

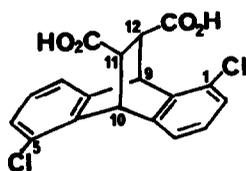
CONFIGURATION ABSOLUE DE DERIVES DISUBSTITUES DU DIHYDRO-9,10  
ETHANO-9,10 ANTHRACENE.

M.J. BRIENNE et J. JACQUES

Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France,  
11, Place Marcelin Berthelot, 75231 PARIS CEDEX 05, FRANCE.

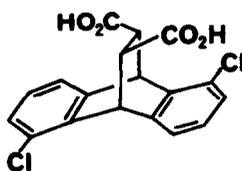
(Received in France 8 February 1973; received in UK for publication 10 February 1973)

Nous démontrons dans la présente Note que les dérivés du dihydro-9,10 éthano-9,10 anthracène que nous avons antérieurement (1) reliés chimiquement entre eux, possèdent les configurations absolues indiquées par les formules 1 à 4.



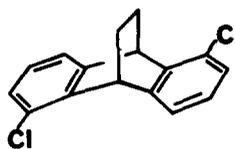
1 (-)

9R, 10R, 11S, 12S



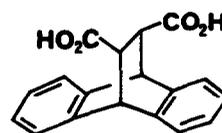
2 (-)

9R, 10R, 11R, 12R



3 (-)

9R, 10R



4 (-)

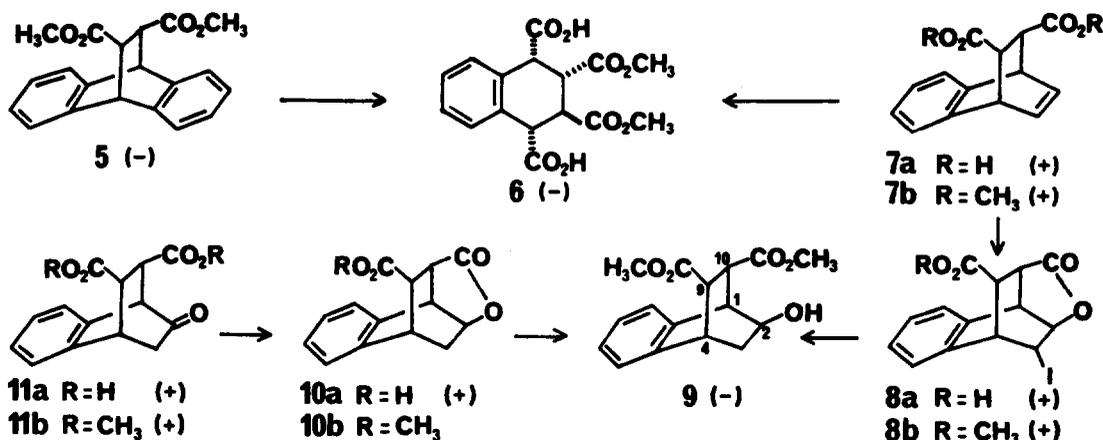
11S, 12S

HAGISHITA et KURIYAMA (2) ont récemment attribué la configuration 11S, 12S à l'acide 4 (-) en s'appuyant sur les résultats du dédoublement partiel du phénylméthylcarbinol par cet acide et par trois autres acides de configuration connue (3). Cependant la fiabilité encore insuffisamment confirmée de la méthode utilisée, aussi bien que les difficultés que soulève l'application de la règle des secteurs (4) qui relie le signe de l'effet Cotton à la configuration de ce type de molécule aromatique, nous a paru justifier la présente détermination.

Traité par le tétr oxyde de ruthénium, selon (5), le diester 5  $[\alpha]_{578}^{25} = -27,1^\circ$  (éthanol, c=2) conduit au diacide diester 6,  $[\alpha]_{578}^{25} = -2,4^\circ$ ,  $[\alpha]_{364}^{25} = -29,8^\circ$  (éthanol, c=3). Ce même acide (-),  $F_{inst} = 230^\circ$  ( $[\alpha]$ , spectres IR et RMN identiques) peut être obtenu par oxydation par le permanganate de potassium, en présence de sulfate de magnésium dans l'acétone (6), du dihydro-1,4 éthano-1,4 naphthalènedicarboxylate-9,10 de diméthyle 7b (+). L'acide racémique correspondant est préparé selon (7): son sel de déhydroabiétylamine, après trois recristallisations dans l'éthanol, fournit l'énantiomère dextro-

gyre 7a  $[\alpha]_{578}^{25} = +54,1^\circ$  (éthanol,  $c=1,8$ ) auquel correspond l'ester 7b,  $F = 100^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} = +47,7^\circ$  (dioxanne,  $c=1$ ).

