

Chiralité du diptérocarpol en C-20

Jean-François Biellmann

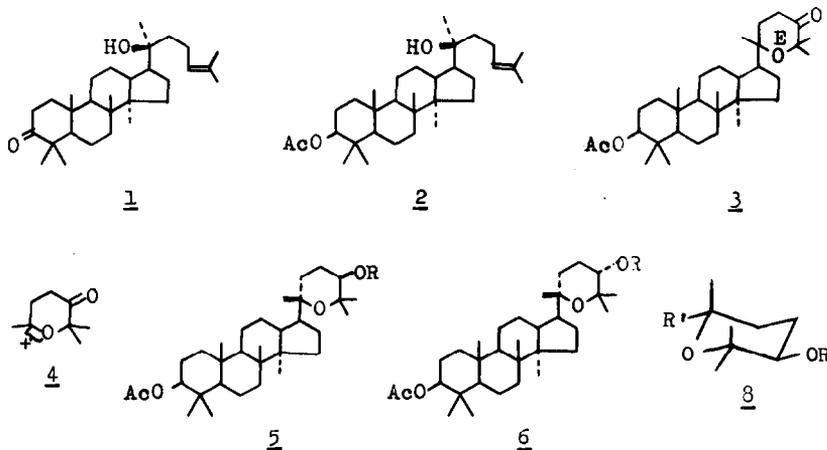
Laboratoire associé au C.N.R.S.
Institut de Chimie, Strasbourg
France

(Received 15 July 1966)

La détermination de la configuration absolue d'un alcool tertiaire est un problème pour lequel il n'existe pas de solution générale. Ainsi la chiralité du diptérocarpol 1 (hydroxydammarénone-II, hydroxy-20²₂-oxo-3-dammarène-23) avait été déterminée en tous les centres sauf en C-20 ('20-²₂') (1). Nous avons déterminé la chiralité de ce centre en relayant le problème de C-20 en C-24. L'oxydation chromique de l'acétate 2 donne surtout la trinor-lactone déjà décrite par Mills (1); on isole en outre avec un rendement d'environ 5% un produit cétonique 3 (C₃₂H₅₂O₄: I.R. (KBr): 1710cm⁻¹; R.M.N. (CDCl₃): 3 groupes méthyles Me-C-O à δ=1,18ppm (1Me) et à δ=1,28ppm (2Me)[‡]; D.C. (dioxanne): Δ₃₀₀₋₃₀₅^ε+0,69) (2). Le spectre de masse de ce produit présente un fragment très intense caractéristique d'un cycle tétrahydropyranique 4 (3). La cétone 3 a la même stéréochimie en C-20 que le produit de départ. En effet, nous avons traité cette cétone par de l'aluminium amalgamé (4), puis effectué une réaction de Wolff-Kishner sur le produit de la réaction; nous avons bien isolé le dihydroxy-3β, 20²₂dammarane, identique au produit préparé à partir de 1 par réduction du groupe carbonyle et hydrogénation (1).

La réduction de la cétone 3 par le borohydrure de sodium

[‡]Les spectres de RMN ont été mesurés sur Varian A-60.



donne deux alcools $C_{32}H_{54}O_4$: 5, R=H (F. 219-221°; $[\alpha]_D^{25} +50^\circ$; R=Ac: F. 239-241°; $[\alpha]_D^{25} +47^\circ$) avec un rendement de 95% et 6, R=H (F. 234-235°; $[\alpha]_D^{25} +52^\circ$; R=Ac: F. 200-202°). La chiralité de C-24 a été établie pour 5, R=H comme R suivant la méthode d'Horeau (60% de rendement optique) (5).

Les constantes de couplage du proton en C-24 avec les protons en C-23 dans 5, R=Ac ($\delta = 4,73$ ppm; $J = 9$ Hz, $J = 4$ Hz) et dans 6, R=Ac ($\delta = 4,72$ ppm; $J = 4,5$ Hz et $J = 4,5$ Hz) conduisent à attribuer en C-24 un groupe acétate équatorial à 5, R=Ac et un groupe acétate axial à 6, R=Ac*. Ces couplages sont en accord avec une conformation unique, une chaise légèrement déformée 8 pour le cycle E (7).

*Spectres mesurés dans C_6D_6 sur Varian HR-100. Les déplacements chimiques du proton en C-24 dans les deux épi-mères sont voisins; ceci est dû au déblindage du proton axial par l'oxygène tétrahydropyrannique. L'inversion des attributions des signaux des protons axiaux et équatoriaux a été signalée dans la série des 1,3 dioxanes (6).

Le plus gros groupe, le squelette tétracyclique, doit être équatorial. On déduit alors de la chiralité de C-24 et de la conformation équatoriale de l'acétate, la chiralité de C-20 indiquée ici (20S). La même configuration en découle pour tous les triterpènes tétracycliques pour lesquels a été effectué la corrélation en C-20 avec le diptérocarpol ('série II'): ocotillool (8), triterpènes de l'aune et du bouleau (9) et de l'acide dammarénoïque (10). Le dammarénediol I, l'hydroxydammarénone I (1) et le protopanaxadiol (11) ont la chiralité inverse en C-20 (20R) (12).

Nos remerciements vont au Professeur A. Horeau pour la détermination du dédoublement partiel, au Professeur D. Cagnaire pour la mesure de spectres RMN, au Dr. Das et à Monsieur H. Audier pour la détermination de spectres de masse et à Madame C. Kelner pour l'aide technique.

Bibliographie.

- 1) a-J.S.Mills et A.E.A.Werner, J.Chem.Soc. 3132 (1955). b-J.S.Mills, J.Chem.Soc. 2196 (1956). J.F.Biellmann, P.Crabbé et G.Ourisson, Tetrahedron, 3, 303 (1958).
- 2) cfl) a-. M.Mousseron-Canet et C.Levallois, Bull.Soc.Chim.France 1339 (1965).
- 3) H.Audier, S.Bory et M.Fétizon, Bull.Soc.Chim.France 1381 (1964); S.Shibata, M.Fujita, H.Itokawa, O.Tanaka et I.Ishii, Chem.Pharm. Bull. Japan, 11, 759 (1963).
- 4) S.Corsano, Gazz.Chim.Ital. 95, 117 (1965).
- 5) A.Horeau, Tetrahedron Letters 506 (1961), 965 (1962). A.Horeau et H.B.Kagan, Tetrahedron 20, 2431 (1964).
- 6) F.G.Ryddell communication privée; voir aussi K.M.Wellmann et F.G.Bordwell, Tetrahedron Letters 1703 (1963). R.J.Abraham et W.A.Thomas, J.Chem.Soc. 335 (1965).
- 7) B.Waegell, Bull.Soc.Chim.France 855 (1964) et Réf.Citées.
- 8) E.W.Warnhoff et C.M.M.Halls, Canad.J.Chem. 43, 3311 (1965).
- 9) F.G.Fischer et N.Seiler, Ann, 626, 185 (1959), 644, 146 et 162 (1961).
- 10) D.Arighi, D.H.R.Barton, R.Bernasconi, C.Djerassi, J.S.Mills et R.E.Wolff, J.Chem.Soc. 1900 (1960).
- 11) S.Shibata, O.Tanaka, M.Sado et S.Tsushima, Tetrahedron Letters 795 (1963).
- 12) M.Nagai, O.Tanaka et S.Shibata, Tetrahedron Letters publication jointe.