

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE FORMIATES
 DE N-METHYLPYPERIDINIUM α -METHYLES

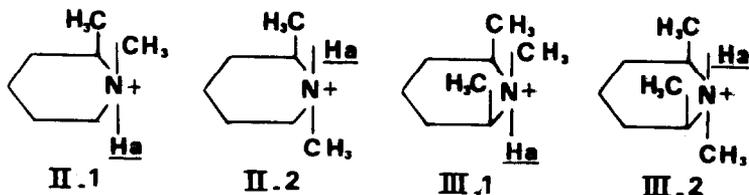
J.J. Delpuech et C. Gay

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure,
 24, rue Lhomond, Paris 5^e.

(Received 23 February 1966)

Nous décrivons les spectres de RMN des amines cycliques suivantes :
 N-méthyl (I), diméthyl 1-2 (II), triméthyl 1-2-6 cis (III) et trans (IV), pen-
 taméthyl 1-2-2-6-6 (V) pipéridines en solution formique 0,8 molaire.

L'échange du proton acide H_a du sel de pipéridinium obtenu est assez
 lent (nul à 30° C) pour bloquer l'inversion des liaisons de l'azote triva-
 lent de la forme amine libre (1,2). Les composés envisagés se comportent
 comme des cyclohexanes substitués, dont l'inversion très rapide ne permet de
 distinguer que les isomères géométriques, comme si le noyau était plan. Ce cas
 est celui de (II) et (III), dont le N-méthyle peut se disposer en position
 cis (Isomères II-1 et III-1) ou trans (II-2 et III-2) :



Le tableau I donne les déplacements chimiques δ et δ' et les constantes
 de couplage J et J' des deux sortes de groupes méthyle : celui lié à l'azote
 (N-CH₃) et celui ou ceux liés à un ou deux carbones en α (C-CH₃).

Le méthyle N-CH₃ fournit un doublet ($J \approx 5$ Hz) par couplage avec H_a
 pour (I), (IV) et (V), et deux doublets pour (III) et (II), correspondant aux
 isomères (III-1) et (III-2) d'une part, (II-1) et (II-2) d'autre part, de dé-
 placements chimiques δ_1 et δ_2 , légèrement différents, et de couplages J_1 et J_2
 sensiblement égaux. Ces deux doublets sont distincts pour (III) ($\delta_1 - \delta_2 = \Delta\delta > J_1$);
 le rapport R de leurs aires est égal à celui des populations des deux
 isomères ($R = 1,9$). Pour (II), $\Delta\delta = J_1$: l'apparence observée est celle

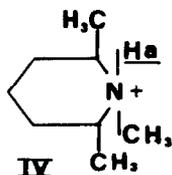
TABLEAU I

Données RMN de Sels de N-Méthylpipéridinium α -Méthylés.

Dérivé	N-Méthyl (I) [■]	Diméthyl 1-2 (II) [■]	Triméthyl 1-2-6 cis(III) [■] et trans(IV) [■]	Pentaméthyl 1-2-2-6-6(V) [■]	
δ_1 [■]	2,96 [■]	2,95 [■]	2,98 [■]	2,92	2,88
J_1 [■]	5,30	5,28	5,3	5,5	5,7
δ_2		2,86 [■]	2,72 [■]		
J_2		5,54	5,6		
δ_1°		1,41	1,46	1,42	1,47
J_1°		6,25	6,30	6,60	
δ_2°		1,34	1,36	1,39	1,45
J_2°		7,10	6,65	7,10	
$\delta_1 - \delta_2$		0,09	0,26		
$\delta_1^{\circ} - \delta_2^{\circ}$		0,06	0,10	0,03	0,02

[■] Mesure à 60 MHz (Appareil Varian A-60)[■] Mesure à 100 MHz (Appareil Varian HA-100).[■] δ (N-CH₃) et δ° (C-CH₂) en ppm par rapport au TMS; J (N-CH₃) et J^o (C-CH₂) en Hz; indices 1 et 2 pour les sites possibles.[■] Pour ces valeurs, voir également les références (6) et (7).

d'un triplet inégal dont l'aire de la composante centrale vaut la somme de celles des raies latérales ($R = 2,8$). Le bien fondé de cette interprétation est établi, soit par emploi d'un solvant deutéré ($D_2O + P_2O_5$), qui simplifie le spectre en supprimant les couplages, soit en opérant à deux fréquences (60 et 100 MHz). La présence d'un seul doublet pour (IV) est une confirmation de sa configuration, qui avait été déterminée par dédoublement en antipodes optiques (3) :



Le ou les méthyles C-CH₃ donnent lieu à des dédoublement de raies, à la fois par couplage (J_1 et J_2') et déplacement chimique (δ_1 et δ_2'), que l'on distingue par emploi de deux fréquences. Le corps (II) fournit encore deux doublets (couplage avec le proton tertiaire) correspondant à (II-1) et (II-2). Le rapport de leurs aires est égal à la valeur R précédente, à condition d'associer δ_1 à δ_1' , et δ_2 à δ_2' : les groupes N-CH₃ et C-CH₃ résonnent à champ faible pour un même isomère (à déterminer), de population plus abondante et de constantes de couplage plus faibles. Ces propositions sont identiques pour (III), mais $\Delta\delta' = \delta_1' - \delta_2'$ est, comme $\Delta\delta$, plus grand.