La configuration absolue de l'acide 7a (+) est déterminée par la séquence suivante : traité par une solution aqueuse d'iode et d'iodure de potassium en présence de carbonate de sodium, il est transformé en iodolactone acide 8a  $[\alpha]_{578}^{25} = +57,4^\circ$  (éthanol,  $c=1$ ) qui est estérifié par le diazométhane en 8b,  $[\alpha]_{578}^{25} = +55,3^\circ$  (acétone,  $c=1$ ),  $F = 176^\circ$ . La désiodation de 8b par le tributylétain (8) suivie (sans isoler l'ester lactonique intermédiaire 10b) de saponification et traitement par le diazométhane fournit l'hydroxy-diester 9,  $F = 137^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} = -41,2^\circ$  (éthanol,  $c=1,4$ ).



De la méthode d'HOREAU (9) appliquée à cet alcool (acide  $\alpha$ -phénylbutyrique résiduel lévogyre; rendement optique 17 %) on déduit que 9 (-) a la configuration absolue 1R, 2S, 4S, 9S, 10S indiquée sur ce schéma.

Une confirmation supplémentaire est apportée par l'obtention de ce même hydroxyester 9 (-) à partir du céto-diester 11a (+) de configuration absolue connue (10). L'acide racémique préparé selon (10) est dédoublé par l'intermédiaire de son sel de cinchonidine. Après 2 recristallisations dans l'éthanol aqueux et décomposition, on obtient l'acide 11a,  $[\alpha]_{578}^{25} = -247,5^\circ$  (éthanol,  $c=1$ ) auquel correspond l'ester méthylique  $[\alpha]_{578}^{25} = -212,3^\circ$  (méthanol,  $c=0,6$ ).

La réduction de l'acide 11a (+) par le borohydrure de potassium dans l'eau conduit après acidification à une lactone acide 10a,  $F = 211^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} = +154,7^\circ$  (éthanol,  $c=1$ ). Après saponification, acidification ménagée et estérification par le diazométhane, on aboutit à l'hydroxy-diester 9 (-).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1) M.J. BRIENNE et J. JACQUES. C.R. Acad. Sci., 1971, 272, 1889 et Bull. Soc. Chim. 1973, p. 190.
- 2) S. HAGISHITA et K. KURIYAMA, Tetrahedron, 1972, 28, 1435.
- 3) Seuls les acides bicyclo [2.2.2.] octane dicarboxylique-2,3 trans et bromo-6 oxo-2 dihydro-1,4 éthano-1,4 naphthalènedicarboxylique-9,10 trans sont vraiment comparables à l'acide 4; la pureté optique du carbinol récupéré est par ailleurs très faible.
- 4) G. SNATZKE et P.C. HO, Tetrahedron, 1971, 27, 3645.
- 5) D.M. PIATAK, G. HERBST, J. WICHA et E. CASPI, J. org. Chem., 1969, 34, 116.
- 6) R. GAY et A. HOREAU, Tetrahedron, 1959, 7, 90.
- 7) K. TAKEDA, K. KITAHONOKI, M. SUGIURA et Y. TAKANO, Chem. Ber., 1962, 95, 2344.
- 8) H.O. HOUSE, S.G. BOOTS et V.K. JONES, J. org. Chem., 1965, 30, 2519.
- 9) La validité de la méthode d'HOREAU pour des structures très voisines a été vérifiée par D. VARECH et J. JACQUES, Tetrahedron, 1972, 28, 5671.
- 10) K. TAKEDA, S. HAGISHITA, M. SUGIURA, K. KITAHONOKI, I. BAN, S. MIYAZAKI et K. KURIYAMA, Tetrahedron, 1970, 26, 1435.