

ACTION DU TETROXYDE D'OSMIUM SUR LE DIBENZO[a,e]FLUORANTHENE, CANCEROGENE PUISSANT.

Trans-hydroxylation

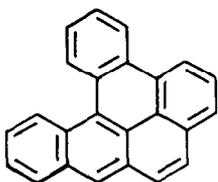
Mme O.Périn-Roussel, F.Périn et P.Jacquignon[®]

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S.91190 Gif sur Yvette(France)

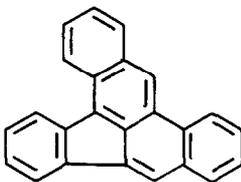
(Received in France 18 February 1974; received in UK for publication 22 February 1974)

Le dibenzo[a,l]pyrène (I) et le dibenzo[a,e]fluoranthène (II) ont été longtemps confondus à la suite d'une ambiguïté lors de la synthèse de (I)¹. Chacun de ces hydrocarbures étant maintenant préparé sans équivoque^{2,3}, l'expérimentation sur l'animal a montré que (II) est doté d'un fort pouvoir cancérigène^{4,5}, aussi élevé que celui de (I)⁶, alors que contrairement à ce dernier il ne comporte pas de région K libre.

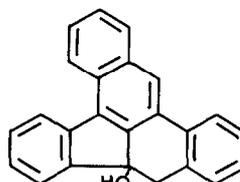
Sachant par ailleurs que l'acide osmique attaque préférentiellement, en série aromatique, les doubles liaisons partiellement localisées, donc en premier lieu les régions K, il était intéressant tant du point de vue théorique que chimique de soumettre (II) à son action et d'isoler ainsi un éventuel dihydrodiol, métabolite possible de cet hydrocarbure.



(I)



(II)



(III)

En appliquant à (II) la méthode de Cook et Schoental⁷ nous avons obtenu avec un rendement moyen et après un temps de contact prolongé (30 à 40 jours) une substance dont les caractéristiques physicochimiques (analyse centésimale; masse: M/e=336; spectres R.M.N. et I.R.) conduisent aux conclusions suivantes:

1-Il s'agit effectivement d'un dihydrodiol (F=225°, aiguilles incolores par cristallisation dans le benzène)

2-Les deux groupes hydroxyle sont situés sur les carbones 5 et 5a (c'est à dire sur la région K potentielle de l'enchaînement benzanthracénique).

3- Contrairement aux cas décrits jusqu'à présent il s'agirait d'un trans dihydrodiol(III). Outre la lenteur de l'attaque de (II) par le tétroxyde d'osmium deux arguments viennent à l'appui de cette assertion:

primo, l'ouverture du diol obtenu n'a pas lieu en présence de periodate de sodium, agent spécifique de coupure oxydative des cis dihydrodiol, alors qu'elle s'effectue très aisément par le tétracétate de plomb.

secundo, alors que les liaisons hydrogène des cis dihydrodiols s'observent aisément en spectrométrie I.R., dans le cas de (III), le déplacement des bandes caractéristiques des groupements OH entre l'état solide (KBr: 3280 et 3370^{cm-1}) et l'état dissous (S₂C: 3550 et 3580^{cm-1}) suggère au contraire l'éloignement des hydroxyles, donc une structure trans.

Il est intéressant de noter qu'une telle conformation, vraisemblablement imposée ici par les tensions, n'a été constatée avec d'autres hydrocarbures aromatiques qu'au cours de dégradations biochimiques^B.

Remerciements: nous remercions l'INSERM (Pr C. BURG) pour une subvention accordée à l'un de nous (P. J.): C.R.A.T. n° 73 44 12 AU.

Références:

- 1- E. Clar et D. Stewart, Ber. 63, 112 (1930) - J. Chem. Soc. 687 (1951)
- 2- O. Périn-Roussel, N. P. Buu-Hof et P. Jacquignon, Chem. Comm. 718 (1968)
- 3- D. Lavit-Lamy et N. P. Buu-Hof, Bull. Soc. Chim. France, 2619 (1966)
- 4- J. W. Cook et E. L. Kennaway, Amer. J. Cancer, 33, 63 (1938)
- 5- F. Zajdela et coll., à paraître.
- 6- A. Lacassegne, N. P. Buu-Hof, F. Zajdela et F. A. Vingiello, Naturwissenschaften 55, 43 (1968)
- 7- J. W. Cook et R. Schoental, J. Chem. Soc. 170 (1948)
- 8- J. W. Daly, D. M. Jerina et B. Witkop, Experientia 28, 1129 (1972)