

INTERACTIONS SPIN-SPIN NUCLEAIRES III (1)  
COUPLAGE SPIN-SPIN A "LONGUE DISTANCE"  ${}^4J_{HH}$  ENTRE PROTONS

A. Rassat, C.W. Jefford, J.M. Lehn\* et B. Waegell

Laboratoire de Chimie Organique Physique,

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Isere (A.R.).

Department of Chemistry, Temple University.

Philadelphia 22, Pa.(C.W.J.).

Institut de Chimie, Strasbourg, Bas-Rhin (J.M.L., B.W.)

(Received 5 December 1963)

Les interactions spin-spin nucléaires entre protons couplés, se font à travers les électrons de liaison, ou en d'autres termes à travers le système de liaisons qui les réunit. Il en résulte que le phénomène bien connu de couplage indirect entre spins protoniques, que l'on observe en Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) dépend en grandeur et en signe du nombre de liaisons situées entre les noyaux couplés, ainsi que de la disposition relative de ces liaisons (2).

Les couplages entre protons vicinaux et tétraux ont été très largement étudiés et décrits tant du point de vue

\*adresse actuelle :Department of Chemistry, Harvard University  
Cambridge 38, Mass.

théorique que du point de vue pratique (3) ; cependant, dans les hydrocarbures saturés, la constante de couplage entre deux protons séparés par quatre liaisons est généralement inférieure au pouvoir de résolution des spectromètres de Résonance Magnétique Nucléaire actuellement disponibles. Ce couplage entre deux protons séparés par quatre liaisons, souvent appelé couplage à "longue distance" (ou couplage  ${}^4J$ ) devient plus important lorsqu'une des quatre liaisons est remplacée par une double liaison : il s'agit alors de couplage allylique, qui dépend de la stéréochimie du système comme l'ont montré plusieurs auteurs (4, 5).

Depuis les travaux de Meinwald et de Lewis, sur les bicyclo /2,1,1/ hexanes (6), de nombreux cas de couplages  ${}^4J_{HH}$  ont été décrits dans la littérature (7), et pour d'utiles références on pourra se reporter à l'article récent de Osawa et Neeman (8).

Il résulte de ces études que tous les couplages  ${}^4J_{HH}$  de ce type semblent exiger un arrangement stéréochimique particulier en M (ou W) des quatre liaisons séparant les protons couplés (FIG. I).

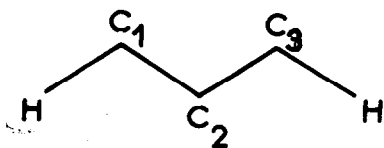


Fig 1

Ce motif se trouve généralement présent dans des molécules pontées du type bicyclo /2,1,1/ hexane (FIG. II), bicyclo /2,2,1/ heptane (FIG. III) (7, 9, 10, 11) et dans des composés aliphatiques (12).

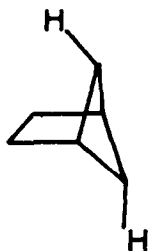


Fig 2

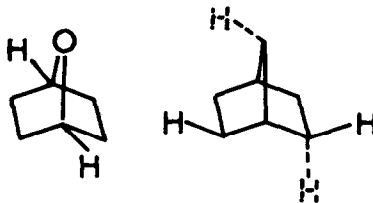


Fig 3

La présence d'un pont donne une assez grande rigidité à ces molécules et il en résulte une conformation bien définie des protons couplés à "longue distance" ; cette configuration permettrait d'expliquer le couplage  ${}^4J_{HH}$  observé par le recouvrement des petits lobes des orbitales  $sp^3$  des liaisons C-H comme l'ont suggéré Meinwald et Lewis (6)\*.

---

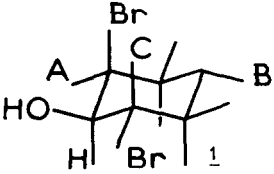
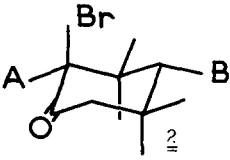
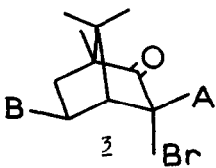
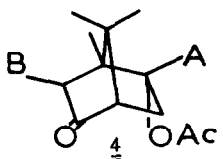
\* Néanmoins, il faut indiquer que la plupart de ces couplages  ${}^4J_{HH}$  ont pu être mis en évidence par la présence d'au moins un groupe polaire (OH, halogène,...) qui a pour effet de déblindier considérablement le proton géminial, en permettant ainsi de l'observer en dehors du massif des méthylènes qui ne donnent pas toujours un spectre simple. On sait d'autre part que de tels groupements polaires influent sur les valeurs des constantes de couplage (13).

Nos résultats mettent en évidence l'importance des facteurs géométriques dans les couplages  ${}^4J_{HH}$  ; ceux-ci peuvent donner des renseignements d'ordre stéréochimiques s'ajoutant à ceux fournis par les résultats de Karplus sur la dépendance angulaire du couplage  ${}^3J_{HH}$  entre protons vicinaux (14).

