

# Sur une nouvelle désignation des diastéréoisomères Description du déroulement stérique d'une réaction asymétrique

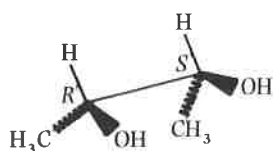
A. Jacot<sup>1</sup>

Cet article a pour but de donner succinctement les principes d'une nouvelle nomenclature en stéréochimie, proposée récemment par D. Seebach et V. Prelog (*Angew. Chem. Int.*, 1982, p. 654).

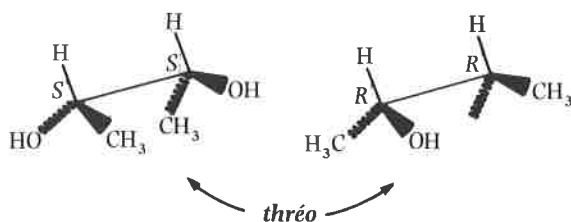
## 1. Nécessité d'une nouvelle nomenclature

Si pour les énantiomères, la nomenclature (*R, S*) est très satisfaisante, les diastéréoisomères ne sont pas aussi bien lotis, avec une nomenclature (*thréo, érythro*) qui n'est pas sans ambiguïtés :

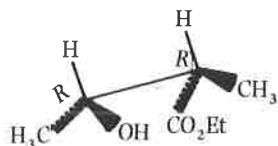
- nomenclature claire si les deux carbones adjacents portent les mêmes substituants, par exemple :



érythro (méso)



- nomenclature ambiguë si les deux carbones adjacents portent des substituants seulement « analogues », comme :



Un tel composé a reçu dans la littérature les deux appellations érythro et thréo

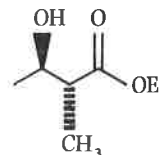
Seebach et Prelog proposent donc d'abandonner la nomenclature (*érythro, thréo*) au profit d'une nouvelle nomenclature (*like, unlike*) qui a l'avantage d'être basée sur les mêmes règles que la nomenclature (*R, S*) et qui peut être généralisée à la description du déroulement stérique d'une réaction (cas de l'induction asymétrique) qui n'avait pas reçu, jusqu'ici, de nomenclature générale.

## 2. Définition de la nomenclature (*like, unlike*)

Tout couple de nature  $\left| \begin{array}{l} R, R \\ S, S \end{array} \right|$  ou  $\left| \begin{array}{l} Re, Re \\ Si, Si \end{array} \right|$  sera appelé « *like* »

Tout couple de nature  $\left| \begin{array}{l} S, R \\ R, S \end{array} \right|$  ou  $\left| \begin{array}{l} Si, Re \\ Re, Si \end{array} \right|$  sera appelé « *unlike* »

Ainsi la molécule ci-dessous, envisagée plus haut, est nommée sans ambiguïté « *like* »



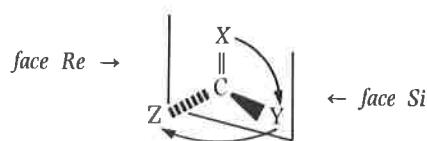
Pour les carbones tétraédriques (nomenclature *R, S*), *like* est symbolisé *l*, *unlike* est symbolisé *u*.

Pour les C trigonaux (nomenclature *Re, Si*), *like* est symbolisé *lk*, *unlike* est symbolisé *ul*.

Les notations *Re* et *Si* se réfèrent à la nomenclature CIP (Cahn, Ingold, Prelog) de la façon suivante :

Étant donné un carbone trigonal  $\begin{array}{c} X \\ || \\ Z-C-Y \end{array}$ , on classe les substituants X, Y, Z par ordre de préséance exactement comme pour la nomenclature *R, S*.

Supposons que l'on ait  $X > Y > Z$ , la face que l'on regarde pour voir la séquence  $X \rightarrow Y \rightarrow Z$  tourner dans le sens des aiguilles d'une montre est *Re*, l'autre est *Si*.



Hanson, *J.A.C.S.*, 1966, 88, 2731.

