

Sur la nomenclature des diterpènes tricycliques

par

LE-VAN-THOI

RÉSUMÉ. — L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée ne s'est pas encore penchée sur la nomenclature des diterpènes tricycliques.

On expose, pour faciliter leur discussion, certaines règles tendant à unifier cette nomenclature. Les structures fondamentales adoptées sont celles de KLYNE (1953), et le système de numérotage du squelette carboné retenu est le système phénanthrénique.

D'autre part, les noms triviaux ont fait l'objet de quelques retouches.

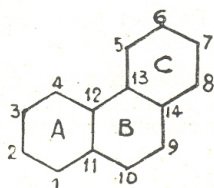
Pendant longtemps, la nomenclature des diterpènes tricycliques est restée très confuse ; même à l'heure actuelle, elle n'est pas encore unifiée.

Etant donné les recherches intensives consacrées à ces substances naturelles, il paraît souhaitable que la Commission de nomenclature de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée se penche sur ce problème et adopte des règles permettant leur dénomination systématique, comme pour le triterpènes et les stéroïdes.

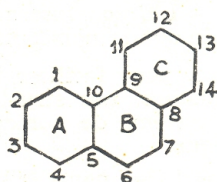
En particulier, la nomenclature des acides résiniques, qui constituent le groupe le plus important des diterpènes tricycliques, mérite quelques retouches. C'est par exemple le cas de l'acide dextropimarique et de l'acide lévopimarique, découverts par VESTERBERG en 1887 (1). Actuellement, il est reconnu que ces deux acides ne sont pas des antipodes optiques comme les préfixes *dextro* et *lévo* le laisseraient supposer. L'acide dextrogyre est du type pimarique, tandis que l'acide lévogyre est du type abiétique. Pour les distinguer, HARRIS et SANDERSON (2) ont proposé d'écrire *en un seul mot* (sans trait d'union entre *dextro* ou *lévo* et pimarique) les noms de ces deux acides. D'autres auteurs (3, 4) ont suggéré d'écrire *d*-pimarique pour l'acide dextrogyre et lévopimarique pour l'acide lévogyre. Mais pour éviter toute confusion, il est préférable de changer, malgré leur consécration par l'usage, les noms de ces acides résiniques. Comme certains dérivés de l'acide dextropimarique sont lévogyres, nous avons proposé, dès 1954, de supprimer le préfixe *dextro* dans l'acide dextropimarique et son épimère isodextropimarique, et d'adopter avec ZEISS (3) la dénomination *acide sapiétique* pour l'acide lévopimarique (5, 6), ainsi que l'avaient déjà recommandé HASSELSTRÖM et BOGERT (7). Mais cette proposition n'est reprise qu'en 1958 par WENKERT et CHAMBERLIN (8, 9), puis par EDWARDS et HOWE (10). A l'heure actuelle, elle semble être retenue par tous les chimistes qui travaillent sur la question. Quant à l'acide néoisodextropimarique (11, 12, 13), nous l'appellerons simplement *acide néopimarique*.

D'autre part, certaines anciennes dénominations ne semblent pas très correctes, bien qu'elles n'apportent pas de confusion majeure. Ainsi, l'*abiétinol*, alcool primaire dérivé de l'acide abiétique, serait plus correctement appelé *abiétol* (14) ou encore, systématiquement (voir plus loin), *abiéta-7,9(14)-dien-15-ol*; l'alcool primaire dérivé de l'acide podocarpique, serait le *podocarpol* (et non *podocarpinol*) ou, systématiquement, *6-hydroxypodocarpa-5,7,13-trien-16-ol*. De même, le terme *pimarinal*, aldéhyde dérivé de l'acide pimarique, devrait être remplacé par *pimaral* ou, systématiquement, *pimara-8(14),18-dien-15-al*; l'appellation *podocarpal* ou, systématiquement, *6-hydroxypodocarpa-5,7,13-trien-16-al*, serait plus correcte que *podocarpinal*.

