

ADDITIONS PHOTOCHEMIQUES STEREOSELECTIVES DE METHANOL SUR LES
CARBOXY-4 TETRAHYDRO 3a,4,5,6 INDANONES-1

Jean d'Angelo, Rosa-Maria Ortuño, Jean-François Brault, Jacqueline Ficini

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, E.R.A. 475,
Université Pierre et Marie Curie - 8, rue Cuvier - 75005. Paris

et

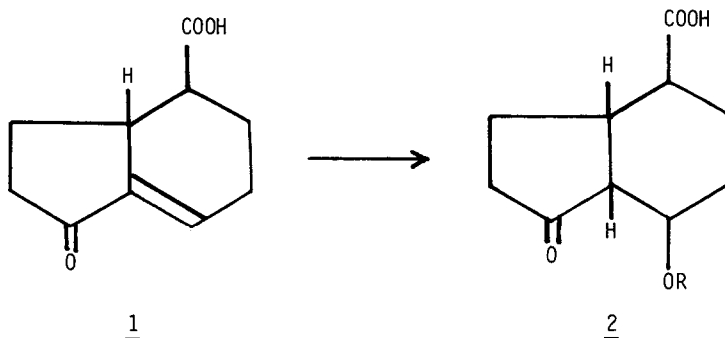
Claude Riche, Jean-François Bouchaudy

Institut de Chimie des Substances Naturelles CNRS 91190 Gif-sur-Yvette

Summary : Stereoselective photochemical addition of methanol on enones 1a and 1b is presented.

Dans un article précédent¹, nous décrivons une synthèse stéréosélective des carboxy-4 tétrahydro 3a,4,5,6 indanones-1 diastéréoisomères 1 (1a et 1b).

Afin de pouvoir être utilisés comme intermédiaires dans la synthèse d'alcaloïdes indoliques¹ ces acides devaient subir une fonctionnalisation ultérieure. En particulier nous devons établir si l'addition d'un nucléophile, tel un alcool, sur le système énone pouvait elle-même être stéréosélectivement contrôlée.

