

SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DE LA SEPTORINE : PHOTOOXYDATION
DU GROUPE METHYLENE D'UNE BENZYLPIRAZINE

Michel Barbier et Michel Devys

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif
sur Yvette, France

Abstract.— The $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ -catalyzed photooxidation of the benzylpyrazine **4** leads to **3** and **7**, related to septorine **1**, a biologically active metabolite previously isolated from the fungus Septoria nodorum Berk.

La septorine **1** est une benzoylpyrazine biologiquement active isolée du champignon Septoria nodorum Berk¹⁻⁴. Nous avons pensé que la photooxydation catalysée^{5,6} de la benzylpyrazine **4** ($\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ -acétone, soleil 5h, CCM hexane-AcOEt 7:3, SiO_2 fluorescent, observation UV) pouvait conduire au dérivé benzoylé correspondant. Les analyses effectuées (CCM préparative, MS, dérivés) montrent qu'en plus du produit attendu **2**, les substances **5** et **6** sont également formées par transacétylation de l'alcool benzylique intermédiaire. Sur la base de la substance **4** récupérée inchangée, le rendement global est de 41%, mais le rendement en produits isolés n'est que de 15% par suite de photodécompositions. Celles-ci sont mises en évidence par l'abondante formation d'aldéhyde et d'acide anisique, dont la concentration s'accroît progressivement avec le temps. La même réaction effectuée au moyen d'une lampe UV (Hanau 330W) ne donne que 11% du produit **2**, les autres dérivés n'étant pas observés dans le mélange réactionnel, vraisemblablement par suite de photodécompositions plus intenses.

2 : acétate de p-O-méthyl-septorine, 2%, Rf 0,40, amorphe, MS m/z 358, M^+ , 316, $(\text{M}-\text{CH}_2\text{CO})^+$, 135, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$, 2, 4-DNP orange, fluorescence bleue à 360 nm, chromophore caractéristique du groupe benzoylpyrazine¹, λ max. (MeOH, nm) 220, ϵ 3,5.10⁴, 295, 3.10⁴, 330, 2, 4.10⁴. La saponification (20h à 20°C) donne **3** (p-O-méthyl-septorine) amorphe, MS, 316, M^+ , 135, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$, fluorescence et λ max. id.

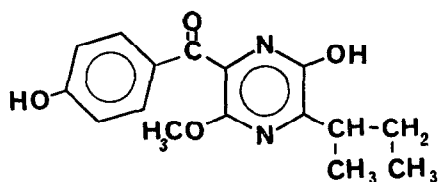
5 : diacétate de p-O-méthyl-septorinol, 10%, Rf 0,70, MS, 402, 1796, M^+ , calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$, 402, 1790; 360, 1666, $(\text{M}-\text{CH}_2\text{CO})^+$, calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$, 360, 1685; 318, 1563, $(\text{M}-2\text{CH}_2\text{CO})^+$, calc. pour $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$, 318, 1579; 135, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$. La saponification fournit le diol **7**, amorphe, MS, 318, M^+ , dont l'acétylation ($\text{Ac}_2\text{O}/\text{Py}$, 20h, 20°C) donne le diacétate **5**.

6 : acétate de p-O-méthyl-septorinol, 3%, Rf 0,20, amorphe, MS, 360, M^+ , 318, $(\text{M}-\text{CH}_2\text{CO})^+$ 137, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOH}^+$; l'acétylation conduit au diacétate **5** et la saponification au

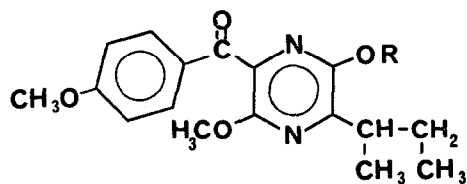
diol **7** (Rf, MS, comparaison directe).

Les essais d'oxydation ménagée de la fonction alcool benzylique du diol **7** et du mono-acétate **6** (Oppenauer) dans le but d'obtenir **3** n'ont pas abouti, par suite de la sensibilité (dégradations) des dérivés benzoylés formés aux conditions des manipulations.

La spectrométrie de masse a été effectuée à Gif sur Yvette (impact électronique et haute résolution) par les Dr B.C.Das, C.Girard et P.Varenne, sur un appareil AEI MS 50. Les chromatographies sur couches minces (CCM) ont été réalisées sur des films fluorescents Schleicher et Schüll, SiO₂ LS 254.

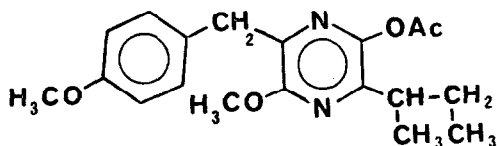


1

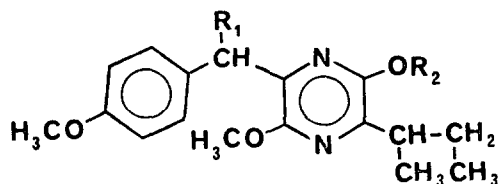


2 R = Ac

3 R = H



4

5 R₁ = OAc, R₂ = Ac6 R₁ = OH, R₂ = Ac7 R₁ = OH, R₂ = H

BIBLIOGRAPHIE

- 1) M.Devys, J.F.Bousquet, A.Kollmann et M.Barbier, Comptes Rendus Acad.Sci.Paris 1978, 286, C, 457.
- 2) M.Devys, M.Barbier, A.Kollmann et J.F.Bousquet, Tetrah.Letters 1982, 23, 5409.
- 3) J.F.Bousquet, H.Belhomme de Franqueville, A.Kollmann et R.Fritz, Canad.J.Botan. 1980, 58, 2575.
- 4) J.F.Bousquet et M.Skajernnikoff, Phytopathol.Z., 1974, 80, 355.
- 5) M.Barbier, Helv.Chim.Acta 1984, 67, 866.
- 6) M.Barbier, publication sous presse.

(Received in France 15 September 1984)