

STRUCTURE ET CONFORMATION DU DIHYDRO-10,15 TRIBROMO-1,6,11
HEXAMETHOXY-2,3,7,8,12,13 -5H-TRIBENZO [a,d,g] CYCLONONE

Georges COMBAUT*, Jean-Marie CHANTRAINE, Jean TESTE
Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles Marines,
Centre Universitaire, Perpignan, France.

Jacques SOULIER,
Laboratoire de Chimie Organique, Centre Universitaire,
Perpignan, France .

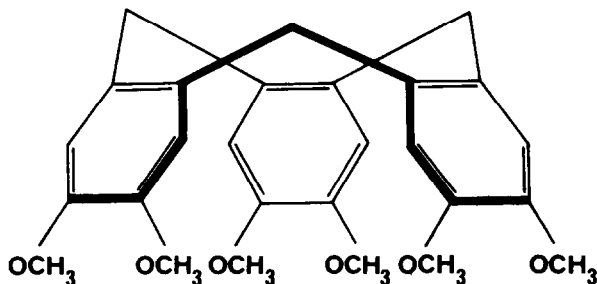
Karl-W. GLOMBITZA
Institut für pharmazeutische Biologie der Universität,
Bonn, B. R. Deutschland.

(Received in France 9 February 1978; received in UK for publication 20 March 1978)

Lors de l'étude des phénols bromés d'une algue rouge Halopytis pinastroides (anciennement H. incurvus), nous avons isolé et identifié (1) un composé bromé dérivé du tribenzocyclonène, le dihydro-10,15 tribromo-1,6,11 hexaméthoxy-2,3,7,8,12,13 -5H-tribenzo [a,d,g] cyclonène pour lequel nous avons proposé le nom de cyclotribromovératrylène ("CTBV").

Nous étudions ici la structure et la conformation de cette molécule nouvelle par spectrométrie de masse et par R.M.N.

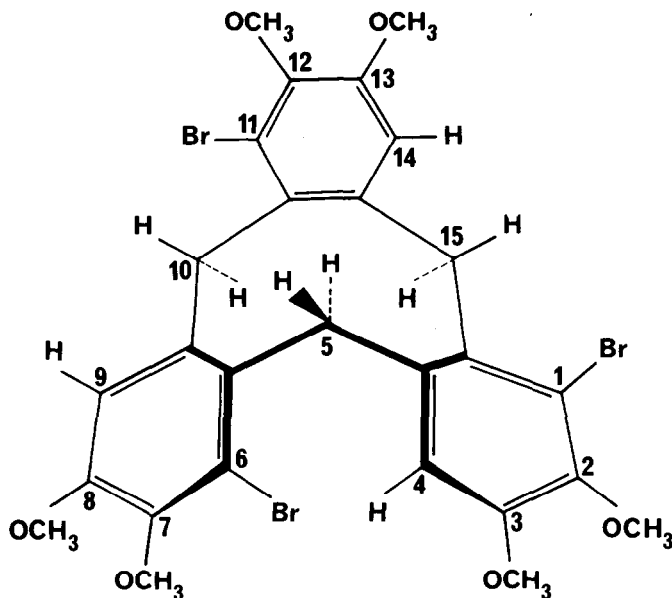
Le cyclotrivératrylène ("CTV") présente en R.M.N. pour les deux protons des méthylènes un système AB qui résulte de l'adoption d'une conformation rigide en couronne (2).



C.T.V. (conformation couronne)

Par réduction du "CTBV", nous obtenons des aiguilles incolores F 232° (éther), UV(hexane, λ_{\max} nm (log ϵ) 232(4.52), 290 (3.98) ; ¹H R.M.N. (CDCl₃) δ 6.82 (s., 2H), 4.74 (d J = 14 Hz, 1 H), 3.52 (d J = 14 Hz, 1 H), 3.82 (s., δ H) - Ces caractéristiques sont identiques à celles décrites pour le "C.T.V" (2,3). En particulier nous observons un système AB à δ 4.74 et 3.52 ppm

$J = 14$ Hz alors que pour le "CTBV" lui-même les protons des méthylènes sont équivalents et apparaissent sous forme d'un singulet à δ 4,13 ppm, ce qui représente exactement la moyenne des valeurs observées pour le "CTV". Cela caractérise une conformation flexible en équilibre à la température ambiante avec deux autres conformations en selle (2).



