

METHODE DE CORRELATION DE STRUCTURES
POUR LES COMPOSES A CHAINE CENTRALE LINEAIRE,
COMPORTANT UN OU DEUX CENTRES ASYMETRIQUES ELOIGNES.

Par Melle. Marie-Louise CAPMAU, MM. Wladyslaw CHODKIEWICZ
et Paul CADIOT.

Laboratoire de Recherches de Chimie organique
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

(Received 6 May 1964)

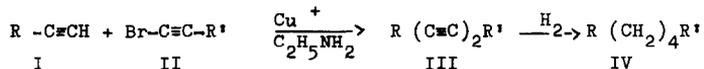
La détermination des configurations et particulièrement des configurations absolues est un problème important de la chimie organique (1). De nombreuses études ont porté sur le cas de molécules aliphatiques possédant deux centres asymétriques voisins (2) (3), rarement en positions plus éloignées (4).

Les possibilités d'extension offertes par les méthodes de corrélation des structures justifient l'intérêt qui leur est actuellement porté (1).

Nous proposons une méthode assez générale de corrélation, applicable aux molécules possédant une chaîne aliphatique dont la partie centrale, linéaire, renferme au minimum quatre groupements méthylènes. Le procédé utilisé est une extension aux molécules optiquement actives d'une méthode de préparation de composés aliphatiques bifonctionnels publiée il y a quelques années (5).

A cet effet, une méthode générale de préparation de poly-acétylènes (6), est appliquée entre deux acétyléniques, l'un vrai I, l'autre bromé II, dont les radicaux R et R' peuvent contenir (l'un, l'autre ou les deux) un centre asymétrique de configuration relative ou absolue connue.

Une hydrogénation catalytique totale du diacétylénique III permet d'obtenir le produit saturé IV.



Si les acétyléniques I et II ont été partiellement dédoublés, il en résulte bien un moyen de corrélation pour établir la structure du produit saturé IV.

De plus, si les composés I et II ont été totalement dédoublés, la méthode se prête à un procédé de préparation très souple d'isomères optiques purs.

A titre d'exemple, nous nous bornerons à décrire quelques-uns des résultats que nous avons obtenus à partir de deux alcools α -acétyléniques :

- Le méthyl-3 pentyne-1 ol-3, antérieurement dédoublé (7) et son dérivé bromé, le bromo-1 méthyl-3 pentyne-1 ol-3. Nous avons pu atteindre la configuration absolue des deux isomères en comparant leurs produits d'ozonolyse avec l'acide (+) méthyl-2 butanol-2 ol-2 que déjà décrit (2) : le (+) méthyl-3 pentyne-1 ol-3 fournit par ozonisation l'acide (+) de configuration S et possède par conséquent la configuration S. Nous avons trouvé pour ces produits les pouvoirs rotatoires suivants :

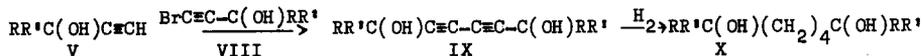
	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$		$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CBr}$	
	R	S	R	S
α_{D}^{25}	-2°,6 ₅	+2°6 ₇	+2°3	-2°,2
α_{436}^{25}	-5°,2	+5°,2		

- Le phényl-1 propyne-2 ol-1 pour lequel les structures absolues des deux isomères ont été publiées (4). La méthode de préparation décrite par les auteurs précédents nous a permis d'atteindre des alcools totalement dédoublés, renfermant environ 10 % d'impuretés inséparables, vraisemblablement éthyléniques, qui ne perturbent pas la suite des opérations.

Les pouvoirs rotatoires observés (en solution dans l'éthanol) sont pour l'isomère S : $\alpha_{\text{D}}^{25} = +22°,6$ et pour l'isomère R : $\alpha_{\text{D}}^{25} = -23°,9$.

On voit que d'après le procédé proposé, il est possible d'atteindre (avec d'excellents rendements) des molécules comportant :

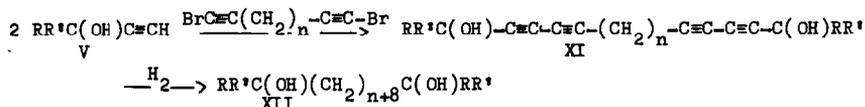
TABLEAU N° II



Alcools V	Der. bromés VIII	acétyléniques saturés X					
Conf. absolue	Conf. absolue	R	R'	F	α_D^{25}	F	α_D^{25}
S	R	CH ₃	C ₂ H ₅	90	+ 0°1	59	-
S	S	CH ₃	C ₂ H ₅	95	-16°7	64	-4°2
R	R	CH ₃	C ₂ H ₅	95	+15°8	64	+4°9

Le racémique IX F = 89 est obtenu par mélange en quantités égales des deux isomères IX (+) et (-).

TABLEAU N° III



Alcools V	Acétyléniques XI Saturés XII						
Conf. absolue	n	R	R'	F	α_D^{25}	F	α_D^{25}
S	4	CH ₃	C ₂ H ₅	43	- 7°5	liq.	- 1°4
R	4	CH ₃	C ₂ H ₅	43	+ 7°4	liq.	+ 1°4
S	3	CH ₃	C ₂ H ₅	liq.	- 8°1	liq.	- 1°5
S	5	CH ₃	C ₂ H ₅	62	- 7°8	liq.	- 1°1
S	4	H	C ₆ H ₅	100	+12°1	78	-17°7
R	4	H	C ₆ H ₅	100	-11°6	78	+17°8

Les racémiques R=H R'=C₆H₅, XI F=84° et XII F=96° ont été obtenus par mélange en quantités égales des deux isomères (+) et (-) correspondants.

- (3) D.J. Cram, J.Amer.Chem.Soc., 71, 3871, (1949) et
D.J. Cram et J. Knight, J.Amer.Chem.Soc., 79, 5839, (1952).
- (4) K. Issai et K. Tomita, J.Pharm.Soc.Japan, 80, 156, (1960).
- (5) W. Chodkiewicz, J.S. Alhuwalia, P. Cadiot et A. Willemart
C.R., 245, 322, (1957).
- (6) W. Chodkiewicz, Ann.Chim., II, 819, (1957).
- (7) J.R. Hickman et J. Kenyon, J.Chem.Soc., 2051, (1955).