

COUPLAGES A DISTANCE ENTRE PROTONS DIOXANNIQUES

Jean Delmau
Jean Duplan
Faculté des Sciences de Lyon

(Received 10 December 1965)

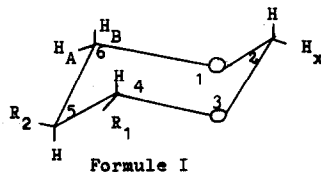
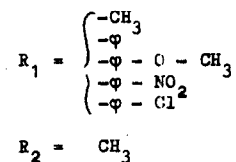
Une étude systématique de métadioxannes monosubstitués en 4 ou disubstitués en 4,5 (1.2.3) nous a montré que le proton dioxannique équatorial en position 2 a une résonance élargie par couplage à distance. Au contraire, le proton dioxannique axial présente toujours une raie fine, il est donc exempt de couplages à la précision de nos mesures.

Nous disposions d'un grand nombre de dérivés dioxanniques, dérivés synthétisés par le laboratoire du Centre d'Etudes Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique de l'Institut Français du Pétrole (4). Cela nous a permis de mettre en évidence et de mesurer non seulement des couplages connus sous le nom de couplages en "M" (5) à travers 4 liaisons, mais aussi d'autres couplages n'appartenant pas à cette catégorie.

Si ces couplages ont été signalés récemment (6), nous allons voir que, par une méthode particulièrement directe, nous sommes conduits à des résultats sensiblement différents.

DERIVES DISUBSTITUES DU TYPE 4-5-trans

Les composés examinés répondent à la formule générale I avec



Le spectre de H_X -une fois décomposé par son voisin axial avec $J = 6,3$ cps, $\nu_{H_{2e}} - \nu_{H_{2a}} = 23$ cps à 60 Mc- apparaît comme la partie X d'un couplage ABX avec :

$$\begin{aligned} \delta_{AB} &= 44 \text{ cps} \\ J_{AX} &= 1,0 \pm 0,05 \text{ cps (le couplage en M attendu)} \\ J_{BX} &= 0,45 \pm 0,05 \text{ cps} \\ 2D_+ - D_- &= 0,5 \text{ cps conduit à } 2D_+ = 44,7 \text{ cps} \\ & \qquad \qquad \qquad 2D_- = 44,2 \text{ cps} \end{aligned}$$

et à des raies centrales légèrement plus faibles.

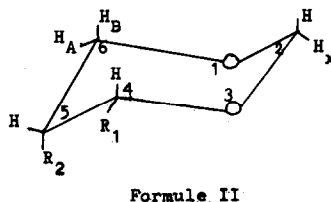
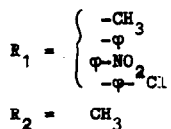
On obtient bien le spectre I si l'on reprend la figure précédente en introduisant le couplage avec H_{4a} qui décompose chacune des raies avec la constante de couplage :

$$J_{4a-2e} = 0,45 \text{ cps} = J_{6a-2e}$$

Les constantes introduites permettant d'interpréter complètement le spectre, il n'existe pas de couplage appréciable entre H_{5a} et H_{2e} .

DERIVES DISUBSTITUES DU TYPE 4,5-cis

Les composés examinés répondent à la formule générale II avec



Il faut encore ajouter le couplage entre le deutérium équatorial et H_{2e} , mais ce couplage sera évidemment très petit puisqu'égal à $J_{H_{5e}-H_{2e}} \cdot \frac{\gamma_D}{\gamma_H}$, avec $\frac{\gamma_D}{\gamma_H} = 0,1535$.

Finalement, il faut s'attendre à retrouver le spectre I des dérivés trans.

Le dérivé cis dans un premier temps doit donner exactement le même spectre puisque les constantes de couplage de H_{2e} avec les protons en 4 et 6 sont les mêmes ainsi que $\nu_A - \nu_B$. A ce spectre nous pouvons appliquer directement le couplage avec H_{5e} puisque cette fois nous avons $\nu_{H_{5e}} \gg \nu_{D_{5a}}$.

L'analyse du spectre est particulièrement simple et fait apparaître une constante de couplage :

