

CONFORMATION DU CYCLE A DE CÉTONES TRITERPÉNIQUES

ETUDE DE MOMENTS DIPOLAIRES

Jenn-Marie Lehn, Jacques Levisalles et Guy Ourisson,

Institut de Chimie, 2 rue Goethe, Strasbourg

(Received 3 October 1961)

NOUS avons mesuré les moments dipolaires¹ des dérivés triterpéniques suivants:

lupane (I): $\mu = 0 + 0,02 \text{ D}^2$

lupanone (II): $\mu = 2,99 + 0,03 \text{ D}^3$

nitrile de l'acide lupane carboxylique (III): $\mu = 3,77 + 0,03 \text{ D}^4$

nitrile de l'acide lupanone carboxylique (IV): $\mu = 3,93 + 0,03 \text{ D}^5$

Les deux dipôles présents dans le céto-nitrile sont éloignés d'environ 10 Å et ne peuvent avoir aucune action appréciable l'un sur l'autre. La conformation du cycle A dans les composés (II) et (IV) est par conséquent certainement identique. Il est donc possible de calculer le moment théorique du céto-nitrile (IV) par composition vectorielle des moments de groupes, pour une conformation donnée postulée, du cycle A, qui est le seul à

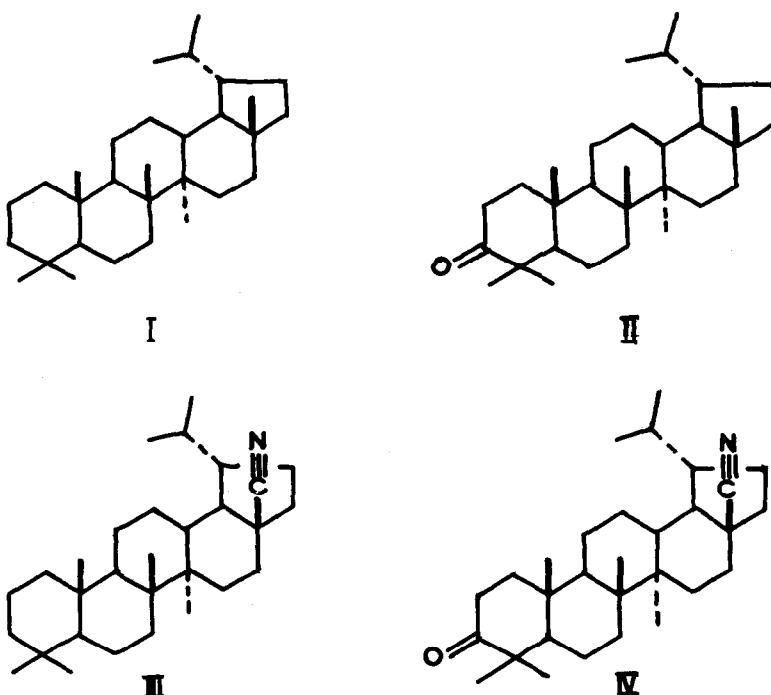
¹ Moments mesurés dans le benzène à 25°C, avec un Dipolmeter DM01 WTM; les mesures d'indice ont été faites avec un interféromètre de Raleigh.

² O. Heger, M. Montavon, R. Nowak et L. Ruzicka, Helv.Chim.Acta 30, 1869 (1947).

³ I.M. Heilbron, T. Kennedy et F.S. Spring, J.Chem.Soc. 329 (1938).

⁴ $\mu = 270^\circ 5 - 271^\circ 5$; $[\alpha]_D = - 8,2^\circ$ (CHCl_3).

⁵ $\mu = 244^\circ - 245^\circ$; $[\alpha]_D = + 18^\circ$ (CHCl_3).



présenter une mobilité conformationnelle.⁶

Les données géométriques nécessaires pour cette composition ont été mesurées sur des modèles moléculaires de Dreiding, auxquels nous avons dans tous les cas imposé une déformation du cycle B: les deux groupes méthyles axiaux en C-8 et C-10 ont été maintenus à 8,5 cm (soit 3,4 Å, leur distance de contact de Braude⁷).

La conformation classique chaise du cycle A, C, doit en outre être déformée pour maintenir à 3,4 Å les groupes méthyles axiaux en C-4 et en

⁶ H.R. Nace et R.B. Turner J.Amer.Chem.Soc. 75, 4063 (1953).

⁷ E.A. Braude et F. Sondheimer, J.Chem.Soc. 3754 (1955).

C-10. Dans cette forme, l'angle des dipôles CN et CO est de 135° ,⁸ et le moment dipolaire calculé résultant est 2,75 D.

Sur les modèles, cette conformation est d'ailleurs peu stable, et tend à passer spontanément dans l'une des conformations bateau.

La conformation bateau du cycle A, est ici très peu probable: elle conduirait à rendre maximum plusieurs interactions entre atomes non-liés. En particulier, les groupes méthyles en C-4 éclipseraient le groupe méthylene en C-6 et l'hydrogène 5α. Une conformation plus vraisemblable en dérive, sans tension angulaire appréciable, par rotation vers une forme croisée, de façon à décaler d'environ 25° les liaisons de C-4 et de C-5; les groupes méthyles β en C-4 et en C-10 restent ainsi à $3,4 \AA$ l'un de l'autre. Cette forme "bateau déformé", D, conduit à un angle de 51° entre les dipôles CN et CO, et à un moment calculé de 6,1 D.

