

REMARQUES SUR LA NOMENCLATURE DES TRITERPÈNES

SIMONNE ALLARD et GUY OURISSON

Tables de Constantes, Commission affiliée de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée*,
18, rue Pierre Curie, Paris 5e et Institut de Chimie, 2, rue Goethe, Strasbourg

(Received 10 July 1957)

Résumé—On expose, pour faciliter leur discussion, certaines des règles de Nomenclature adoptées pour une Table de Pouvoir Rotatoire des Triterpènes, en préparation. Le nombre des squelettes fondamentaux a été réduit, et des préfixes nouveaux ont été introduits pour nommer des squelettes transposés.

Summary—The new, and drastically altered rules of nomenclature adopted for the preparation of a Table of Optical Rotations of Triterpenes are described in order to provide a larger basis for their discussion. The number of basic names has been reduced: only Lanostane, Ambrane, Onocerane, Oleanane, Ursane, Gammacerane and Lupane are used, each with precise stereochemical implications; such names as Tirucallane, Friedelane, etc. are considered as representing *modified* structures, and are not used. New prefixes are used to name these modifications of basic skeletons (in particular: *neo-* for the novic acid type of transposed skeletons, *friedo-* for the friedeline type of structure). The new rules should make it possible to name, without introducing new basic structures, many biogenetically possible but yet unknown Triterpenes.

LA PRÉPARATION d'une Table de Pouvoir Rotatoire des Triterpènes, dans le cadre des Tables de Constantes de l'Union Internationale de Chimie, a nécessité la dénomination systématique d'un grand nombre de corps. En l'absence de règles de Nomenclature adoptées par les instances internationales, il a été le plus souvent possible d'utiliser des propositions partielles, faites antérieurement par divers auteurs, et d'adapter les règles de Nomenclature des Stéroïdes.^{1,2}

Toutefois, comme cela avait été le cas pour la Table de Pouvoir Rotatoire consacrée aux Stéroïdes,² des difficultés se sont présentées pour nommer certains groupes de Triterpènes et la Rédaction a dû préciser certaines règles ou en introduire de nouvelles. Dans quelques cas, la nécessité d'utiliser des règles aussi générales que possible, et de nommer *tous* les corps mentionnés, a conduit à modifier des conventions antérieures pourtant fort utiles, mais difficilement généralisables. Ces diverses innovations ont fait l'objet de consultations personnelles avec quelques Spécialistes, et nous avons pu dans une large mesure tenir compte de leurs suggestions et de leurs critiques. Si un accord complet n'a pas été obtenu sur tous les points, il a été généralement reconnu que les règles établies pour les Tables de Constantes pouvaient servir de point de départ à une Nomenclature définitive. Nous exposerons ici une partie des règles adoptées dans les Tables de Pouvoir rotatoire des Triterpènes, celles relatives aux squelettes fondamentaux et à leurs modifications. Nous espérons que cette note

* Les propositions faites ici engagent uniquement la responsabilité personnelle des Auteurs, et ne doivent pas être considérées comme bénéficiant de l'appui de l'U.I.C.P.A.

¹ A. Petit *Bull. Soc. Chim. Fr.* 16, D545 (1949); *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18, numéro Mars-Avril (propositions de la Fondation Ciba) (1951); *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry* Vol. 14, Supplément, p. 1347s-1367s Amsterdam (1954).

² J. P. Mathieu et A. Petit *Pouvoir Rotatoire Naturel* Vol. 1. Stéroïdes, p. 1f-9f et 1a-9a. Masson, Paris (1956).

permettra la discussion et facilitera le travail de la Commission de Nomenclature de l'U.I.C.P.A.