Au point de vue systématique, deux systèmes de numérotage du squelette carboné sont concurremment utilisés : le système phénanthrénique et le système stéranique.

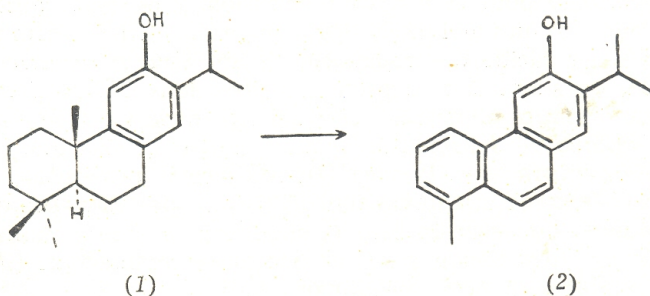


Numérotage phénanthrénique



Numérotage stéranique

Le système stéranique, récemment introduit par analogie avec le numérotage des triterpènes et des stéroïdes, est sans conteste commode pour l'étude comparative de la stéréochimie de ces substances naturelles, notamment la stéréochimie de l'union des cycles. Mais cet avantage mis à part, il ne semble pas présenter un intérêt réel dans la nomenclature systématique des diterpènes tricycliques, qui sont des *dérivés typiquement phénanthréniques*. D'ailleurs, on est obligé de changer le numérotage du squelette carboné chaque fois qu'on passe des diterpènes tricycliques à leurs dérivés de dégradation qui conservent encore le squelette phénanthrénique. Par exemple, la déshydrogénation du *ferruginol* ou *12-hydroxyabiéta-8,11,13-triène* (1), qui possède en particulier un groupement C₍₄₎-méthyle et un groupement C₍₁₃₎-isopropyle, conduit au *6-hydroxyrétène* ou *6-hydroxy-1-méthyl-7-isopropylphénanthrène* (2).



(1)

(2)

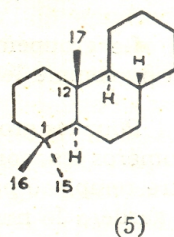
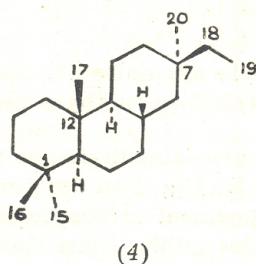
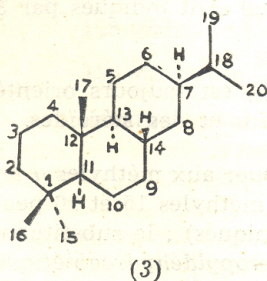
Ainsi, l'emploi simultané de deux systèmes de numérotage dans une même publication provoque inévitablement des hésitations dans la localisation des chaînes latérales, ce qui risque d'apporter des confusions possibles dans la chimie descriptive des diterpènes tricycliques.

C'est pourquoi il est préférable d'utiliser un système *unique* de numérotage pour cette classe de substances naturelles. Le système phénanthrénique semble tout indiqué.

STRUCTURES FONDAMENTALES :

KLYNE (15) considère les diterpènes tricycliques comme des dérivés de 12 β -méthyl-*trans-anti-trans*-perhydrophénanthrènes convenablement substitués. Les trois principaux hydrocarbures choisis comme support de nomenclature sont :

- Abiétane (3) 1,1,12 β -triméthyl-7 β -isopropyl-*trans-anti-trans*-perhydrophénanthrène.
 Pimarane (4) 7 β -éthyl-1,1,7 α ,12 β -tétraméthyl-*trans-anti-trans*-perhydrophénanthrène.
 Podocarpane (5) 1,1,12 β -triméthyl-*trans-anti-trans*-perhydrophénanthrène.

