

ALCALOÏDES STEREOÏDIQUES LXXVIII (1) - ETUDE DICHROÏQUE DU CHROMOPHORE
AMINE TERTIAIRE ALIPHATIQUE

Joseph Parello et Mme Françoise Picot

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91 - Gif s/Yvette)

(Received in France 27 July 1968; received in UK for publication 6 September 1968)

Les amines présentent une zone d'absorption complexe apparaissant aux courtes longueurs d'onde, $\lambda < 240$ nm. L'étude U.V. d'amines aliphatiques simples, en phase vapeur, montre que cette absorption est composée de plusieurs transitions dans la zone de 85 à 240 nm (2,3); deux de ces transitions (transition I et transition II, par ordre d'énergie croissante) apparaissent entre 190 et 240 nm; triméthylamine: I 227 nm, ϵ 900; II 199 nm, ϵ 3950 (3). Ces deux transitions font vraisemblablement intervenir un électron du doublet libre de l'azote (3). La position des transitions I et II est accessible sur le spectre U.V. d'amines en solution, mais, dans ce cas, on observe une bande d'absorption unique de λ_{\max} comprise entre 195 et 215 nm (ϵ 2000 à 4000) (4). On peut remarquer que, même en phase vapeur, la triéthylamine présente une seule bande à 212 nm (3). Il apparaît donc que l'observation des transitions I et II sur les spectres U.V. des amines ne soit caractéristique que de quelques cas particuliers. On pouvait penser que l'analyse du chromophore amine à l'aide du dichroïsme circulaire (D.C.) serait susceptible de mettre en évidence les deux transitions I et II; en effet, le D.C. s'avère une technique utile pour caractériser une transition de faible intensité masquée sur le spectre U.V. par une transition voisine de plus forte intensité: chromophore C=C (5), nitroène (6), oxazirane (7). A notre connaissance, l'absorption dichroïque associée à la fonction amine aliphatique n'a pas été étudiée; l'examen a porté sur des dérivés des amines présentant une absorption à $\lambda > 220$ nm (8).

L'étude dichroïque de six amines tertiaires aliphatiques optiquement actives a conduit aux résultats suivants (voir tableau I):

1) - Multiplicité - Les courbes de D.C. se caractérisent par la présence de deux zones d'absorption dans la région de 190 à 240 nm; l'absorption de λ_{\max} 195 à 205 nm présente une position voisine de celle observée sur les spectres U.V.; elle doit correspondre à la transition II; l'absorption de la plus faible énergie (λ_{\max} 220 à 230 nm) doit correspondre à la transition I observée sur le spectre U.V. de la triméthylamine en phase vapeur (3); cette transition ne donne pas lieu à une bande d'absorption définie sur les spectres U.V. des amines 1 - 6 en solution dans l'hexane.

2) - Intensité - Les amines examinées peuvent être rangées en deux catégories d'après l'intensité des courbes de D.C. ; pour les amines 1, 2 et 3 (catégorie a) on observe une intensité de la transition II plus forte, $|\Delta\epsilon| \geq 2,5$, que celle observée pour les amines 4, 5, 6 (catégorie b), $|\Delta\epsilon| < 1$; cette distinction semble aussi valable pour la transition I.

La classification des amines 1 - 6 en deux catégories peut être interprétée sur la base de la symétrie locale des molécules autour de l'atome d'azote ; catégorie a : amines non symétriques $NR^1R^2R^3$; catégorie b : amines symétriques $NRRR'$. En général, les amines tertiaires $NR^1R^2R^3$, pour lesquelles les groupements R^1 , R^2 et R^3 sont dépourvus de chiralité, ne possèdent pas d'activité optique par suite de l'interconversion entre les deux formes énantiomères ; le produit est un racémique par inversion (⁹). Certaines molécules du type base de Tröger (¹⁰) doivent leur activité optique à la seule présence d'une configuration rigide autour de l'atome d'azote trisubstitué. Dans le cas d'amines non symétriques, pour lesquelles un des groupement R^1 , R^2 ou R^3 possède un élément de chiralité, l'inversion conduit à deux diastéréoisomères épimères au niveau de l'azote ; si les énergies des deux épimères sont très différentes, l'azote présente une configuration préférentielle. Dans ces conditions, le centre azoté peut se caractériser par une forte contribution à l'intensité des courbes de D.C., car il peut être envisagé comme un chromophore intrinséquement dissymétrique (¹¹).

