif en C.G. et comparaison de leurs spectres avec ceux d'échantillons authentiques :

1 : RMN ^1H 200 MHz (CDCl_3) δ ppm : 0,88 (3H,t, CH_3 - $(\text{CH}_2)_4$ -), 1,30 (m), 2,18 (2H,m, CH_2 allylique), 5,06 (1H,dxd, H^1 , J=10 et 1,9 Hz), 5,19 (1H,dxd, H^2 , J=16,2 et 1,9 Hz), 5,47 (1H,dxt, H^7 , J=10,5 et 7,6 Hz), 6,02 (1H,dxdxt, H^6 , J=10,5, 10,5 et 1,4 Hz), 6,19 (1H,dxd, H^4 , J=14,5 et 10,5 Hz), 6,39 (1H, dxdxd, H^3 , J=16,2, 10,5 et 10 Hz), 6,51 (1H,dxd, H^5 , J=14,5 et 10,5 Hz).

IR (CCl_4) cm^{-1} : 3100, 3020, 1625, 1580, 900, 1000, 940, 750, 720.

masse (couplage CG/MS) : 150 (M^+ ,26), 107 (2), 93 (22), 91 (30),80 (72), 79 (100), 77 (41), 67 (14), 53 (5), 41 (25).

2 : RMN ^1H 200 MHz (CDCl_3) δ ppm : 0,87 (3H,t, CH_3 - $(\text{CH}_2)_4$ -), 1,28 (m), 2,08 (2H,m, CH_2 allylique), 5,05 (1H,dxd, H^8 , J=10 Hz), 5,18 (1H, dxd, H^9 , J=16,2 Hz), 5,74 (1H,dxt, H^{14} , J=15 et 6,6 Hz), de 5,98 à 6,24 (4H plusieurs multiplets).

IR (CCl_4) cm^{-1} : 3100, 3030,1630, 1585, 900, 1000, 975, 720.

masse (couplage CG/MS) : 150 (M^+ , 25), 107 (1), 93 (22), 91 (30), 80 (63), 79 (100), 77 (41), 67 (11), 53 (4), 41 (23).

$\underline{7}$: RMN ^1H 200 MHz (CDCl_3) δ ppm : 0,89 (3H,t, CH_3 -(CH_2) $_3$ -), 1,34 (m), 1,75 (3H,dxd, CH_3 -CH=CH- J= 7 et 1,6 Hz), 2,12 (2H,m, CH_2 allylique), 5,55 (1H,dxq, H^{19} , J=10,5 et 7 Hz), 5,73 (1H,dxt, H^{24} , J=15,5 et 6,8 Hz), 5,98 (1H,dxd, H^{22} , J=10,5 et 10,5 Hz), 6,15 (1H,dxd, H^{21} , J=10,5 et 10,5 Hz), 6,45 (1H,dxdxq, H^{20} , J=10,5, 10,5 et 1,6 Hz), 6,50 (1H,dxdxt, H^{23} , J=15,5, 10,5 et 1,5 Hz).

IR (CCl_4) cm^{-1} : 3060, 3040, 1690, 1640, 990, 970, 710, 720.

masse (couplage CG/MS) : 150 (M^+ , 34), 107 (19), 93 (55), 91 (50), 79 (100), 77 (29), 41 (31).

La synthèse que nous venons de décrire présente l'inconvénient de nécessiter une étape de semi-réduction stéréospécifique en 5,6 sur l'ène-diyne 4 si on veut accéder au composé 1. Une telle réaction est délicate à réaliser, surtout si on veut utiliser l'hydrogénation catalytique. Nous avons donc envisagé d'introduire dès le départ, au niveau de l'organomagnésien la double liaison Z destinée à se trouver en position 5,6 dans le produit final, sachant précisément que le bromo-1 heptène-1 présente une stéréochimie Z avec plus de 97 % de pureté (10) et que la rétention de configuration au niveau de l'organomagnésien 8 est excellente (11).

La condensation de cet organomagnésien 8 sur la pyridazine-N-oxyde 3, nous a ainsi permis d'isoler avec un rendement de 36 % un mélange renfermant 74 % d'undécadiène-3E, 5Z yne-1 9 et 9 % d'undécadiène-3E, 5E yne-1 10 (analyse C.G.). Ce résultat indique que la méthode de synthèse d'ène-E-yne terminales décrite par Crombie (6) est également valable lorsqu'on utilise un organomagnésien vinylique. Les deux diène-yne ont été isolés à l'état pur après micropiégeage préparatif en C.G. :

9 : RMN 200 MHz ^1H (CDCl_3) δ ppm : 0,88 (3H,t, CH_3 -(CH_2) $_4$ -), 1,29 (m), 3,0 (1H,d, $\text{H-C}\equiv\text{C-}$, J=2,2 Hz), 5,53 (1H,dxd, H^{25} , J=15 et 2,2 Hz), 5,56 (1H,m, H^{28}), 6,09 (1H,dxd, H^{27} , J=11 et 11 Hz), 6,96 (1H,dxd, H^{26} , J=15 et 11 Hz).

IR (CCl_4) cm^{-1} : 3320, 2100, 1630, 940, 980, 740

masse (couplage CG/SM) : 148 (M^+ , 24), 105 (6), 91 (51), 78 (100), 65 (21), 41 (17).

