

CONFORMATION DE DIOXANNES-1,3-DISUBSTITUÉS EN 4

Jean Delmau

Jean Duplan

Faculté des Sciences de Lyon

(Received 9 April 1966)

Les dérivés cyclohexaniques avec de "gros" substituants, du type tertibutyle, peuvent se trouver dans des conformations croisées - twist-boat - : Les fortes interactions 1,3 liées à l'encombrement stérique du groupement tertibutyle leur interdisent en effet les conformations chaises avec substituant axial (1.2.3)

De la même façon nous nous proposons de montrer que le Méthyl-4-tertibutyl-4-dioxanne-1,3 ne peut se trouver dans une conformation chaise avec méthyle axial (Fig.I) - à fortiori avec tertibutyl axial - par suite des fortes interactions 1,3 que présenterait alors le méthyle axial.

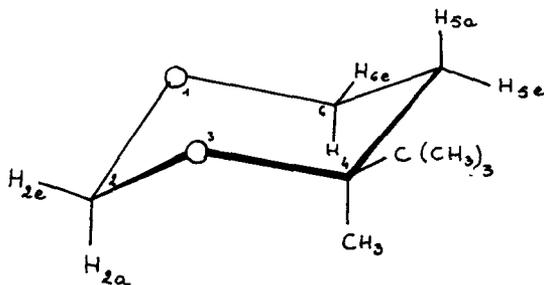


Fig I

En nous basant sur l'étude des déplacements chimiques relatifs des protons géminaux en 2, 5 et 6 et sur les constantes de couplage (protons vicinaux et couplages à distance) nous sommes amenés à considérer que la conformation fondamentale de ce produit est une conformation croisée représentée sur la figure II.

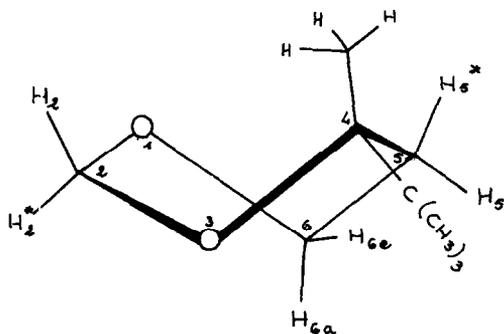


Fig II

#### Protons en position 2

Chez les dérivés dioxanniques dont la conformation est certainement du type chaise - monosubstitués ou disubstitués 4,5-trans - le déplacement relatif des protons dioxanniques est d'environ 23 cycles : Le proton équatorial résonne du côté des champs faibles et présente des couplages à distance (4). Cet écart de 23 cycles a principalement pour origine l'anisotropie des liaisons 3-4 et 1-6 au regard des protons  $H_{2a}$  et  $H_{2e}$ . Néanmoins il nous faut signaler que le moment dipolaire de la molécule dioxannique peut également contribuer à cette différenciation des protons en 2 (5,6).

Si le Méthyl-4-tertiobutyl-4-dioxanne-1,3 était sous forme chaise, cet écart de 23 cycles devrait être encore augmenté par suite de l'anisotropie de la liaison  $C - CH_3$  ; or, tout au contraire, les protons

dioxanniques présentent un déplacement chimique relatif extrêmement faible - de l'ordre de 6cps - et c'est le proton qui résonne vers les champs forts qui présente des couplages à distance.

Voyons comment au contraire une forme croisée - celle dans laquelle le tertio-butyle est quasi équatorial - permet de rendre compte de ces caractéristiques du spectre :

Les liaisons 3-4 et 1-6 (voir modèles Dreiding) ne différenciant plus les protons dioxanniques, la principale cause d'anisotropie tient à la liaison C - CH<sub>3</sub> (Méthyle pseudo-axial). Le calcul (7.8.9) montre que le proton H<sub>2</sub> est déplacé de 0,1ppm vers les champs forts. D'autre part, c'est ce même proton H<sub>2</sub> qui présente des couplages à distance et principalement un couplage d'environ 0,6cps. Ceci n'est pas pour nous surprendre puisque dans la structure croisée envisagée H<sub>2</sub> et H<sub>6e</sub> sont "presque" dans la situation des couplages M. Néanmoins ce "presque" se traduit par une diminution du couplage qui valait 1cps dans le "vrai" couplage en M entre H<sub>2e</sub> et H<sub>6e</sub> (4).