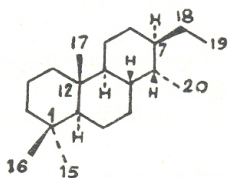


Le *néo*abiétane, le sapiétane et le palustrane, hydrocarbures saturés correspondant respectivement à l'acide *néo*abiétiqne, l'acide sapiétiqne et l'acide palustriqne, sont identiques à l'abiétane ; il en est de même pour le ferruginane, l'hinokiane, le sugiane et le xanthopérane, qui correspondent respectivement au ferruginol, à l'hinokiol, au sugiol et au xanthopérol. L'abiétane constitue ainsi le représentant des diterpènes du groupe abiétiqne ou réténique.

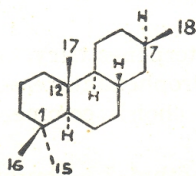
Le pimarane représente les diterpènes du groupe pimariqne ou pimanthréniqne ; ses stéréoisomères sont : l'*isopimarane*, le *sandaracopimarane*, le *néopimarane*, le *darutane*, le *rimuane*.

D'autres hydrocarbures fondamentaux peuvent être pris en considération :

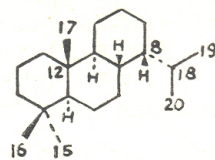
- Cassane* (6) 7 β -éthyl-1,1, 8 α ,12 β -tétraméthyl-*trans-anti-trans*-perhydrophénanthrène.
- Nimbane* (7) 1,1,7 β ,12 β -tétraméthyl-*trans-anti-trans*-perhydrophénanthrène.
- Totarane* (8) 1,1,12 β -triméthyl-8 α -isopropyl-*trans-anti-trans*-perhydrophénanthrène.



(6)



(7)



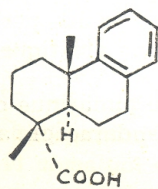
(8)

CONFIGURATIONS α et β :

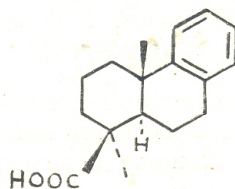
Comme pour les stéroïdes, l'orientation des substituants est indiquée par α et β , pour les atomes ou groupements situés respectivement *au-dessous* (traits interrompus) et *au-dessus* (traits gras) du plan moyen de la molécule. Les atomes ou groupements dont la configuration est inconnue sont indiqués par ξ (traits ondulés).

Le groupement méthyle angulaire 17, fixé sur C₍₁₂₎, est toujours orienté en β , comme le groupement C₍₁₀₎-méthyle des triterpènes et des stéroïdes.

Pour les groupements *gem*-diméthyles, on peut attribuer aux méthyles α les numéros les moins élevés. En C₍₁₎, l'un des groupements méthyles 15 et 16 peut être remplacé par un groupement carboxyle (acides résiniques) ; le substituant α gardera le numéro le plus faible. Ainsi l'*acide désisopropyldéhydroabiétique* (9) sera appelé *acide podocarpa-5,7,13-trien-15-oïque*, et l'*acide désoxy-podocarpique* (10), *acide podocarpa-5,7,13-trien-16-oïque*.

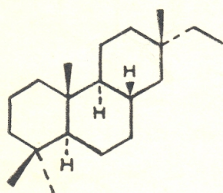


(9)

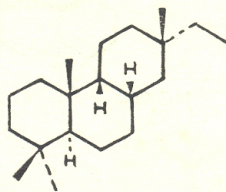


(10)

L'inversion d'un substituant est indiquée par le préfixe *épi*, qui est d'un emploi commode pour les C₍₇₎-épimères des diterpènes du groupe pimarane (7 β -éthyle, 7 α -méthyle). Par exemple, le *sandaracopimarane* (7 α -éthyle, 7 β -méthyle) (11) est le 7-épimimarane ; l'*isopimarane* et le *néopimarane* sont identiques au 7-*épi*-13 β -pimarane (12) (7 α -éthyle, 7 β -méthyle, 13 β -H).



(11)



(12)

STEREOCHIMIE DE L'UNION DES CYCLES :

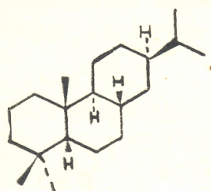
Les structures fondamentales précédentes possèdent une conformation *trans-anti-trans*, le groupement C₍₁₂₎-méthyle étant orienté en β .