L'appartenance de la conanine 2 et de l'hétéroconanine 3 à la catégorie a peut s'expliquer par la prépondérance des formes 2a et 3a respectivement dans les équilibres conformationnels $2a \rightleftharpoons 2b$ et $3a \rightleftharpoons 3b$; la présence, dans ces deux molécules, d'une configuration préférentielle au niveau de l'azote est en accord avec des résultats récents obtenus par R. M. N. (¹²).

Les amines de la catégorie b possèdent un chromophore symétrique perturbé par un voisinage asymétrique ; on peut expliquer de ce fait la moins grande intensité des courbes de D.C. en comparaison avec les amines de la catégorie a.

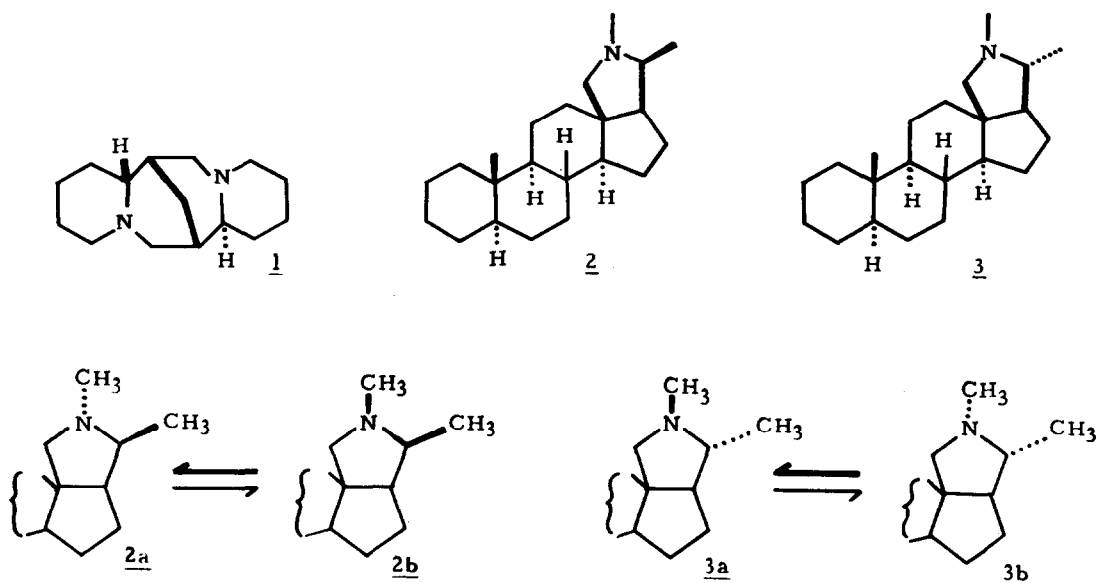
3) - Effet des solvants - Par variation du solvant (hexane \rightarrow éthanol), on observe en général (¹³) un déplacement hypsochrome des deux bandes I et II (seule la bande I reste visible dans l'éthanol) en accord avec la nature des transitions électroniques faisant intervenir le doublet libre de l'azote. Par protonation (éthanol + HCl) l'absorption dichroïque disparaît ; ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Tannenbaum et coll. (³).

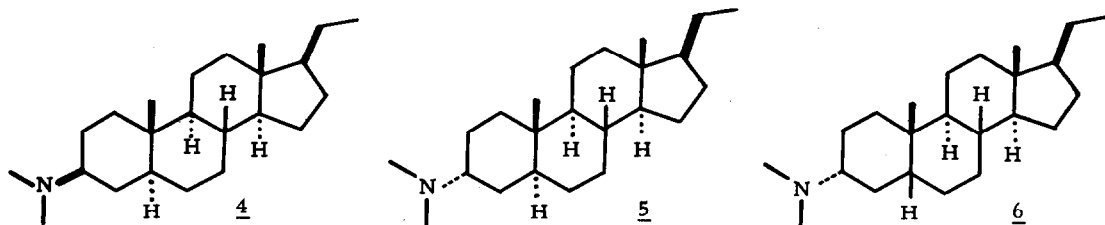
Nous comptons poursuivre l'étude dichroïque des amines tertiaires et secondaires, en particulier les amines du type $NR^1R^2R^3$ pour lesquelles les deux diastéréoisomères d'inversion présentent une faible différence d'énergie.

