

α, β -ALKYL-p-METHOXYPHYDROXYDIHYDROCINNAMATES D'ETHYLE.
 ATTRIBUTION DES CONFIGURATIONS THREO ET ERYTHRO PAR
 SPECTROGRAPHIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

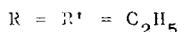
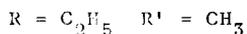
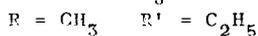
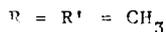
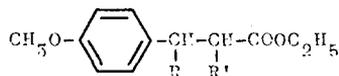
M. Barbieux et R. H. Martin
 Service de Chimie Organique
 Faculté des Sciences
 Université Libre de Bruxelles
 50, avenue F. D. Roosevelt, Bruxelles 5

(Received 28 June 1965)

La possibilité d'attribuer la configuration thréo ou érythro à certains diastéréoisomères en chaîne ouverte par une analyse du premier ordre de leurs spectres RMN n'a été démontrée qu'exceptionnellement.

C'est ainsi, par exemple, que HYNE (1) a interprété les déplacements chimiques et les constantes de couplage des protons de deux α, β aminoalcools diastéréoisomères [la (-) éphédrine et la (+) pseudoéphédrine] en fonction de leurs configurations respectives (spectres relevés à 40 Mc).

Nos observations concernent divers couples racémiques diastéréoisomères obtenus par hydrogénation catalytique des mélanges cis + trans de styrènes substitués ayant fait l'objet d'une publication antérieure (2).



Les 3-p.anisyl-2-éthylbutyrate d'éthyle et valérate d'éthyle, ainsi que le 3-p.anisyl-2-méthylvalérate d'éthyle avaient déjà été décrits précédemment (3,4,5).

Le 3-p.anisyl-2-méthylbutyrate d'éthyle (éb.: 130°/1 mm) a été obtenu par hydrogénation sur nickel de Raney du 3-p.anisyl-2-méthylbut-2-énoate d'éthyle, synthétisé par l'intermédiaire d'une réaction de Réformatsky au départ de p.méthoxyacétophénone et d' α bromopropionate d'éthyle.

La séparation des couples racémiques diastéréoisomères a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse [Chromatographe F & M 720; colonne de 5 m; 20% Carbowax 20 M sur Diatoport W (80-100 mesh); 60 ml/min d'hydrogène; injection de 5 μ l à 185°; détection à 248° par catharomètre; programme de température de 100 à 240° (1°C / min)].

Les spectres RMN (60 Mc) des fractions piégées présentent des différences significatives ainsi qu'en témoigne l'exemple de la Figure 1.

Les déplacements chimiques des CH_2 et CH_3 de la fonction éthoxycarbone, notamment, permettent de distinguer facilement les couples d'isomères.

Ces composés admettent donc chacun une conformation privilégiée lors de la rotation autour de la liaison $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$.

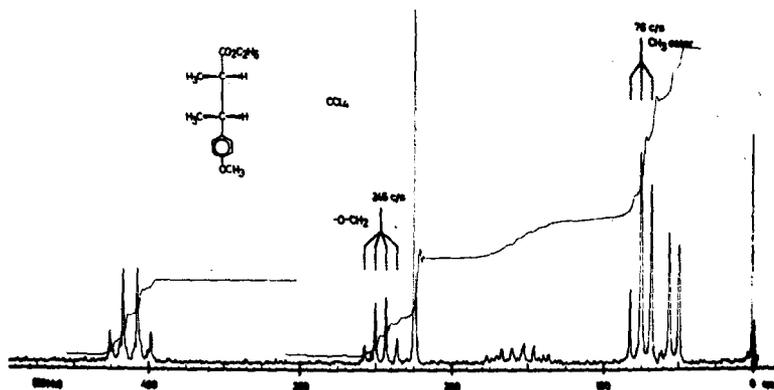
Les différents rotamères (à l'exception des formes éclipsées) des isomères thréo et érythro du 3-p.anisyl-2-méthylbutyrate d'éthyle sont représentés dans la Figure 2.

Pour l'isomère érythro, les interactions entre atomes non liés sont minimales dans la conformation I (et son antipode) et pour l'isomère thréo dans la conformation II (et son antipode).