NOMS FONDAMENTAUX

Quelques structures fondamentales ont été choisies comme support de nomenclature, et sont traitées comme des hydrocarbures saturés.* La stéréochimie complète de ces structures fondamentales est définie comme il est indiqué plus loin, et est considérée comme impliquée dans la nomenclature, à l'exception des modifications effectivement explicitées avant le nom du squelette. Les structures fondamentales choisies sont les suivantes:

Groupe du Lanostane et groupes apparentés

Un seul squelette de base est utilisé: le *lanostane*, synonyme de 4,4,14 α -triméthyl-(5 α)cholestane dont la numérotation est conservée jusqu'en 27:

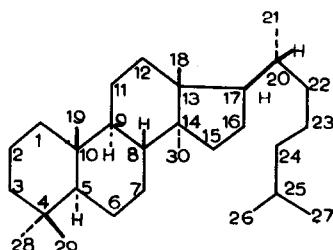


FIG. 1.

(Dans tous les Triterpènes, ce sont les méthyles α qui, dans les groupes *gem*-diméthyles, portent les numéros les moins élevés.)

Les dérivés des *groupes apparentés* au Lanostane portent des noms en "lanostane" complétés selon les modifications structurales:

(13 α , 14 β , 17 β H)lanostane pour le groupe de l'Euphol

(13 α , 14 β , 17 β H, 20 α H)lanostane pour le groupe du Tirucallol

8 β -méthyl-18-nor-lanostane pour les groupes de l'*iso*-Euphol et du Dammarane.

Exemples

Lanostérol 3 β -hydroxy lanosta-8,24-diène.

Euphol 3 β -hydroxy (13 α , 14 β , 17 β H)lanosta-8,24-diène.

iso-Tirucallénol 3 β -hydroxy 8 β -méthyl-18-nor-(20 α H)lanosta-13(17)-ène.

La *dégénération* de la chaîne en C₁₇ est indiquée par *nor*- éventuellement précédé d'un préfixe multiplicateur.

Exemple

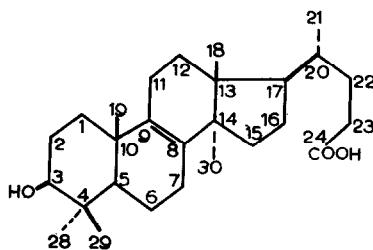


FIG. 2. 3 β -hydroxy trinor-lanosta-8-ène 24-oïque

* Les noms fondamentaux ne désignent ainsi pas nécessairement des hydrocarbures saturés effectivement obtenus, mais sont *uniquement* un support de nomenclature.

Autres groupes

Les squelettes de base sont:

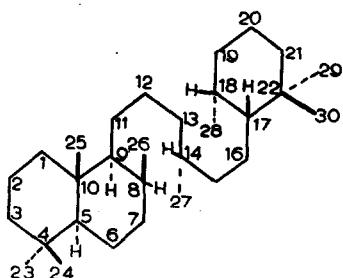


FIG. 3. Ambrane

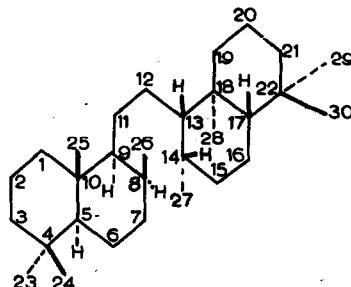


FIG. 4. Onocérame

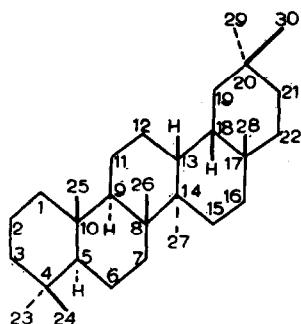


FIG. 5. Oléanane

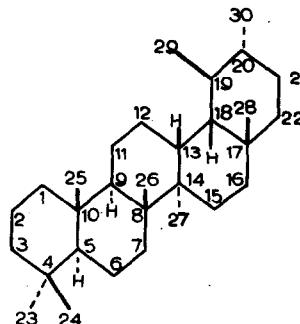


FIG. 6. Ursane

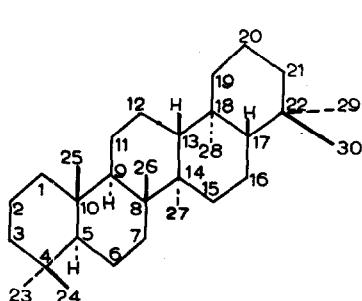


FIG. 7. Gammacérane

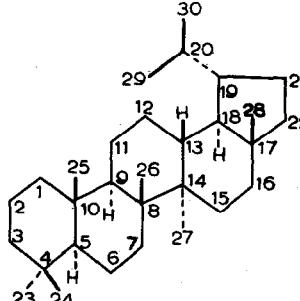


FIG. 8. Lupane

Exemples

- Ambréine 8α -hydroxy ambra-13,18(28)-diène
- α -Onocérine $3\beta,21\alpha$ -dihydroxy onocéra-8(26),14(27)-diène
- β -Amyrine 3β -hydroxy oléana-12-ène
- α -Amyrine 3β -hydroxy ursa-12-ène
- Taraxastérol 3β -hydroxy ($18\alpha, 19\beta H$)ursa-20(30)-ène
- Lupéol 3β -hydroxy lupa-20(30)-ène

MODIFICATIONS DE SQUELETTE

Des modifications des squelettes fondamentaux peuvent se rencontrer dans tous les groupes de Triterpènes. Elles sont commodément désignées par des préfixes accompagnant le nom fondamental.

Modifications du nombre de groupes méthyles

Le remplacement d'un groupe méthyle par un atome d'hydrogène est indiqué par le préfixe *nor-* précédé du numéro du (CH_3) ainsi supprimé. La configuration au centre asymétrique correspondant est conservée, sauf indication spéciale dans la configuration du squelette.

Modifications aux dimensions des cycles

La contraction d'un cycle avec élimination d'un atome de carbone est désignée par *nor-* précédé de la lettre caractéristique du cycle modifié et, entre parenthèses, du numéro de l'atome de carbone considéré comme éliminé. Cet atome est en principe celui dont le numéro est le plus élevé, à l'exception des atomes communs à deux cycles; si ce choix conduit à la perte de substituants en fait conservés dans le squelette modifié, on choisit comme atome disparu celui qui porte le numéro le plus faible.

Exemples

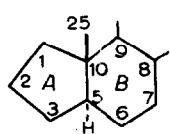


FIG. 9. 23,24-dinor-
A(4)-nor-

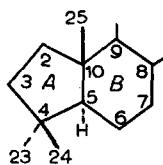


FIG. 10. A(1)-nor-

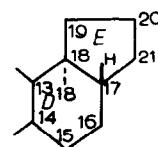


FIG. 11. 29,30-dinor-
E(22)-nor-(série de
l'Onocérané)

Modifications de squelette par transpositions

Deux types principaux de produits transposés sont décrits, soit comme produits naturels, soit comme dérivés d'élaboration des différents squelettes: les produits du type Acide novique (série *neo*), et les produits du type Friedeline (série *friedo*).

Série neo. Une série de transpositions conduit successivement, par contraction du cycle A puis migration des méthyles angulaires situés en 10 (jonction A/B), 8 (jonction B/C) et 14 (jonction C/D), aux squelettes partiels dont les modifications correspondantes sont désignées par *A-neo-*, *A:B-neo-*, *A:C-neo-* (pas d'exemple décrit jusqu'ici) et *A:D-neo-*, suivi du nom fondamental du squelette initial. On conserve le numérotage initial du squelette et des groupes méthyles ayant migré.