D'autres exemples de noms de diastéréoisomères seront donnés un peu plus loin.

<sup>1</sup> Centre de recherches Roussel-Uclaf, 93230 Romainville.

### 3. Description du déroulement stérique d'une réaction

On examine le cas des réactions conduisant à une molécule ayant deux carbones asymétriques adjacents, ou éventuellement plus. Les notations peuvent se résumer sous forme du tableau suivant :

	Réaction	Approche	Notation	Produit	Notation
<b>Type A</b> (1 C prochiral sur chacune des molécules)		<i>Re, Si</i> <i>Si, Re</i>	<i>unlike = ul</i>		<i>R, R like = l</i> <i>S, S</i>
		<i>Re, Re</i> <i>Si, Si</i>	<i>like = lk</i>		
<b>Type B</b> (2 C prochiraux sur la même molécule)	$R_1 - CH = CH - R_2 + X - Y^*$				<i>R, S unlike = u</i> <i>S, R</i>
<b>Type C</b> (1 C chiral et 1 C prochiral sur la même molécule)		<i>R, Si</i> <i>S, Re</i>	<i>unlike = ul</i>		
		<i>R, Re</i> <i>S, Si</i>	<i>like = lk</i>		

\* X — Y ne présentant en général pas d'asymétrie de type *R, S* ou *Re, Si*, la notation *like, unlike* ne s'applique pas directement à cette réaction.

On pourra néanmoins classer les cycloadditions (par ex.) dans les réactions de type **B**.

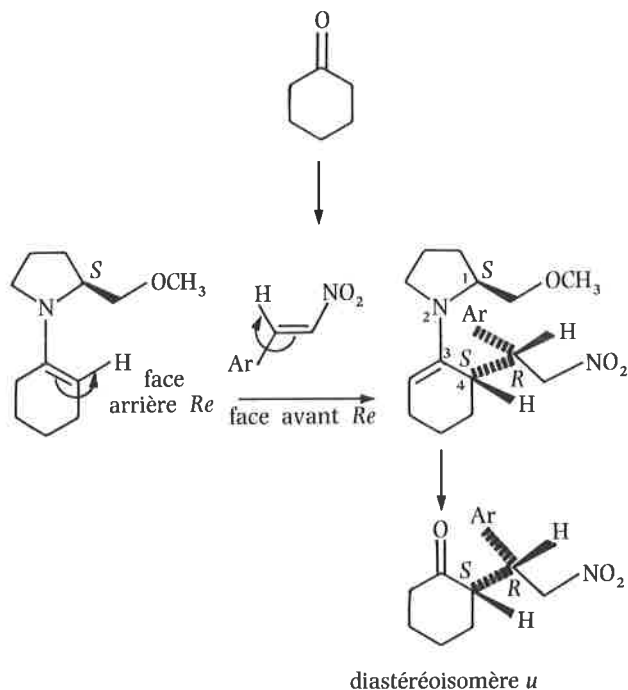
Dans un processus complexe, où plusieurs asymétries interviennent, les géométries de type **A**, **B** et **C** sont données dans cet ordre.

### 4. Exemples

Prenons deux exemples pour illustrer à la fois la nomenclature du déroulement d'une réaction ainsi que celle du type de diastéréoisomère formé.

#### 4.1. Addition de type Michaël

On considère l'addition de Michaël d'une énamine avec induction asymétrique-1,4, qui est une réaction de type **A** :



- pour la création de la liaison C — C : approche *Re, Re*  $\Rightarrow$  *lk*
- pour l'induction asymétrique 1,4 : la carbone 1 (*S*) induit une attaque par la face *Re* de l'énamine  $\Rightarrow$  *ul*-1,4.

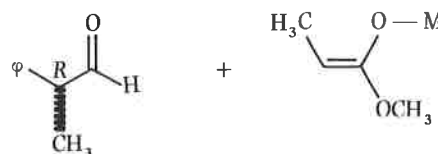
La géométrie de cette réaction est donc notée : *lk, ul*-1,4 (on donne d'abord le type **A**, puis le type **C**).