Dérivé	U. V. λ_{\max} (ϵ) (14)	D. C. λ_{\max} ($\Delta\epsilon$) (14)	
	hexane	hexane	EtOH 95°
<u>1</u> (15)	203 - 205 (8700)	207 (+ 2, 2) 237 (- 0, 5)	$\lambda < 232$ (+) 240 (- 0, 05)
<u>2</u> (16)	202 - 203 (3200)	196 (+ 6, 2) 225 (- 1, 2)	$\lambda < 202$ (+) 212 (- 0, 75)
<u>3</u> (17)	203 (2800)	$\lambda < 205$ (-) (*) 221 (+ 2, 3)	$\Delta\epsilon$ (+) entre 195 et 250
<u>4</u>	197 (2300)	197 (+ 0, 4) 220 (- 0, 25)	$\lambda < 196$ (+) 206 (- 0, 3)
<u>5</u>	196 (3200)	197 (+ 1, 1) 225 (- 0, 2)	197 (+ 0, 5) 221 (- 0, 2)
<u>6</u>	197 (2700)	un seul max 208 (- 0, 3)	

(*) - hétéroconanine, 3, maximum de la transition II non observé, $\lambda = 195$ nm, $\Delta\epsilon = - 2, 4$.

TABLEAU I





Nous remercions le Docteur André Cavé pour le don d'échantillons de 3 β -diméthylamino-5 α -prégnane, 4, de 3 α -diméthylamino-5 α -prégnane, 5, et de 3 α -diméthylamino-5 β -prégnane, 6. Nos remerciements vont aussi au Professeur M. -M. Janot et au Docteur R. Goutarel pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références et Notes

- (1) Alcaloïdes stéroïdiques LXXVII - R. Goutarel, C. Conreur (Mme), L. Djakouré, M. Leboeuf et A. Cavé, en cours de publication.
- (2) R. J. Thompson et A. B. F. Duncan, *J. Chem. Phys.*, 14, 573 (1946).
- (3) E. Tannenbaum, E. M. Coffin et A. J. Harrison, *ibid.*, 21, 311 (1953).
- (4) A. I. Scott, *Interpretation of U.V. spectra of natural products*, Pergamon Press, Oxford p. 8 et 17 (1964).
- (5) M. Legrand et R. Viennet, *C.R. Acad. Sci.*, 262C, 1290 (1966).
- (6) J. Parello et X. Lusinchi, *Tetrahedron*, à paraître.
- (7) J. Parello, R. Beugelmans, P. Milliet et X. Lusinchi, en cours de publication.
- (8) L. Velluz, M. Legrand et M. Grosjean, *OCD: principles, measurements and applications*, Academic Press, p. 154-163 (1965);
P. Crabbé, *ORD and CD in organic chemistry*, Holden-Day, San Francisco, p. 271-278 (1965).
- (9) E. L. Eliel, *Stereochemistry of carbon compounds*, Mc Graw-Hill, New York, p. 385 (1962).
- (10) V. Prelog et P. Wieland, *Helv. chim. Acta*, 27, 1127 (1944);
S. F. Mason, K. Schofield, R. J. Wells, J. S. Whitehurst et G. W. Vane, *Tetrahedron Letters*, p. 137 (1967).
- (11) A. Moscovitz, *Tetrahedron*, 13, 48 (1961).
- (12) J. Parello, J. P. Jeannot et D. Z. Simon, Résultats non publiés.
- (13) La 1-spartéine, 1, présente un comportement anormal par rapport aux autres bases (position de la transition I et effets des solvants) qui sera analysé ultérieurement.
- (14) Spectrographe U.V. Unicam SP 700 ; Dichrographe Roussel-Jouan D.C. 185.
- (15) 1, 1-spartéine ; échantillon commercial redistillé à 130°/0, 1 mm/Hg, $[\alpha]_D = -17^\circ$ (EtOH, 95°, c = 3,8) ; litt. $[\alpha]_D = -16^\circ$ (EtOH).
- (16) 2, conanine, F 106-107°, $[\alpha]_D = +58^\circ$ (CHCl₃), préparée à partir de la conessine selon V. Černý et F. Šorm, *Coll. czechoslov. chem. Comm.*, 24, 4015 (1959).
- (17) 3, hétéroconanine ; ce produit sera décrit dans une publication ultérieure (réf. 12).