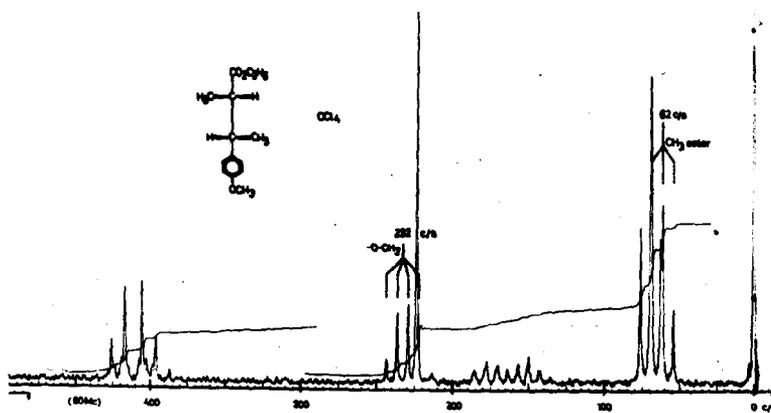
Dans ces deux conformères, les hydrogènes fixés sur les atomes de carbone asymétriques sont situés entre les groupes encombrants de l'atome asymétrique voisin.

La population élevée de ces conformères conditionne le spectre RMN.

FIG. 1

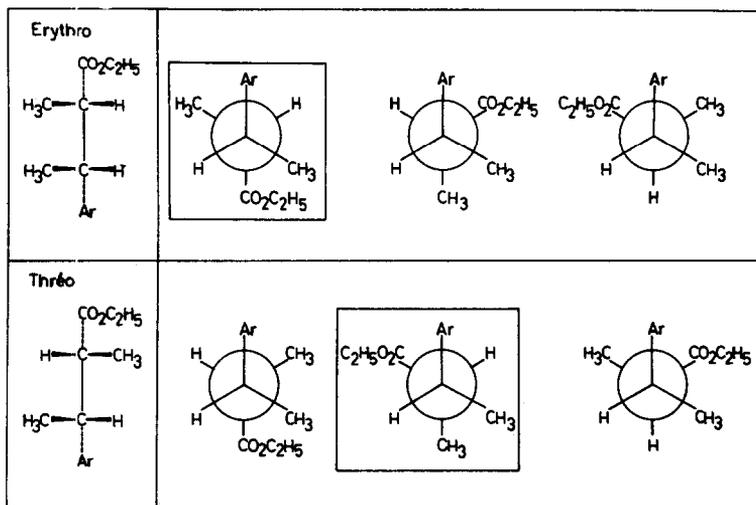
a-isomère érythro b-isomère thréo

a.



b.