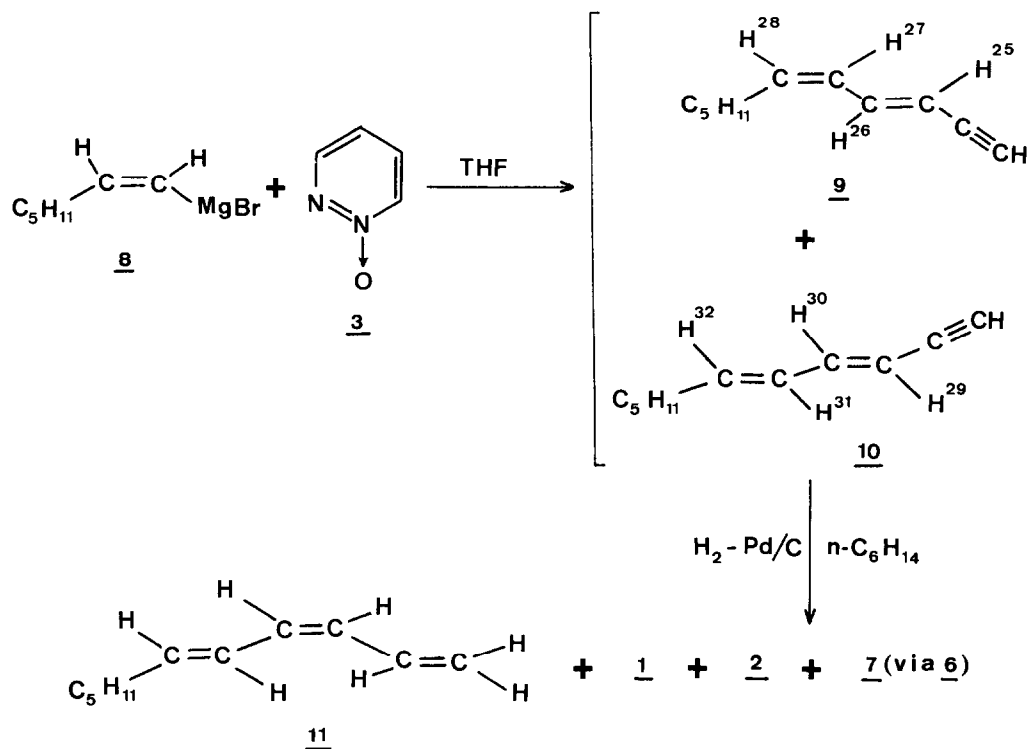
10 : RMN 200 MHz ^1H (CDCl_3) δ ppm : 0,87 (3H,t, CH_3 -(CH_2) $_4$ -), 1,28 (m), 2,09 (2H,q,- $\text{C}\equiv\text{CH-CH}_2$ -), 2,94 (1H,d, $\text{H-C}\equiv\text{C-}$, J=2Hz), 5,44 (1H,dxd, H^{29} , J=15,5 et 11 Hz), 5,81 (1H,dxt, H^{32} , J=15,4 et 6,6 Hz), 6,07 (1H,dxd, H^{31} , J=15,4 et 11 Hz), 6,63 (1H,dxd, H^{30} , J=15,5 et 2 Hz)

IR (CCl_4) cm^{-1} : 3320, 3040, 1640, 1600, 980, 725

masse (couplage CG/MS) : 148 (M^+ , 25), 105 (6), 91 (58), 78 (100), 65 (20), 41 (15).

La semi-hydrogénation du mélange contenant 9 + 10, effectuée en présence de palladium de Lindlar et de quinoléine nous a permis d'obtenir (schéma 2) avec un rendement de 56 %, l'undécatriène-1,3E,5Z 1 (66,5 %) accompagné de l'undécatriène-1,3E,5E 2 (20 %) et de faibles quantités d'undécatriène-2Z,4Z,6E 7 (3 %) et d'undécatriène-1,3Z,5E 11 (2,5 %) (analyse C.G.). Ce dernier a été caractérisé par couplage CG/MS :

150 (M^+ , 20), 93 (13), 91 (32), 80 (44), 79 (100), 77 (41), 65 (8), 41 (19).

**Schéma 2**

Remerciements : Nous remercions Madame L'OFFICIAL, Messieurs ACHARD et WITZ pour l'enregistrement et l'interprétation des spectres IR, de RMN et de Masse, ainsi que Monsieur GALFRE pour les séparations chromatographiques en phase gazeuse.

REFERENCES

- 1) - Y. CHRETIEN-BESSIERE, J. GARNERO, L. BENEZET et L. PEYRON
Bull. Soc. Chim. France (1967), 97
- 2) - P. TEISSEIRE, B. CORBIER et M. PLATTIER *Recherches* (1967), 16, 5
- 3) - Y. R. NAVES - *Bull. Soc. Chim. France* (1967), 3152
- 4) - J. A. PETTUS, Jr., et R. E. MOORE - *J. Amer. Chem. Soc.* (1971), 93, 3087
- 5) - F. NAF, R. DECORZANT, W. THOMMEN, B. WILLHALM et G. OHLOFF
Helv. Chim. Acta (1975), 58, 1016
- 6) - L. CROMBIE, N. A. KERTON et G. PATTENDEN - *J. Chem. Soc. Perkin I* (1979), 2136
- 7) - L. CROMBIE - *J. Chem. Soc. Perkin I* (1955), 1007
- 8) - T. ITAI et S. NATSUME - *Chem. and Pharm. Bull.* (Japan) (1963), 11, 83
- 9) - S. G. MORRIS, S.F. HERB, P. MAGIDMAN et F. E. LUDDY - *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1972), 49, 92
- 10) - F. NAF et R. DECORZANT - *Helv. Chim. Acta* (1974), 57, 1309
- 11) - B. MECHIN et N. NAULET - *J. Organometal. Chemistry* (1972), 39, 229

(Received in France 3 November 1982)