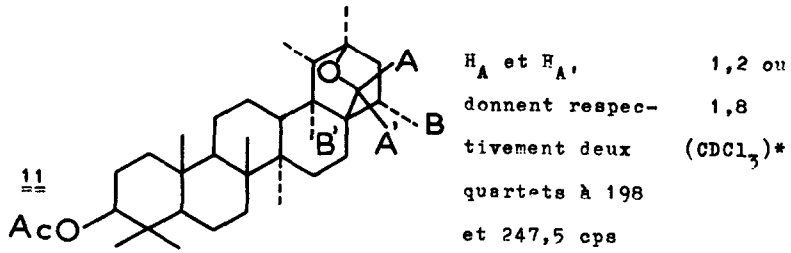
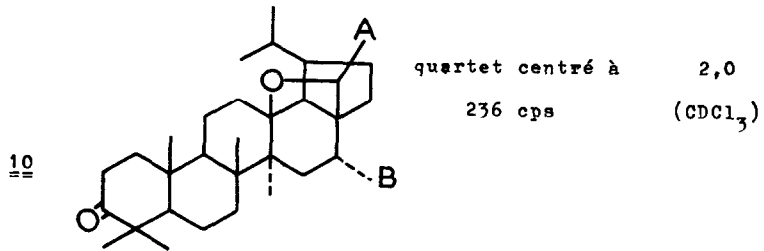
Au cours de divers travaux, nous avons observé des couplages  ${}^4J_{HH}$  dans un certain nombre de composés (15) appartenant à plusieurs types structuraux : cyclohexaniques, bicyclo /2,2,1/ heptaniques, bicyclo /3,1,1/ heptaniques, bicyclo /3,2,1/ octanique, sesquiterpéniques et triterpéniques. Nous donnons dans le tableau I les valeurs (qui sont des valeurs absolues) mesurées pour  ${}^4J_{HH}$  (16), et obtenues par une analyse du premier ordre des structures fines. Cette analyse est valable avec une précision de plus ou moins 0,25 c.p.s. étant donné que les constantes  ${}^4J_{HH}$  sont petites devant les différences de déplacement chimique entre protons couplés. La finesse des signaux et l'absence de multiplicité additionnelle permet d'exclure un couplage virtuel (17).

Dans tous les cas, la disposition des quatre liaisons séparant deux protons couplés à "longue distance" correspondant au schéma de la figure I. Lorsque cet arrangement (qui semble déterminant) n'est plus respecté, il n'est pas possible d'observer de couplage  ${}^4J_{HH}$ .

Dans le cas du produit 1 par exemple (18) le proton A est couplé à "longue distance" avec le proton B et l'on observe un quartet, tandis que le proton C

COMPOSE	MULTIPLICITE DU SIGNAL DÛ AU PROTON A	$^4J_{AB}$ en cps (solvant)
	quartet centré à 260 cps	1,7 (CCl <sub>4</sub> + CF <sub>3</sub> COOH)
	triplet centré à 241,5 cps	1,1 (CCl <sub>4</sub> )
	quartet centré à 278 cps	1,0 (CDCl <sub>3</sub> )
	octet centré à 305 cps	1,5 (CDCl <sub>3</sub> )

	quartet centré à 180,5 cps	1,0 (CDCl <sub>3</sub> )
	quartet centré à 278 cps	2,0 (CCl <sub>4</sub> )
	octet centré à 238 cps	1,8 (CCl <sub>4</sub> )
	quartet centré à 242 cps	1,8 (CCl <sub>4</sub> )
	a - X = OH, quartet centré à 225 cps b - X = Cl, quartet centré à 239 cps c - X = Br, quartet centré à 250 cps	1,6 (CDCl <sub>3</sub> ) 1,6 (CDCl <sub>3</sub> ) 2,2 (CDCl <sub>3</sub> )



\* il n'a pas été possible de distinguer les couplages  ${}^4J_{AB}$   
et  ${}^4J_{A'B'}$ .

apparaît sous la forme d'un doublet. Dans le cas du proton A le schéma en M est respecté alors qu'il ne l'est pas dans le cas du proton C.

Le triplement des signaux dus aux protons A, B et C (18,19) (produit 2) est le premier cas observé d'un double couplage  ${}^4J_{HH}$  pour un même proton :

$${}^4J_{AB} = {}^4J_{BC} = {}^4J_{AC}$$

Le proton A de l' $\alpha$ -bromocamphre (produit 3) apparaît sous la forme d'un doublet finement dédoublé comme on pouvait s'y attendre \*.

Lorsque l'on irradie (21) le proton B de l'acétoxy-épicaembre (produit 4), le proton A se présente normalement sous la forme d'un quartet.