Les valeurs de J et de  $\delta$  des protons 2 confirment donc bien notre hypothèse de conformation croisée.

#### Protons en position 5 et 6

##### a) Déplacements chimiques

Dans la conformation chaise I l'anisotropie du cycle dioxannique ferait attendre  $\delta_{5a-5e} \approx 0,6\text{ppm}$  ; ajouter un substituant équatorial ne change rien à ce déplacement relatif (On vérifie sur le Méthyl-2-dioxanne que  $\delta_{5a-5e} = 0,6\text{ppm}$ ), tandis que le méthyle axial, quant à lui, doit réduire cet écart d'environ 0,3ppm.

En définitive  $\delta_{5a-5e}$  dans la forme I devrait être d'environ 0,3ppm or on observe un écart de 1ppm.

Examinons au contraire l'effet des anisotropies de liaison dans le cas de la structure croisée II.

Si l'on peut encore parler de protons quasi axiaux et quasi équatoriaux en 6, il nous faut distinguer les protons en 5 : nous les désignerons par  $H_5$  et  $H_{5^*}$ .

$H_5$  et  $H_{5^*}$  sont différenciés seulement par les substituants en 4 puisque les liaisons 3-4 et 1-6 ont même position relative par rapport à ces protons. Les effets de ces substituants sur les constantes d'écran  $\sigma_H^-$  et  $\sigma_{H^*}^-$  sont les suivants :

| ppm                                 | $\Delta\sigma_{H_5}^-$ | $\Delta\sigma_{H_{5^*}}^-$ |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------------|
| C - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | - 0,2                  | +0,1                       |
| CH <sub>3</sub>                     | - 0,2                  | +0,1                       |
| Résultat                            | - 0,4                  | +0,2                       |

Bien que le résultat, de 0,6ppm entre  $H_5$  et  $H_{5^*}$ , soit encore inférieur à la valeur de 1ppm observée, l'accord est bien meilleur que dans l'hypothèse précédente et cet écart peut encore être réduit si on fait intervenir les effets du moment dipolaire de la molécule.

De la même façon confirmation est apportée par le déplacement relatif de 0,1ppm des protons en position 6 : Le calcul laisse prévoir dans l'hypothèse de la conformation chaise un  $\delta$  légèrement inférieur à 0,6ppm tandis que la forme croisée conduit à un écart d'environ 0,2ppm beaucoup plus proche de la réalité.

#### b) Constantes de couplage

Les constantes de couplage entre protons vicinaux suivent en gros la célèbre courbe de Karplus (10) : J décroît lorsque l'angle dièdre  $\theta$  augmente de 0 à 180 degrés, pour augmenter ensuite lorsque  $\theta$  augmente de 90 à 180 degrés. Néanmoins ces constantes dépendent aussi du voisinage (11) et en particulier dans les dioxannes sous forme chaise nous avons trouvé les valeurs suivantes : (12)

$$|J_{6e-5e}| = 2,5\text{cps} \quad \text{angle dièdre } \alpha$$

$$|J_{6e-5a}| = 4,5\text{cps} \quad \text{angle dièdre } \beta$$

$$|J_{6a-5e}| = 3,1\text{cps} \quad \text{angle dièdre } \gamma$$

Les couplages ayant, comme nous allons le voir, des valeurs différentes, voyons comment une structure croisée permet d'en rendre compte:

Le spectre observé, du type ABXY, nous conduit à des couplages :

$$|J_{6e-5}| = 1,2\text{cps} \quad \text{angle dièdre } \alpha'$$

$$|J_{6e-5^*}| = 5\text{cps} \quad \text{angle dièdre } \beta'$$

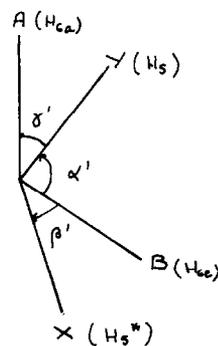
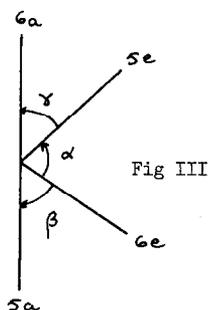
$$|J_{6a-5}| = 4\text{cps} \quad \text{angle dièdre } \gamma'$$

$\alpha$  ayant augmenté, la constante de couplage correspondante a diminué comme le voulait la courbe de Karplus.

Dans le même temps  $\beta$  et  $\gamma$  ayant diminué, il leur correspondent des constantes plus fortes.

