

Synthèse stéréospécifique de la (±) épi-7,7a técomanine

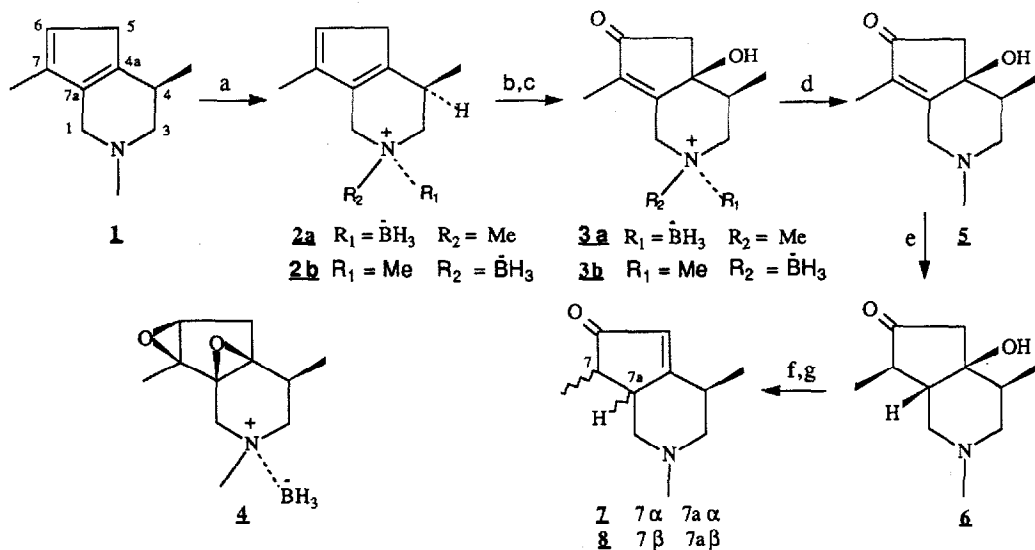
J.P. ALAZARD, A. LEBOFF et C. THAL

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S.

91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

The stereospecific synthesis of the (±) épi-7,7a técomanine has been achieved by two stereospecific reactions starting from an amino diene N-borane.

La boronation de l'aminodiène **1**¹ fournit [après séparation du mélange de diène N-boranes **2a/2b** = 75/25] le diène N-borane **2a** majoritaire caractérisé par un groupement BH₃ axial déblindant le proton H_{4ax}². La photooxydation de cet aminodiène N-borane **2a**, à -65°C³, conduit exclusivement à la γ-hydroxyénone N-borane **3a** (90%) fournissant la γ-hydroxyénone **5** après déboronation.



a) BMS, THF, -100°C ; b) EtOH 95°, rose bengale, lampe de 250 W ; c) NEt₃, RT, argon ; d) EtOH abs., reflux ; e) Li/NH₃, THF, -65°C ; f) H₂SO₄ 2N, THF, 60°C ; g) NaOH à 15%.

Par contre, dans les mêmes conditions réactionnelles, l'aminodiène N-borane minoritaire **2b** conduit à un mélange complexe dont on isole cependant une faible proportion de γ -hydroxyénone N-borane **3b** (25%) donnant la γ -hydroxyénone **5** après déboranation.

Le cours de la photoxydation d'un aminodiène N-borane du type **2** dépend donc de la position spatiale relative du groupement BH_3 ; la cycloaddition de $^1\text{O}_2$ a lieu exclusivement du côté opposé au groupement BH_3 quand ce dernier est en position pseudoaxiale. La séquence réactionnelle **1** ---> **2a** ---> **3a** ---> **5** réalise donc la double fonctionnalisation régio et stéréospécifique de l'aminodiène **1**⁴.

Mettant à profit cette stéréospécificité induite par la présence d'un borane pseudoaxial et celle décrite lors de la réduction de la γ -hydroxyénone **5**⁴, nous préparons de manière stéréospécifique la (\pm) épi-7,7a técomanine **8**⁵ isomère non décrit et encore non isolé de la técomanine **7**⁶ (Rdt global 60% à partir du composé **2a**).

Bibliographie et notes :

1. J.-L. BRAYER, J.-P. ALAZARD et C. THAL, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 4193.
2. Un effet du même type est observé pour des oxazolidines N-boranes épimères à l'azote. R. CONTREYRAS, F. SANTIESTEBA, M.A. PAZ-SANDOVAL et B. WRACKMEYER, *Tetrahedron*, 1984, **40**, 3829.
3. A 25°C, on isole principalement le bis-époxyde N-borane **4** (65%) résultant d'une fragmentation spontanée de l'endoperoxyde β , cf. M. BALCI, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 91.
4. Celle-ci fournit un mélange d'hydroxyénones. J.-P. ALAZARD et C. THAL, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 1319.
5. Caractéristiques de **7** : RMN¹H 400 MHz(CDC1₃) : 1,17 (3H, d, CH₃ en 4); 1,33 (3H, d, CH₃ en 7, J CH₃-H₇ = 7 Hz); 1,69 (1H, H₁ ax., J_{gem} = 11 Hz, J H₁ax-H_{7a} = 11 Hz); 1,95 (1H, H₇, J H₇-CH₃ = 7 Hz, J H₇-H_{7a} = 3 Hz); 2,18 (1H, H₃ ax., J_{gem} = 12 Hz, J H₃ax.-H₄ = 3 Hz); 2,31 (3H, s, N-CH₃); 2,78 (1H, m, H_{7a}, J H_{7a}-H₇ = 3 Hz, J H_{7a}-H₁ax. = 11 Hz, J H_{7a}-H₁eq. = 6 Hz); 2,8 (1H, H₃eq., J_{gem} = 12 Hz, J H₃eq.-H₄ = 1,5 Hz); 2,97 (1H, H₄, J H₄-CH₃ = 7 Hz, J H₄-H₃ax. = 3 Hz, J H₄-H₃eq. = 1,5 Hz); 3,23 (1H, AB, H₁eq., J_{gem} = 11 Hz, J H₁eq.-H_{7a} = 6 Hz); 5,9 (1H, s, H₅). IR(CHCl₃) $\nu_{\text{C=O}}$ (1695) $\nu_{\text{C=C}}$ (1620); SM : 179(M⁺), 164, 150, 136, 121, 111. UV(EtOH) λ_{max} = 223,5 nm (3,95).
6. T. KAMETANI, Y. SUSUKI, C. BAN et T. HONDA, *Heterocycles*, 1987, **26**, 1491 et réf. citées.

(Received in France 6 July 1989)