Le schéma en M est également respecté dans les dérivés bromés 7 et 8 de la bicyclo /3,2,1/ octanone-3 (22) et l'on observe des couplages  ${}^4J_{HH}$ . Le proton A du composé monobromé 7 se présente sous la forme d'un octet car il est également couplé avec le proton C (23). Ce dernier couplage n'apparaît pas dans le composé dibromé 8 qui est symétrique. Les couplages que l'on observe dans

---

\* un spectre antérieurement publié (20) ne présentait pas ce dédoublement sans doute par suite d'une résolution insuffisante.



les produits 5, 7 et 8 sont les premiers couplages  $^4J_{HH}$  observés en série bicyclo /3,2,1/ octanique.

Dans le cas du composé 9a, le proton A ne présente plus de couplage à "longue distance" lorsque l'hydroxyle est en  $\beta$ .

Des couplages  $^4J_{HH}$  de 1 c.p.s., de 1,6 c.p.s. et de 2 c.p.s. ont été mesurés dans les composés triterpéniques 10 et 11 dérivant de la bétuline (24). En appliquant la règle stéréochimique de la figure I, il a été possible de suggérer la stéréochimie ( $18\beta H$ ,  $19\alpha H$ ) pour le composé 10.

Dans tous les cas présentement étudiés, le schéma en M permet d'expliquer les couplages observés, et indique que l'hypothèse de Meinwald et de Lewis sur l'origine des couplages  $^4J_{HH}$  est valable, ce que semblent confirmer certains calculs théoriques qui utilisent l'indice de liaison entre carbones non liés (25). Il nous semble donc raisonnable d'admettre au vu des résultats obtenus dans tous les cas des différents systèmes étudiés que ce sont les facteurs géométriques qui sont déterminants pour que l'on puisse observer des couplages  $^4J_{HH}$ .

Divers travaux sur les couplages  $^4J_{HH}$  sont actuellement en cours dans nos laboratoires, et les résultats définitifs seront publiés ultérieurement.

Nous remercions le C.N.R.S. pour des allocations de recherche (J.M.L., B.W.) ainsi que le Dr. A. MEDERA qui a effectué les expériences de découplage de spin et G. OURISSON dans le laboratoire duquel une partie de ce travail a été effectué.

## REFERENCES

- 1 - Partie II, J.M. Lehn et J.J. Riehl, Bull.Soc.Chim.France (1963) sous presse.
- 2 - J.A. Pople, W.G. Schneider et H.J. Bernstein "High resolution Magnetic Resonance" Mac GrawHill Book Co. Inc. New-York N.Y. 1959.
- 3 - M. Karplus, J.Chem.Phys. 30, II,(1959).  
H.S. Gutowsky, M. Karplus et D.M. Grant, J.Chem.Phys. 31, 1278, (1959).  
C.N. Banwell et N. Sheppard, Disc.Far.Soc., 34, 115, (1962)
- 4 - D.J. Collins, J.J. Hobbs et S. Sternhell, Tetrahedron Letters, 4, 275, (1963).
- 5 - T.A. Wittstruck, S.K. Malhotra et H.J. Ringold, J.Amer.Chem.Soc., 85, 1699, (1963).
- 6 - J. Meinwald et A. Lewis, J.Amer.Chem.Soc., 83, 2769, (1961).
- 7 - J. Meinwald et Y.C. Meinwald, J.Amer.Chem.Soc., 85, 2514, (1963).
- 8 - Yoshio Osawa et N. Neeman, J.Amer.Chem.Soc., 85, 2856, (1963).
- 9 - F.A. Auet, Can.J.Chem., 39, 789, (1961).
- 10 - J.I. Musher, Mol.Phys., 6, 93, (1963).
- 11 - D. Gagnaire et E. Payo-Subiza, Bull.Soc.Chim.France, (1963), sous presse.
- 12 - K.B. Wiberg, B.R. Lowry et B.J. Nies, J.Amer.Chem.Soc., 84, 1594, (1962).
- 13 - K.L. Williamson, J.Amer.Chem.Soc., 85, 516, (1963).
- 14 - M. Karplus, J.Amer.Chem.Soc., 85, 2870, (1963).
- 15 - Tous les composés nouveaux donnent des analyses satisfaisantes.

- 16 - Toutes les mesures ont été faites à 60 Mc. avec un appareil Varian A-60 en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne.
- 17 - J.T. Musher et E.J. Corey, Tetrahedron, 18, 791, (1962).
- 18 - B. Waegell et G. Ourisson, Résultats non publiés.
- 19 - B. Waegell et G. Ourisson, Bull.Soc.Chim.France, 496, (1963).
- 20 - W.D. Kumler, J.W. Shoolery, F.V. Brutcher, J.Amer.Chem.Soc., 80, 2533, (1958).
- 21 - J.D. Baldeschwieler et E.W. Randall, Chem.Rev., 63, 81, (1963)
- 22 - C.W. Jefford et B. Waegell, Tetrahedron Letters, sous presse.
- 23 - E.W. Garbisch dans Abstracts of Papers presented at the 145th National Meeting of the American Chemical Society, New-York, N.Y., Sept. 1963, p.36 Q.
- 24 - J.M. Lehn et A. Vystroil, Tetrahedron, 19, 1733, (1963).
- 25 - J.A. Pople, Ecole d'été de Chimie Théorique, 1963, Menton France.