Lorsqu'il se produit une inversion à une union de cycles, on l'indique par un préfixe constitué par le numéro de l'atome de carbone intéressé, accompagné de α ou β suivant l'orientation de l'atome ou du substituant considéré. Exemples :

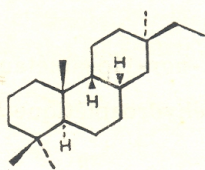
11 β -abiétane (13)

13 β -pimarane (14)

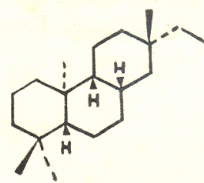
darutane (15) 7-*épi*-11 β ,12 α ,13 β -pimarane, ou énantiomère du 14 α -pimarane.



(13)



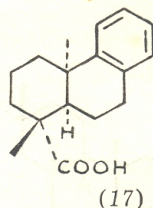
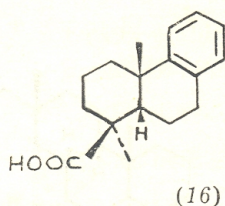
(14)



(15)

Les préfixes α et β sont utilisés de préférence aux préfixes *iso* ou *allo*. Ainsi, l'acide (16) sera appelé acide 11 β -désoxypodocarpique (ou acide 11 β -podocarpa-5,7,13-trien-16-oïque), de préférence à acide 11-*isodésoxypodocarpique* (16)

et l'acide (17) sera dénommé acide désisopropyl-12 α -déhydroabiétique (ou acide 12 α -podocarpa-5,7,13-trien-15-oïque), de préférence à acide désisopropylallo-déhydroabiétique (17).



MODIFICATIONS DU SQUELETTE CARBONÉ :

L'élimination d'un groupement méthyle est indiqué par le préfixe *nor*, précédé du numéro du méthyle ainsi supprimé. Exemples :

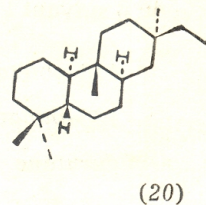
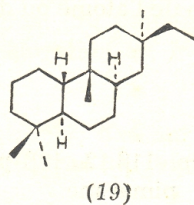
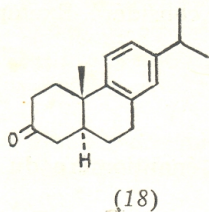
15,16-dinor-2-oxodéhydroabiétane (18)

rosane (19)

13 β -méthyl-17-nor-14 α -pinarane

pseudopimarane (20)

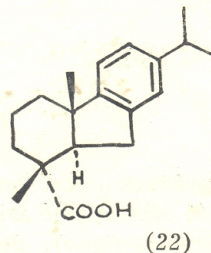
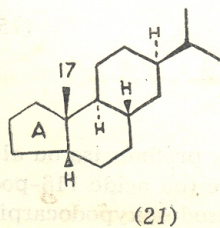
13 β -méthyl-17-nor-11 β ,12 α ,14 α -pinarane.



La contraction d'un cycle par élimination d'un atome de carbone est également indiquée par le préfixe *nor*, précédé de la lettre capitale caractérisant le cycle affecté. Exemples :

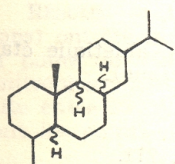
15,16-dinor-A-nor-11 β -abiétane (21).

acide B-nordéhydroabiétique (22)

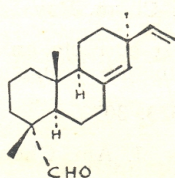


Exemples de nomenclature systématique :