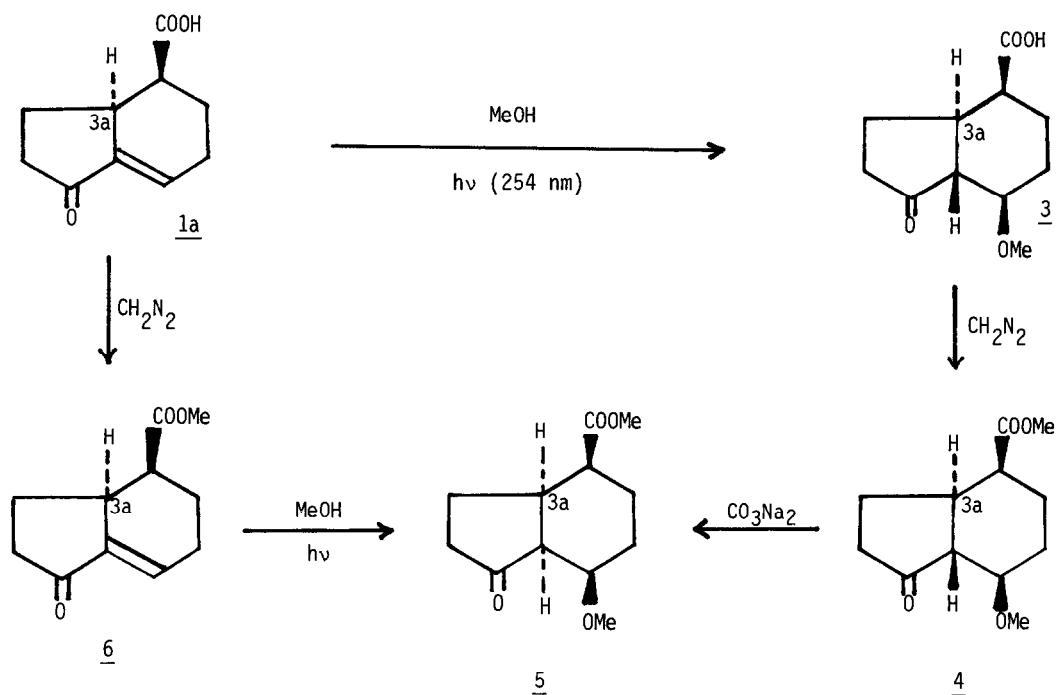


Nous montrons que c'est le cas de l'addition photochimique de méthanol², réaction qui permet d'accéder aux hydrindanones 3, 7 et 8 dans lesquelles les configurations relatives des 4 centres asymétriques sont parfaitement définies.

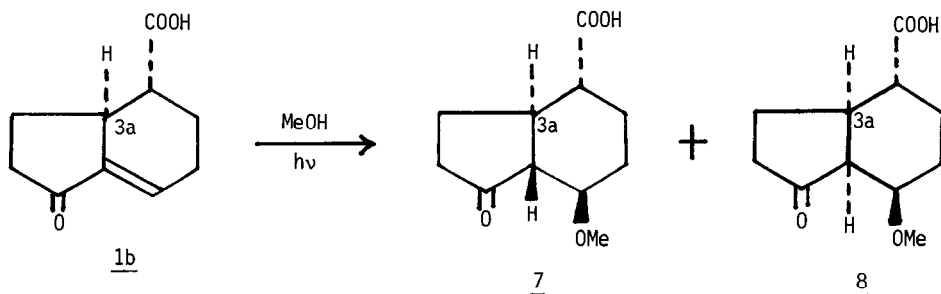
L'acide 1a fournit ainsi³ le composé 3⁴ dans lequel le groupe méthoxy et l'atome d'hydrogène du méthanol entrant sont *trans* par rapport à l'atome d'hydrogène angulaire 3a.

Ce dernier, estérifié au moyen de diazométhane donne l'hydrindanone-ester *trans* 4⁵, qui peut être aisément épimérisée⁶ en hydrindanone à jonction *cis* 5⁷.

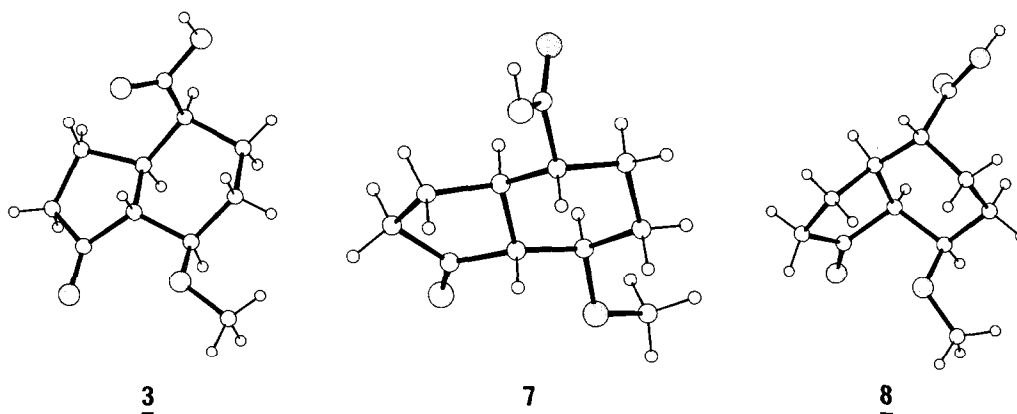
Ce même composé a pu être obtenu par addition photochimique⁸ de méthanol sur l'ester 6⁹. Il faut remarquer que dans cette dernière réaction, le groupe méthoxy est entré *trans* et l'atome d'hydrogène *cis* par rapport à l'atome d'hydrogène 3a.



L'acide 1b additionne photochimiquement le méthanol¹⁰ pour conduire au mélange sensiblement équimoléculaire des composés 7¹¹ et 8¹². Il faut remarquer que là aussi le groupe méthoxy du méthanol est entré *trans* par rapport à l'hydrogène angulaire 3a.



