

DOUBLE PARTICIPATION DE GROUPE CARBONYLES DANS UNE CHAÎNE PEPTIDIQUE

Marc JULIA*, Hélène MESTDAGH, Ange-François PANCAZI et Jean-Yves LALLEMAND

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, associé au CNRS n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 1 June 1976; received in UK for publication 9 August 1976)

Une chaîne peptidique présente à intervalles réguliers des groupements N-C=O qui peuvent "participer" aux réactions des centres déficients en électrons (1).

Prenant comme référence la réaction de l'acétate de trans bromo-2 cyclohexanol avec l'ion argent, qui met en cause l'ion acétoxonium 1 (2), nous avons examiné ce qui se passerait en traitant dans les mêmes conditions le N-benzoyl glycinate de trans iodo-2 cyclopentanol 4, où un deuxième groupe carbonyle est prêt à participer, lui aussi. Les dérivés cyclopentaniques ont été choisis, de préférence aux cyclohexaniques, en particulier parce que la rigidité plus grande pouvait assurer une meilleure participation. Nous avons préparé l'acétate de trans iodo-2 cyclopentanol 2 (3) et vérifié que, traité par le fluoborate d'argent, il conduit au sel 3a, F = 49-51°. Ce sel a été identifié par comparaison (RMN ¹H et ¹³C) avec le sel 3b, décrit par Paulsen et Behre (4).

L'iodoester 4 est préparé (55%, F = 61°) par addition lente à 0°, à l'abri de la lumière, d'iode (0,8 éq.) à une suspension de N-benzoylglycinate d'argent (1 éq.) dans du THF contenant du cyclopentène (1 éq.). Traité par le fluoborate d'argent (1 éq.) à température ambiante dans le chlorure de méthylène, il conduit, après séparation de l'iodure d'argent, concentration et précipitation par l'éther, à un sel cristallisé (I), très hygroscopique, F = 114-116° (déc.) (95%). La réaction de 4 avec le perchlorate d'argent dans le nitrométhane donne un sel (II) analogue, F = 95-100° (déc.) (cristallisé dans le chloroforme-éther).

Les spectres RMN (¹H et ¹³C) de ces deux sels sont identiques, ce qui montre qu'ils dérivent du même cation, pour lequel les formules 5, 6, 7 et 8 pouvaient être envisagées. Ces spectres ont été comparés à ceux des échantillons authentiques des composés 3a, 9a, 9b(5), 10, 11(6), 12(7).

- Les formules 7 et 8 sont éliminées par le spectre de RMN ¹³C, qui est celui d'un produit symétrique. Le spectre de 9b a montré la sensibilité de la RMN ¹³C à une asymétrie même légère.

De plus les spectres IR de (I) et (II) (8) ne comportent pas de bande carbonyle d'ester. Ils présentent une bande à 1630 cm⁻¹, qui peut être attribuée soit à un carbonyle d'amide (voir 4 et 9a), soit à une liaison C=N comme celles de 10 et de 11.

- Le déplacement chimique, en RMN ^{13}C du carbone C_6 (159,9 ppm) dans (I) ou (II) est inférieur à celui du carbone C_6 de l'ion acétoxonium 3a (190,6 ppm). Dans la structure 5, il serait supérieur.

- Les signaux dus au noyau benzénique, en RMN ^1H et en RMN ^{13}C , sont analogues à ceux de l'azlactone protonée 11 (6) et très différents de ceux de 4 ou de 9, ce qui est en accord avec une participation du groupement amide.

- Enfin, le couplage des protons sur C_7 avec le proton sur l'azote est de 3Hz dans (I) et (II), alors qu'il est de 6Hz dans les produits 4, 9a, 9b, etc..., qui comportent la chaîne ouverte de la structure 5.

Ces données permettent donc d'attribuer respectivement aux sels (I) et (II) les structures 6a et 6b.

Il peut exister deux diastéréoisomères pour la structure 6, l'oxygène du cycle inférieur pouvant être endo ou exo par rapport au cyclopentane. Pour les deux sels 6a et 6b, les spectres semblent indiquer la présence d'un seul isomère ou encore l'existence d'un équilibre rapide entre les deux isomères par l'intermédiaire de 5, dont la proportion ne serait pas supérieure à 20% (9).

Les propriétés des sels 6a et 6b, en particulier leurs réactions avec les nucléophiles, seront décrites prochainement.

REFERENCES

- 1 - C. Capon, Quart. Rev., 45 (1964)
- 2 - C.B. Anderson, E.C. Friedrich et S. Winstein, Tetrahedron Letters, 2037 (1963). On a récemment employé de tels ions acétoxonium pour la synthèse de glycosides (10).
- 3 - L. Birckenbach, J. Goubeau et E. Berninger, Chem. Ber., 65, 133 (1932)
- 4 - H. Paulsen et H. Behre, Chem. Ber., 104, 1264 (1971)
- 5 - Le monoester 9a a été obtenu par action de l'azlactone 10 sur le cyclopentane-1,2 cis. L'acétylation fournit le diester 9b.
- 6 - G.V. Boyd, Chem. Comm., 1410 (1968)
- 7 - L'orthoester 12 a été préparé par action de l'orthoacétate de méthyle sur le cyclopentane-1,2 cis. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C montrent qu'on a le mélange des deux diastéréoisomères, en quantités égales.
- 8 - Le spectre IR de (I) n'a pu être réalisé que sur des solutions (dans l'acétonitrile) contenant une petite quantité du produit d'hydrolyse 9a du sel : après détermination de cette concentration par RMN, on a effectué l'enregistrement différentiel du spectre IR par rapport à une solution de 9a de même concentration. Dans le cas du sel (II), un peu moins hygroscopique que (I), le spectre IR a pu être fait normalement, en solution dans l'acétonitrile.
- 9 - On peut se baser sur le déplacement chimique du carbone C_6 dans les sels (I) et (II) en RMN ^{13}C (159,9 ppm). Pour le composé 12, il est de 122,7 ppm. Compte tenu de la tension apportée par le second cycle à 5 éléments, on peut l'évaluer à 150 ppm au moins pour la structure 6 pure, alors que dans la structure 5 pure il serait supérieur à 190 ppm.
- 10 - S. Hanessian et J. Banoub, Tetrahedron Letters, 657 et 666 (1976) et références citées.