A propos de l'induction 1,4, il est important de noter qu'on se réfère à la face qui attaque et non pas à la configuration absolue du carbone « induit » ( $C_4$  est devenu *S*), auquel cas on aurait tendance à dire que l'induction est « *like* ».

#### 4.2. Addition nucléophile sur C = O

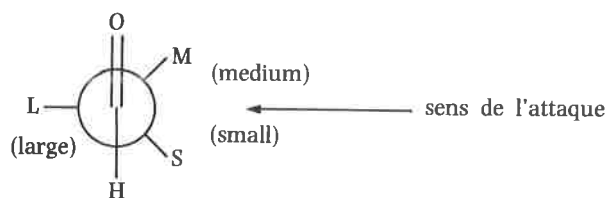
Beaucoup de modèles ont été proposés à propos de ce type d'addition (Cram, Cornforth, Felkin...). Il est intéressant de pouvoir nommer, pour chaque modèle, le type de géométrie d'addition (c'est-à-dire d'induction-1,2) par la nomenclature *like, unlike*; mais la généralité de la conclusion (du type : modèle de Cram  $\Leftrightarrow$  addition *like*) doit être considérée avec prudence, puisque la modification d'un seul substituant peut changer l'appellation *R* ou *S* d'un carbone, ce qui bien sûr modifie la conclusion.

Prenons l'exemple de la réaction

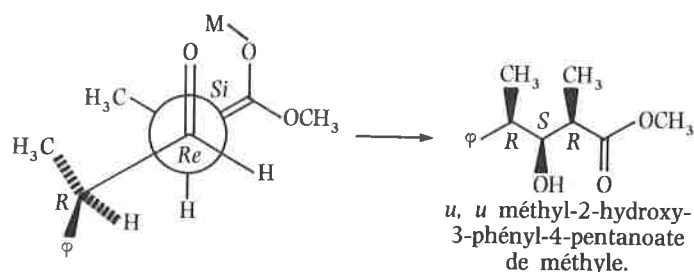
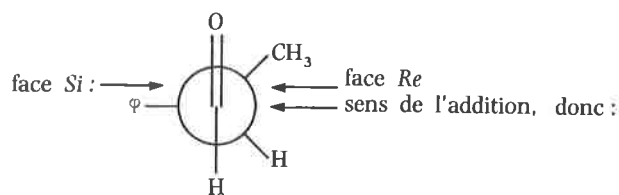


condensation aldolique avec induction-1,2. C'est donc une réaction à la fois de type **A** et de type **C**.

Pour écrire l'addition, on choisit le modèle de Felkin (*Tetr. Lett.*, 1968, p. 2199).



On a ici :



- pour la création de la liaison C—C : approche *Re, Si* ⇒ *unlike (ul)*
- pour l'induction asymétrique-1,2, le carbone (*R*) de l'aldéhyde induit une attaque sur la face *Re* du carbonyle ⇒ induction *like (lk-1,2)*.

On décrira donc le déroulement de cette réaction comme étant un processus (*ul, lk-1,2*).

Ainsi que l'illustrent les deux exemples précédents, cette nouvelle nomenclature a un caractère très général. Il semble cependant que certaines cycloadditions ne puissent pas être aisément décrites par cette méthode, puisqu'une même face peut être *Re* et *Si* vis-à-vis de deux carbones adjacents prochiraux.

En conclusion, la nomenclature (*like, unlike*) est très satisfaisante pour les diastéréoisomères, et peut être plus heureuse que la nomenclature (*pref, parf*) proposée par F. Carey (*J. Org.*, 1982, p. 3811). Elle présente de plus la possibilité très attrayante de pouvoir se généraliser à la description du déroulement stérique d'une réaction en sachant que les conclusions « générales » sur tel type de réaction doivent être prises avec prudence.

## Règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Section A : Hydrocarbures.

Section B : Systèmes hétérocycliques.

Section C : Groupes caractéristiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre, de sélénium et de tellure.

Un livre de 320 pages édité par la Société Chimique de France.

Membres de la S.C.F. : 70 F.

Non membres de la S.C.F. : 140 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris W), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.