La structure des composés 3, 7 et 8 a été établie sans ambiguïté par la méthode de diffraction des rayons X^{13} .



Références et notes

1. J. Ficini, A. Guingant, J. d'Angelo, G. Stork ; Tetrahedron Letters (sous presse)
 2. Pour des exemples d'addition photochimique d'alcools sur les énones :
 - a) B.J. Ramey, P.D. Gardner ; J. Am. Chem. Soc., 89, 3949 (1967).
 - b) R. Noyori, M. Katô ; Bull. Chem. Soc. Jap., 47, 1460 (1974).
 - c) H. Hart, E. Dunkelblum ; J. Am. Chem. Soc., 100, 5141 (1978).
 3. 1 g d'acide 1a dans 100 ml de MeOH anhydre est irradié dans du quartz pendant 6 heures à 254 nm (lampe de 6 W), à 20°C en atmosphère inerte (N_2) Rdt = 75 %. Le composé 3 apparaît dès le début de l'irradiation, comme seul produit de la réaction.
 4. 3 : F = 135°C (éther), RMN H^1 ($CDCl_3$, 60 MHz) δ : 3,4 (s 3 H), RMN C^{13} ($CDCl_3$)^{*} : 24,1 24,7 27,9 37,0 41,1 42,3 53,3 56,8 78,1 178,5 215,4.
 5. 4 : liquide RMN H^1 (80 MHz, CCl_4) δ : 3,7 (s 3 H) 3,4 (s 3 H), RMN C^{13} ($CDCl_3$) : 24,3 27,6 28,0 37,0 41,2 42,6 51,3 53,4 56,8 78,2 173,6 214,9.
- * Les spectres de RMN de C^{13} sont pris à 20,15 MHz.

6. 0,5 équivalent de CO_3Na_2 dans un mélange eau-méthanol 48 h à 20°C, Rdt quantitatif.
Il a été vérifié que dans ces conditions expérimentales : a) il n'y a pas d'épimérisation en α du groupe ester, b) l'épimérisation de la jonction ne procède pas par une réaction d'élimination-addition du méthanol ; en effet l'ester 6, placé dans ces conditions opératoires, reste inchangé.
7. 5 : liquide RMN H^1 (80 MHz, CCl_4) δ : 3,7 (s 3 H) 3,2 (s 3 H), RMN C^{13} (CDCl_3) : 16,1 23,4 26,1 37,0 39,1 42,6 51,5 52,0 56,8 75,9 174,5 219,7.
8. 254 nm, quartz, 8 h à RT, Rdt = 30 %.
9. 6 : liquide IR (film) : 1655 - 1710 - 1735 cm^{-1} , RMN H^1 (60 MHz, CCl_4) δ : 3,5 (s 3 H).
10. 500 mg de 1b dans 100 ml de méthanol sont irradiés à 254 nm dans du quartz sous azote pendant 2 heures. Rdt = 75 % d'un mélange 7/8 = 45/55.
Ces acides sont séparés par cristallisations répétées dans l'éther. Dès le début de l'irradiation les deux isomères apparaissent dans la proportion 45/55 indiquée ci-dessus ; si on prolonge l'irradiation (> 2 h) l'isomère *cis* 8 disparaît progressivement au profit de l'isomère *trans* 7.
11. 7 : F = 140°C (éther), RMN H^1 (80 MHz, CDCl_3) δ : 3,5 (s 3 H), RMN C^{13} (CDCl_3) : 25,8 28,2 31,3 36,6 42,9 48,2 57,3 57,9 77,3 179,5 214,0.
12. 8 : F = 127°C (éther), RMN H^1 (80 MHz, CDCl_3) δ : 3,2 (s 3 H), RMN C^{13} (CDCl_3) : 19,7 23,9 26,8 37,0 38,2 42,0 49,9 56,8 76,7 181,1 219,3.
L'étude par diffraction aux rayons X de 8 indique que les groupes COOH et OMe de cette molécule sont tous deux en position axiale.
13. A paraître. Les données cristallographiques ont été transmises au "Cambridge Crystallographic Data Centre".

(Received in France 10 December 1982)