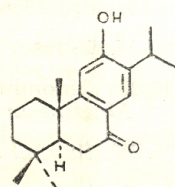
<i>Fichtélite</i> (23)	1 ξ ,12 β -diméthyl-7 ξ -isopropyl-11 ξ ,13 ξ ,14 ξ -perhydro-phénanthrène.
<i>Pimaral</i> (24)	Pimara-8(14),18-dien-15-al.
<i>Sugiol</i> (25)	6-hydroxy-9-oxo-abiéta-5,7,13-triène.
<i>Acide abiétique</i> (26)	Acide abiéta-7,9(14)-dien-15-oïque.
<i>Acide palustrique</i> (27)	Acide abiéta-7,13-dien-15-oïque.
<i>Acide pimarique</i> (28)	Acide pimara-8(14),18-dien-15-oïque..
<i>Acide isopimarique</i> (29)	Acide 7-épi-13 β -pimara-8(14),18-dien-15-oïque.
<i>Acide podocarpique</i> (30)	Acide 6-hydroxypodocarpa-5,7,13-trien-16-oïque.
<i>Rosénonolactone</i> (31)	Lactone de l'acide 12 β -hydroxy-13 β -méthyl-17-nor-9-oxo-14 α -pimar-18-en-16-oïque.



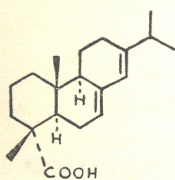
(23)



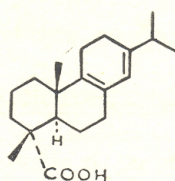
(24)



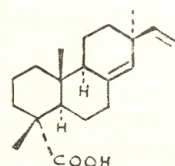
(25)



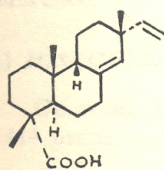
(26)



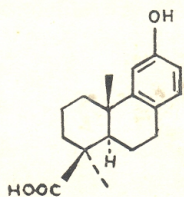
(27)



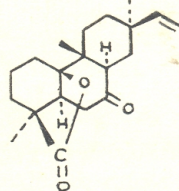
(28)



(29)



(30)



(31)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. VESTERBERG, Ber., 1887, **20**, 3248.
- (2) G.C. HARRIS et T.F. SANDERSON, J. Am. Chem. Soc., 1948, **70**, 2079.
- (3) H.H. ZEISS, Chem. Revs., 1948, **42**, 163.
- (4) J. SIMONSEN et D.H.R. BARTON, *The Terpenes*, Vol. III, 2nd Ed., Cambridge University Press, 1952.
- (5) LE-VAN-THOI, J. Phys. Radium, **1954**, 599.
- (6) LE-VAN-THOI, Compt. Rend., 1958, **247**, 1343.
- (7) T. HASSELSTRÖM et M.T. BOGERT, J. Am. Chem. Soc., 1935, **57**, 2118.
- (8) E. WENKERT et J.W. CHAMBERLIN, J. Am. Chem. Soc., 1958, **80**, 2912.
- (9) E. WENKERT et J.W. CHAMBERLIN, J. Am. Chem. Soc., 1959, **81**, 688.
- (10) E.O. EDWARDS et R. HOWE, Chem. and Ind., **1959**, 537.
- (11) T. UKITA et T. TSUMITA, J. Pharm. Soc. Japan, 1952, **72**, 1323 ; Chem. Abstr., 1953, **47**, 4862a.
- (12) T. UKITA, T. TSUMITA et N. UTSUGI, Pharm. Bull. Tokyo, 1955, **3**, 441 ; Chem. Abstr., 1956, **50**, 14651h.
- (13) M. TSUTSUI et E.A. TSUTSUI, Chem. Revs., 1959, **59**, 1031.
- (14) La dénomination *abiétinol* est correcte en allemand, l'acide abiétique étant Abietinsäure (ancienne traduction française : acide abiétinique).
- (15) W. KLYNE, J. Chem. Soc., **1958**, 3072.
- (16) E. WENKERT et B.G. JACKSON, J. Am. Chem. Soc., 1958, **80**, 211.
- (17) M. OHTA et I. OHMORI, Pharm. Bull. Tokyo, 1957, **5**, 91.

(Laboratoire de Chimie Organique)