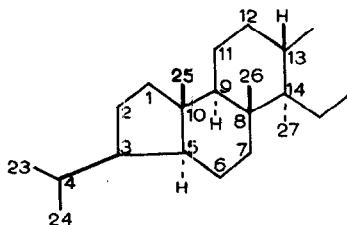


FIG. 12. A-neo-

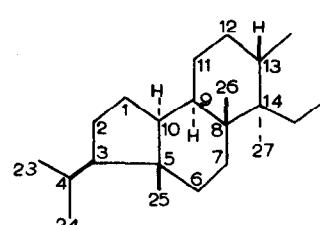


FIG. 13. A:B-neo-

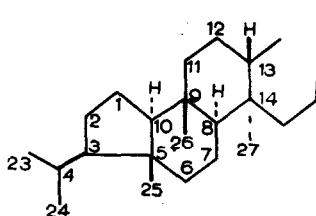


FIG. 14. A:C-neo-

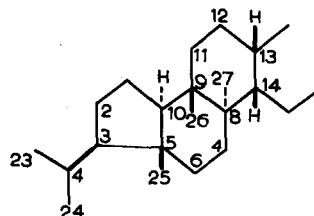


FIG. 15. A:D-neo-

Exemples

d- α -Amyratriène A-neo-ursa-3,9(11),12-triène

β -Amyrilène I A-neo-oléana-3,12-diène

Acide novique A:B-neo-(3 ξ)ursa-12-ène 28-oïque 27:9 α -olidé

1- α -Amyradiène A:D-neo-(3 ξ)ursa-12,14-diène

Série friedo. Ces produits dérivent des squelettes normaux par migration (expérimentale ou postulée) des groupes méthyles angulaires de 14 (jonction C/D) en 13, de 8 (jonction B/C) en 14, de 10 (jonction A/B) en 9, et de 4 (groupe axial 24, cycle A) en 5. Ceci conduit successivement aux modifications de squelette désignées par D-friedo-, D:C-friedo-, D:B-friedo- et D:A-friedo-, suivi du nom fondamental du squelette initial. On conserve le numérotage pour les cycles et pour les groupes méthyles.

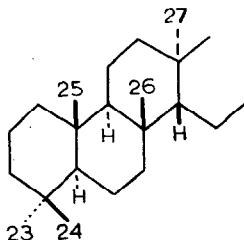


FIG. 16. D-friedo-

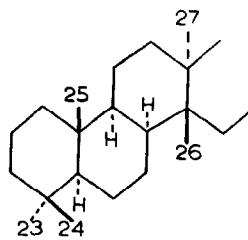


FIG. 17. D:C-friedo-

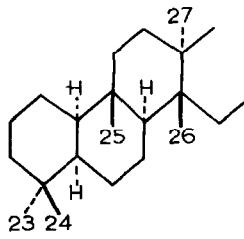


FIG. 18. D:B-friedo-

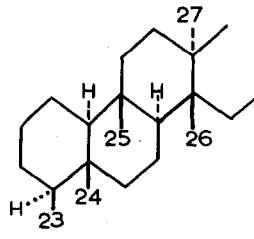


FIG. 19. D:A-friedo-

Exemples

Taraxérol 3 β -hydroxy D-friedo-oléana-14-ène

Friedeline 3-oxo D:A-friedo-oléanane

Skimmilène I A-neo-D-friedo-oléana-3,14-diène

Remarques

- (a) La nomenclature en *neo* ou *friedo* doit permettre de nommer sans difficulté des squelettes non encore décrits, mais certainement vraisemblables, au besoin en utilisant des termes tels que B-neo- (méthyle migré C-10 en C-5), E-neo- (méthyle migré de C-17 en C-18), etc.

(b) La nomenclature proposée suit de près des considérations biogénétiques. Malgré cet avantage, nous ne l'utilisons pas en série tétracyclique: elle conduirait alors à utiliser "Dammarane" comme squelette de base, et à considérer l'Euphane comme D-*friedo-dammarane*, mais à conserver le squelette du Lanostane, d'origine biogénétique différente. Ceci ne semble pas avantageux.

Modifications de squelette par suppression d'un cycle

L'élimination d'un cycle terminal et de tous ses substituants non angulaires est indiquée par *des-* suivi de la lettre caractérisant le cycle. La numérotation initiale est conservée.