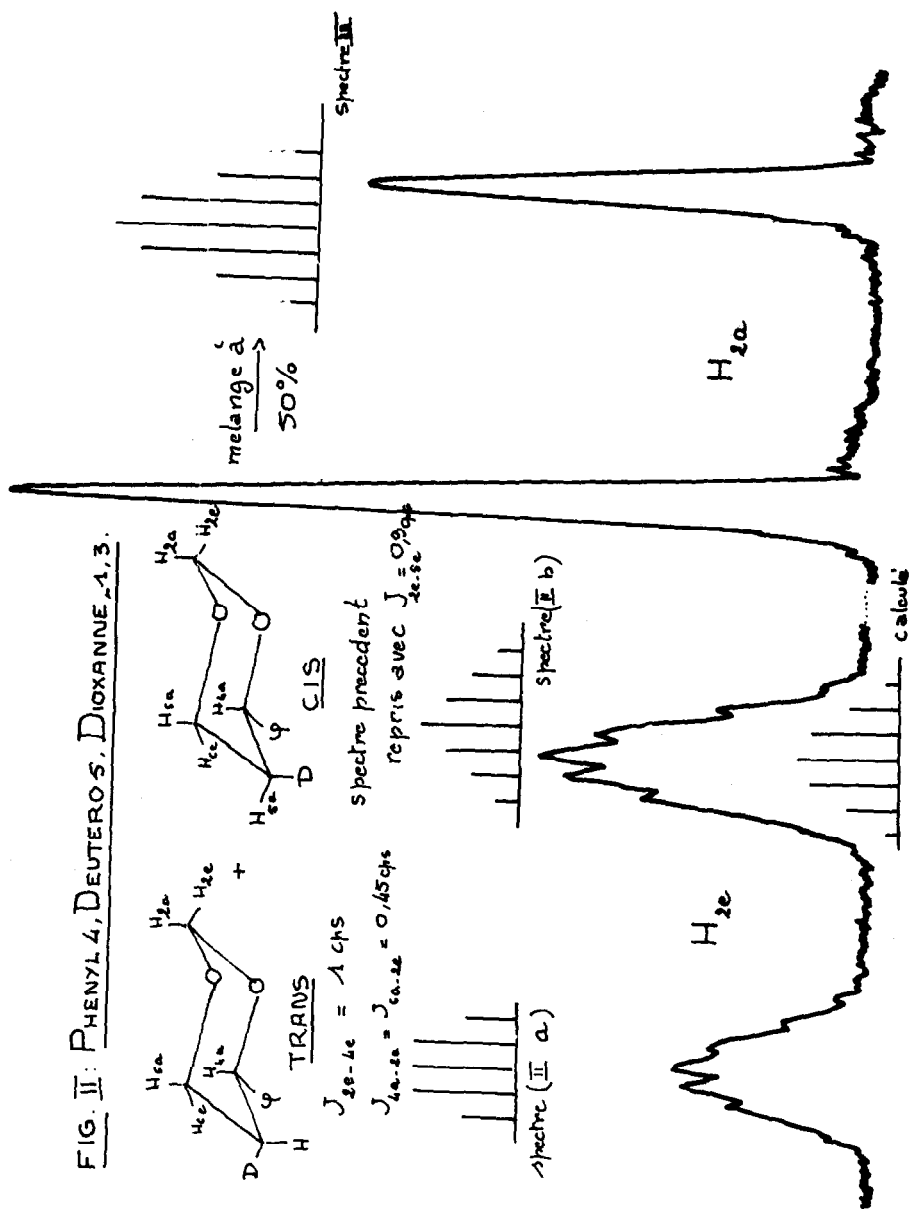
$$J_{5e-2e} = 0,9 \pm 0,1 \text{ cps}$$

le dérivé cis donnant lieu au spectre II.

On vérifiera que le spectre observé est bien la résultante II des deux spectres précédents II_a et II_b.

En conclusion, les métadioxannes présentent non seulement le couplage "M" $J_{2e-4e} = 1$ cps que l'on attendait, mais encore les couplages "inattendus" $J_{2e-4a} = J_{2e-6a} = 0,45$ cps à travers 4 liaisons et le couplage $J_{2e-5e} = 0,9$ cps à travers 5 liaisons.

Ces valeurs fort différentes de celles signalées (6) sont confirmées par la totalité des dérivés dissubstitués en 4,5 ainsi que par les mono substitués en 4. D'autre part, nous serons amenés à revenir sur le cas des dissubstitués en 4 et des trisubstitués (4,4,5 et 4,4,6) chez lesquels $\nu_{H_{2a}} - \nu_{H_{2e}}$ est faible et de signe contraire : alors que dans les dérivés précédents $\nu_{H_{2a}} - \nu_{H_{2e}} = 23$ cps à 60 Mc (le proton axial résonnant vers les champs forts), ce δ serait maintenant de ^{signe} contraire. En même temps dans ces composés il faut introduire de nouvelles valeurs pour les constantes de couplage à distance.



Références :

- (1) C.Barbier, J.Delmau and J.Ranft, Tetrahedron Letters N°45, 3339, (1964)
- (2) J.Delmau and C.Barbier, J. Chem. Phys., 41, 1106, (1964)
- (3) J.Delmau, Rev. Inst. Français Pétrole, 20 N°1, 94, (1965)
- (4) J.Delmau, M.Davidson, G.Parc, M.Hellin, Bull.Soc.Chim., 242, (1964)
- (5) M.Barfied, J. Chem. Phys., 41, 3825, (1964)
- (6) K.C.Ramey, J.Messick, Tetrahedron Letters, 49, 4423, (1965)