FIG. 2

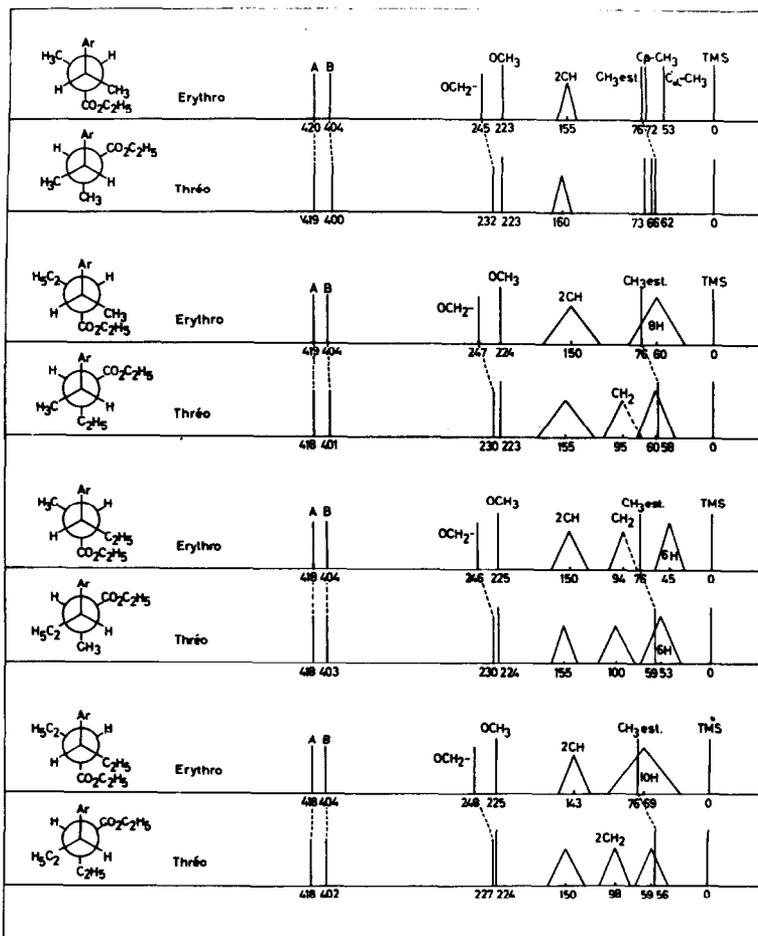


Sur cette base, il est possible d'attribuer la configuration thréo à la fraction dont les signaux de la fonction éthoxycarbone sont déplacés vers les champs élevés. En effet, dans ce conformère, la fonction éthoxycarbone et le noyau aromatique sont gauches l'un par rapport à l'autre. Il en résulte que les protons des groupes méthyle et méthylène subissent l'influence diamagnétique du noyau aromatique.

Ces mêmes caractéristiques se retrouvent dans tous les couples racémiques diastéréoisomères que nous avons étudiés et dont les spectres RMN sont schématisés dans la Figure 3.

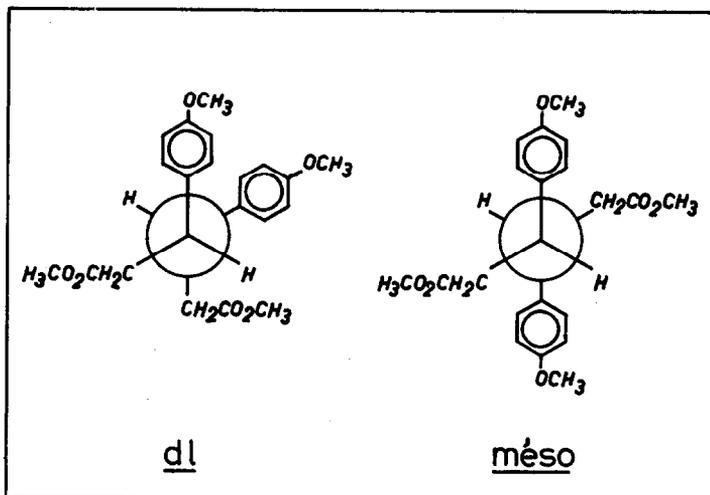
Signalons enfin que CURTIN et DAYAGI (6) ont relevé les spectres RMN des 3,4-bis p. anisyladipates de méthyle

FIG. 3



(méso et dl) et que ces auteurs suggèrent comme rotamères les plus abondants les formes représentées dans la Figure 4.

FIG. 4



Or, on constate que les signaux du CH_3 de l'ester et du CH_2 en α de cette fonction sont moins blindés ($\Delta \text{CH}_2 = 14$ c/s; $\Delta \text{CH}_3 = 11$ c/s) dans le dérivé dl que dans le dérivé méso.

L'analogie avec nos dérivés thréo et érythro est évidente.

En conclusion, nous avons montré que les couples racémiques diastéréoisomères dérivants du p-méthoxydihydrocinnamate d'éthyle peuvent être séparés par chromatographie en phase gazeuse et qu'il est possible de leur attribuer la configuration thréo ou érythro sur la base d'une analyse du premier ordre de leur spectre RMN.

Tous les spectres RMN décrits dans ce travail ont été relevés sur un spectrographe VARIAN A60 (60Mc). Les mesures ont été faites à deux concentrations (5% et 10 % p/v) dans le CCl_4 . Les déplacements chimiques sont exprimés en c/s à partir du TMS utilisé comme référent interne.

Nous remercions Mr R. POLAIN qui a relevé nos spectres RMN, ainsi que Mr M. WERNER qui s'est chargé des séparations chromatographique en phase gazeuse. Nous exprimons notre gratitude au Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) et au Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective pour l'aide financière qu'ils nous ont accordée.

REFERENCES.

1. J. HYNE, Can. J. Chem., 39, 2536 (1961).
2. M. BARBIEUX et R. H. MARTIN, Bull. Soc. Chim. Belges, 73, 703 (1964).
3. E. R. CLARK et R. D. ROBSON, J. Chem. Soc., 3714 (1959).
4. A. MÜLLER, M. MÉSZÁROS, M. LEMPER-SRÉTER et I. SZÁRA, J. Org. Chem., 16, 1003 (1951).
5. J. SHUKIS et J. RITTER, J. Am. Chem. Soc., 72, 1488 (1950).
6. D. Y. CURTIN et S. DAYAGI, Can. J. Chem., 42, 867 (1964).