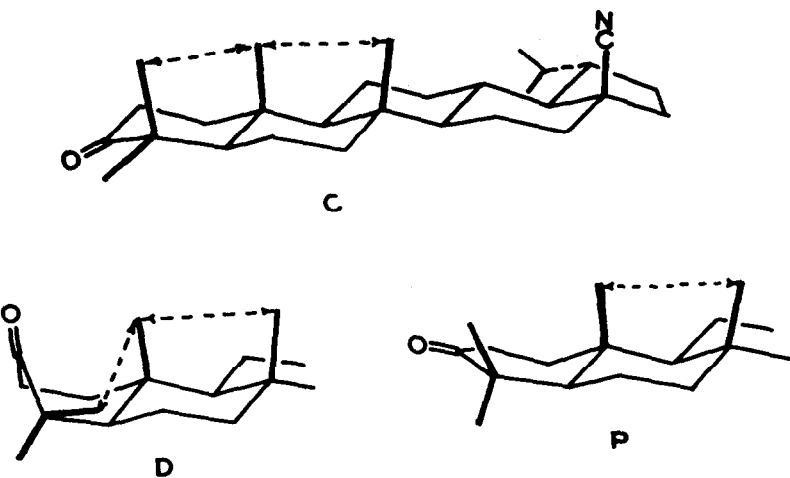
Enfin, nous avons également considéré la conformation intermédiaire "plane" P, du cycle A, proposée par Allinger et DaRooge dans la note précédente.⁹ Cette conformation, où le carbonyle est coplanaire avec C₁, C₂, C₃, C₄ et C₅, conduit ici à un angle de 97° entre les dipôles composants, et à un moment calculé de 4,5 D.

Il est évidemment possible de faire intervenir pour le cycle A une conformation unique, déduite a posteriori du moment observé. On trouve alors que les dipôles CN et CO devraient être dirigés à 111° l'un de l'autre. Cet angle pourrait être réalisé de deux façons:

- soit à partir de la forme chaise C, en diminuant arbitrairement les déformations imposées, par exemple en rapprochant les méthyles axiaux dans le cycle B; cette hypothèse nous semble

⁸. Angles évalués à $\pm 1-2^\circ$ donnant des erreurs de 0,1 à 0,2 D sur les moments calculés.

⁹ N.L. Allinger et M.A. DaRooge: communication précédente.



Moments du Ceto-nitrile (III)

μ exp.	μ calc.		
	C	D	P
$3,93 \pm 0,03$ D	$2,75 \pm 0,2$ D	$6,1 \pm 0,2$ D	$4,5 \pm 0,2$ D

physiquement peu vraisemblable.¹⁰

- soit à partir de la forme "plane" P, en abaissant de 13° environ le carbone vers la face α . On aurait alors une forme chaise très déformée.

Bien que pour l'instant, nous ne puissions exclure objectivement l'hypothèse d'une fixité conformationnelle, nous interprétons nos résultats en postulant un équilibre entre formes chaise C, et bateau déformé D contenant environ 70% de forme C et 30% de forme D.

Dans le cadre de cette hypothèse, les résultats d'Allinger et DaRooge⁹ nous semblent aussi bien compatibles avec l'existence du cycle A sous forme

¹⁰ Cf. les analyses roentgenographiques de composés 1,3-diméthylés, citées dans: R. Hanna, J. Levisalles et G. Ourisson, Bull.Soc.Chim. 1938 (1960).

chaise déformée C quasi-exclusive.¹¹

Nous avons précédemment¹⁰ postulé, pour expliquer leur dispersion rotatoire, que les β -céto stéroïdes 4,4-diméthylés existaient sous forme chaise prépondérante, tandis que les β -céto triterpènes, $\beta\beta$ -méthylés, existaient surtout sous forme bateau (nous dirions maintenant plutôt; on grande partie...). Les mêmes données ont conduit Holker et Whalley¹² à des conclusions diamétralement opposées. Ces deux hypothèses, et celle d'une forme unique intermédiaire, sont évidemment contradictoires. On peut espérer que les travaux actuellement en cours dans plusieurs laboratoires, dont le notre, permettront un choix définitif et convaincant.

Nous remercions MM. Allinger et Whalley de nous avoir communiqué à l'avance le texte de leurs publications.

¹¹ L'angle de 124° entre les deux dipôles C=O de la 4,4-diméthyl androstane-3,17-dione sous forme chaise non déformé est amené à 129° si l'on impose une distance de 3,4 Å entre les méthyles angulaires en C-4 et en C-10 (μ calc. 2,5 D). L'angle de 125°, qui est nécessaire pour retrouver numériquement les résultats d'Allinger et DaRooge (μ exp. 2,28 D), est alors facile à obtenir par une petite déformation supplémentaire d'environ 6°; la conformation obtenue reste une chaise déformée.

¹² J.S.E. Holker et W.B. Whalley, sous presse.