Exemples

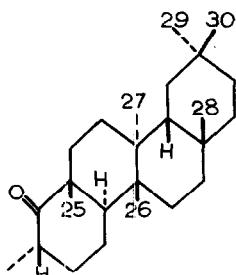


FIG. 20. 10-oxo *des*-A-D:A-friedo-(5 β H)oléanane

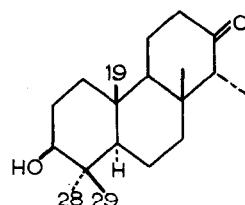


FIG. 21. 3 β -hydroxy 13-oxo 8 β -méthyl-18-*nor*-*des*-D-(14 ξ)lanostane

Modifications de squelette par coupure d'un cycle

La coupure d'un cycle est indiquée par *seco*- précédé des numéros des atomes entre lesquels a lieu la coupure. La numérotation est conservée. Si un ou plusieurs atomes de carbone sont en outre éliminés, on utilise les règles en *nor*- à partir du nom de base.

Exemples

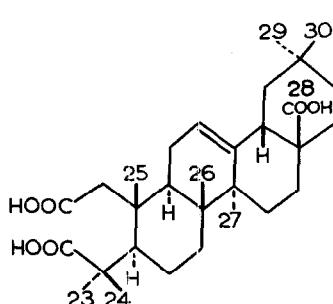


FIG. 22. 2,3-seco-oléana-12-ène 2,3,28-trioïque

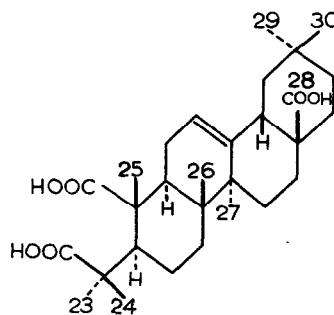


FIG. 23. 1,3-seco-2-nor-oléana-12-ène 1,3,28-trioïque

Modifications de squelette par cyclisation supplémentaire

On indique les cyclisations entre atomes du squelette de base par *cyclo*- . S'il en résulte une modification de la stéréochimie du squelette de base, elle est indiquée.

Exemples

cyclo-Arténol: 3β -hydroxy $9:19$ -cyclo-(9β)lanosta-24-ène

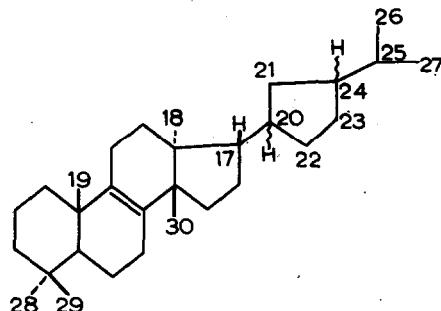


FIG. 24. $21:24$ -cyclo-($13\alpha,14\beta,17\beta H,20\xi,24\xi$)lanosta-8-ène

Nous remercions pour leurs suggestions et leurs critiques, MM. D. H. R. Barton, M.-M. Janot, O. Jeger, W. Klyne, E. Lederer, A. Petit et F. S. Spring.

Pour les propositions antérieures, on consultera notamment:

- L. Ruzicka, F. C. Van der Sluys-Veer et O. Jeger *Helv. Chim. Acta* **26**, 280, 285 (1943).
- D. H. R. Barton et C. W. Brooks *J. Chem. Soc.* **257**, 261 (Note), (1951).
- T. G. Halsall, E. R. H. Jones et G. D. Meakins *J. Chem. Soc.* **2862** (1952).
- E. Menard, H. Wyler, A. Hiestand, D. Arigoni, O. Jeger et L. Ruzicka *Helv. Chim. Acta* **38**, 1517, (1955).
- G. G. Allan, F. S. Spring, T. Stevenson et W. S. Strachan *J. Chem. Soc.* **3371** (1955)..