Les groupes C-CH₃ peuvent être cis ou trans par rapport à N-CH₃ à l'intérieur du composé unique IV, d'où également deux doublets, d'aires identiques; de même pour (V), mais avec disparition du couplage (absence de proton tertiaire).

Le parallélisme entre δ et δ' suggère une interaction mutuelle de N-CH₃ et des C-CH₃, plus accentuée entre (III-1) et (III-2) que entre (II-1) et (II-2). La comparaison de (II), (III), (IV) et (V) conduit, pour cette raison, à attribuer la valeur δ_1 , la plus voisine de 2,9-3,0 ppm, à (III-1) et (II-1); et δ_2 à (III-2) et (II-2).

Ceci est confirmé par une étude de la vitesse d'échange de Ha, vers 100° C, sous l'action de la base HCO_2^- (observation par élargissement et coalescence du doublet N-CH₃ (4)). Elle diminue par encombrement stérique autour de Ha (comparaison de (I) et (IV) par exemple). Or, l'expérience montre que seuls les doublets de déplacement δ , donnent lieu, à 100° C, à un échange appréciable. Ceci signifie bien que les isomères (III-1) et (II-1) possèdent

H_a en position trans par rapport aux C-CH₃. Le même phénomène explique les valeurs $R > 1$: on observe le produit cinétique dû à une protonation plus rapide des espèces (III-1) et (II-1), et non le produit thermodynamique, correspondant à une interaction minimale des méthyles (vraisemblablement (III-2) et (II-2)).

Le fait que δ_1 et δ_2 correspondent respectivement à δ_1 et δ_2 pour (II) et (III) (par comparaison de populations inégales d'isomères distincts) nous permet de supposer que, pour (IV) et (V), δ_1 correspond aux groupes C-CH₃ cis par rapport à N-CH₃. L'ensemble des valeurs δ' est alors compatible avec une interaction paramagnétique, en 1-2 pour δ_1 et δ_2 d'un même composé, et en 2-6 pour les déplacements δ_1 (ou δ_2) de la série des sels (II) à (V), analogue à des interactions 1-3 de méthyles 6 et 19 de stéroïdes (5).

Ces résultats montrent donc que le choix entre deux configurations, dont l'une encombre davantage l'accès d'un proton acide, peut se faire par l'étude de la vitesse à laquelle il s'échange.

Des expériences sont actuellement en cours pour déterminer avec précision la vitesse de transfert du proton H_a. Dans l'acide formique, celle-ci est augmentée par addition d'ion formiate; elle dépend donc de la quantité d'amine ajoutée au solvant acide, ce qui impose des comparaisons pour des concentrations équivalentes. Le temps moyen τ , s'écoulant entre deux départs consécutifs du proton, vaut 0,062 s à 100° C pour l'amine (I) en solution 0,8 molaire ; la variation de τ avec T fournit une énergie d'activation d'environ 18 kcal. mole⁻¹; la température de coalescence est abaissée de 106° à 71° C par addition de 3 moles de formiate de sodium.

Cette vitesse d'échange est considérablement accrue par l'emploi d'acides faibles (CHCl₂COOH; CH₂ClCOOH; CH₃COOH et CH₃CH₂COOH purs) et ralentie par celui d'acides forts (CF₃COOH; H₂SO₄ purs). Une température T croissante entraîne la coalescence, du (ou des) doublet N-CH₃. Puis, lorsque la durée de vie de la forme amine libre entre deux échanges devient suffisante, l'inversion des liaisons de l'azote trivalent rend équivalentes les interactions entre les groupes C-CH₃ et N-CH₃ (une seule valeur pour δ et pour δ'). A partir d'une certaine température, le spectre de N-CH₃ se simplifie en une raie unique, et celui du C-CH₃ soit en un doublet unique (cas de (II), (III) et (IV)) soit en une seule raie (cas de (V)).

Remerciements. Cette recherche a été effectuée dans le cadre des Laboratoires Associés au Centre National de la Recherche Scientifique (" Mécanismes de Ré-

actions "). Nous remercions d'autre part les Etablissements Michelin pour l'enregistrement des spectres sur Varian HA-100.

REFERENCES

1. M. Sanders et F. Yamada, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1882 (1963).
2. J. Elguero et R. Jacquier, Tetrahedron Letters, **47**, 1175 (1965).
3. A.D. Kuzovkov et G.P. Men'shikov, Zhur. Obshchei Khim., **20**, 1524 (1950).
4. J.J. Delpuech, Bull. Soc. Chim., 2695 (1964).
5. N.S. Bhacca et D.H. Williams, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, p. 4 et 37, Holden-Day, San Francisco (1964).
6. J.C.N. Ma et E.W. Warnhoff, Can. J. Chem., **43**, 1849 (1965).
7. J.K. Becconsall, R.A.Y. Jones et McKenna, J. Chem. Soc., 1726 (1965).