Néanmoins, il nous faut signaler une anomalie : La constante  $|J_{6a-5a}|$  qui, dans les formes chaises est voisine de 11cps et correspond à un angle d'environ 180 degrés devrait diminuer légèrement dans la forme croisée (très faible pente); or nous trouvons  $|J_{6a-5^*}| = 13\text{cps}$ .

Pour en terminer avec ces questions de couplages, signalons que le méthyle présente un couplage à distance de 1 cps avec  $H_5$ , couplage qui a déjà été signalé dans les stéroïdes (13).



### Conclusion

Il semble que la conformation fondamentale du Méthyl-4-tertiobutyl-4-dioxanne-1,3 soit croisée : La forme chaise lui est interdite par suite des interactions 1,3 qui interviendraient entre méthyle et protons axiaux, interactions plus grandes que dans les cyclohexanes puisque la liaison C - C qui valait 1,54A est ramenée à 1,42A dans le cas de la liaison C - O -

La forme croisée envisagée avec tertio-butyle quasi équatorial permet de minimiser les interactions correspondant à des formes éclipsées et les interactions liées à l'encombrement stérique des deux substituants. En faveur de cette structure on peut ajouter une justification avancée pour certains dioxannes (14) : Il y aurait stabilisation par interaction des protons méthyliques avec un doublet de l'oxygène.

Nous sommes amenés à étendre cette conclusion - conformation fondamentale croisée - à un certain nombre de dioxannes disubstitués en 4 ou trisubstitués en 4,4,5 ou 4,4,6 pour lesquels nous avons précédemment envisagé la seule conformation chaise.

Dans les études en cours sur des dioxannes certainement sous forme chaise, les anisotropies de liaison ne suffisent plus pour expliquer certains déplacements relatifs entre protons géminaux; aussi avons nous été conduits à envisager l'hypothèse d'une action différenciée du moment dipolaire de la molécule sur les deux protons étudiés. Si l'on retient cette éventualité, dans le cas des formes croisées il devient possible de rapprocher les valeurs prévues des résultats expérimentaux.

Terminons en remerciant les chercheurs du Centre d'Etudes Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique de l'Institut Français du Pétrole qui ont synthétisé tous ces dioxannes (15).

Les spectres ont été effectués sur Varian-A-60.

Bibliographie

- (1) H.Feltkamp, N.C.Francklin, *Tetrahedron Letters* N°47, 3535, (1964)
- (2) N.L.Allinger, L.A.Friberg *J.A.C.S.* 82, 2393 (1960)  
N.L.Allinger *J.A.C.S.* 81, 5527 (1959)
- (3) E.Eliel *Stereochemistry of Carbon Compounds* Mc Graw Hill (1962)
- (4) J.Delmau, J.Duplan *Tetrahedron Letters* N°6, 559, (1966)
- (5) A.D.Buckingham *Canad. J. of Chem.* 38, 300, (1960)
- (6) Résultats à paraître.
- (7) L.M.Jackman. *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry.* (Pergamon Press)
- (8) H.M. Mc.Connell. *J.Chem.Phys.* 27, 226, (1957)
- (9) J.I.Musher *J.Chem.Phys.* 35, 1159 (1961)
- (10) M.Karplus, D.H.Anderson, *J.Chem.Phys.* 30 (1959)  
M.Karplus. *J.Chem.Phys.* 30, 11, (1959)  
H.S.Gutowsky, M.Karplus, O.M.Grant *J.Chem.Phys.* 31, 1278, (1959)
- (11) M.Karplus, *J.A.C.S.* 85, 2870, (1963)  
M.Karplus *J.A.C.S.* 84, 2558, (1962)  
M.Barfield, D.M.Grant *J.A.C.S.* 85, 1899, (1963)
- (12) J.Delmau, C.Barbier *J.Chem.Phys.* 41, 1106, (1964)  
C.Barbier, J.Delmau, J.Ranft. *Tetrahedron Letters* 45, 3339, (1964)
- (13) G.W.Shoppee, F.P.Johnson, R.Lack, S.Sternhell.  
*Tetrahedron Letters* 34, 32319, (1964)
- (14) J.E.Anderson. *Quarterly Reviews.* Vol.XIX N°4, p 486 (1965)
- (15) J.Delmau, M.Davidson, G.Parc, M.Hellin.  
*Bull.Soc.Chim.* p 241 (1964)