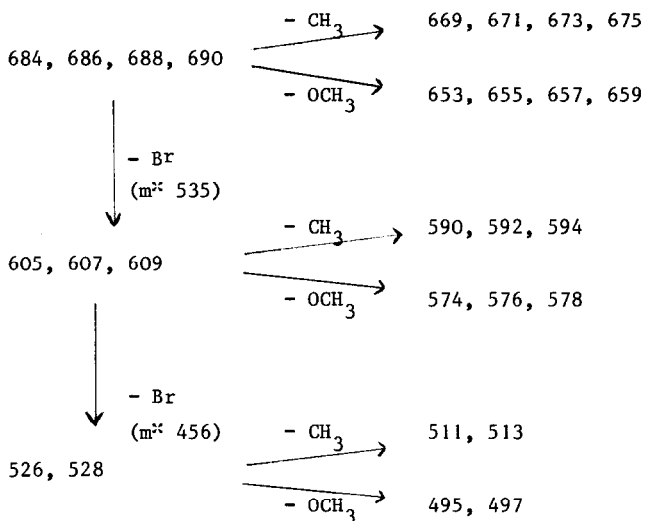
CTBV (conformation en selle)

On sait d'une manière générale que la conformation couronne est la plus stable (2). Cependant lorsque cette conformation implique de fortes interactions entre les substituants en 4 et 6, 9 et 11, 14 et 1, le système prend une conformation flexible en selle (3). C'est ce que nous observons, la taille relativement grande des atomes de brome oriente la cyclisation de l'alcool benzylique vers une conformation flexible en selle, résultant des positions des atomes de brome en 1,6 et 11.

Le "CTBV" se présente sous forme d'aiguilles incolores F 222° (CHCl₃-EtOH). UV(CHCl₃, λ_{\max} nm (log ϵ) 246 (3.95), 291 (3.62) ; ¹H R.M.N. (CDCl₃) 6.91 (s., 1 H), 4.13 (s., 2H), 3.83 (s., 6 H).

Le spectre de masse donne un ion moléculaire à m/e 684, 686, 688, 690 (3 Br) et confirme ainsi qu'il s'agit d'un trimère cyclique.

Les ions à m/e 229, 231 (1 Br) et 455, 457, 459 (2 Br) se forment par fragmentation de la molécule avec formation des ions à 1/3 M+1 et 2/3 M-1 respectivement. Les autres principales fragmentations sont les suivantes :



Cette étude confirme que le "CTBV" a la structure d'un trimère benzylique cyclique et précise qu'il existe sous une conformation en selle. Il s'agit là du deuxième exemple de contrôle conformationnel par substitution sur le noyau aromatique dans le système cyclotribenzylène.

Le premier était le dihydro-10,15 trihydroxy-1,6,11 triméthoxy-2, 7,12 triméthyl-4,9, 14 [a,d,g] cyclononène obtenu par Manville et Troughton lors de l'étude de lignine d'arbres canadiens (4).

Bibliographie

- 1 G. COMBAUT, J.M. CHANTRAINE, J. TESTE et K.W. GLOMBITZA, Phytochemistry, à paraître.
- 2 R. C. COOKSON, B. HALTON et I.D.R. STEVENS, J. chem. Soc., 1968 (B), 767.
- 3 A. S. LINDSEY, J. Chem. Soc., 1965, 1685.
- 4 J. F. MANVILLE et G. E. TROUGHTON, J. Org. Chem., 1973, 38, 4278.