

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE-IV (1)

INFLUENCE DE LA STEREOCHIMIE DES GROUPES HYDROXYLE, ACETOXYLE  
ET METHYLE SUR LE DEPLACEMENT CHIMIQUE D'UN FLUOR VICINAL.

Jacques A.MARTIN

Institut d'Electronique, Faculté des Sciences,

91 - Orsay, France

Michèle CHAUVIN et Jacques LEVISALLES

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences,

54 - Nancy, France

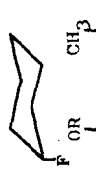



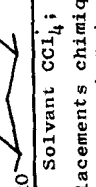
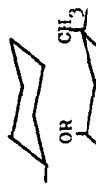



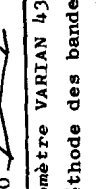
(Received 13 April 1966)

Le Tableau I regroupe les déplacements chimiques du fluor dans quelques composés renfermant un atome de fluor fixé sur un cycle cyclohexanique en les comparant au fluorure de cyclohexyle. Ce tableau appelle les commentaires suivants :

1) Lorsque l'angle dièdre F - C - C - OR vaut environ  $180^\circ$ , il n'y a pas de changement sensible dans le déplacement chimique du fluor (n° 1 et 2).

2) Lorsque l'angle dièdre F - C - C - OR vaut environ  $60^\circ$ , le déplacement chimique du fluor augmente de 15,3 à 22,3 ppm (n° 1 et 3 ; n° 6 et 7, 8, 9, 10).

T A B L E A U I  
Déplacements Chimiques  $\Phi^*$  du Fluor en p.p.m.  
dans les Dérivés du Fluorocyclohexane et du Fluorocyclohexane <sup>a</sup>

					$\Phi^*$	$\Delta^b$						$\Phi^*$	$\Delta^c$	$\Delta'^b$
1 $\bar{1}$	2 $\bar{2}$	3 $\bar{3}$	4 $\bar{4}$	5 $\bar{5}$	186,0(2)	0	6 $\bar{6}$	7 $\bar{7}$	8 $\bar{8}$	9 $\bar{9}$	10 $\bar{10}$	165,5(2) <sup>c</sup>	0	
	a:R=H b:R=Ac	a:R=H b:R=Ac	a:R=H b:R=Ac	a:R=H b:R=Ac	184,8(5) 186,7(5)	- 1,2 + 0,7	a:R=H b:R=Ac	a:R=H b:R=Ac	a:R=H b:R=Ac	a:R=H b:R=Ac	a:R=H b:R=Ac	183,5(5) 183,4(5)	+18,0 +17,9	
					204,5(5) 201,3(5)	+18,5 +15,3						182,5(3)	+17,0	
					178,5(5) 180,0(5)	- 7,5 - 6,0						187,6(5) 187,8(5)	+22,1 +22,3	
					197,5(5) 194,3(5)	+ 9,5 + 8,3						186,2(5) 185,4(5)	+20,7 +19,9	

<sup>a</sup> Solvant  $\text{CCl}_4$ ; Référence interne:  $\text{CFCl}_3$ ; Spectromètre VARIAN 4302 opérant à 56,4 MHz. Les déplacements chimiques sont mesurés à 25°C par la méthode des bandes latérales à 0,05 p.p.m. près. L'écart ( $\Phi^* - \Phi$ ) entre valeurs mesurées  $\Phi^*$  et valeurs extrapolées à dilution infinie  $\Phi$  peut être considéré comme nul pour les acétates; il est de l'ordre de + 0,3 p.p.m. pour les alcools.

<sup>b</sup>  $\Delta = \Phi^*(\bar{n}) - \Phi^*(\bar{1})$ ,  $\bar{2} \leq n \leq 5$ ;  $\Delta' = \Phi^*(\bar{n}) - \Phi^*(\bar{6})$ ,  $\bar{7} \leq n \leq \bar{10}$ .

<sup>c</sup> Solvant  $\text{CFCl}_3$ , à - 88°C

<sup>d</sup> La même valeur est obtenue avec  $\text{CFCl}_3$  comme solvant.

3) Un groupe méthyle cis diaxial diminue le déplacement chimique du fluor de 6,3 à 7,0 ppm (n° 4 et 2; n° 5 et 3).

Les deux premiers commentaires confirment pleinement la suggestion, faite par HALL et MANVILLE (4), que le déplacement chimique du fluor dans les fluoropyranosides dépend surtout de la conformation du système F - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> - OR. Lorsque les fluoropyranosides à fluor axial de HALL et MANVILLE (4) ne diffèrent que par la configuration de C-2, le passage d'un groupe OAc ou OBz de la conformation trans à la conformation gauche déplace le signal du fluor de 10,1 à 11,0 ppm vers les champs les plus élevés, au lieu de 14,6 ppm (2b et 3b) ou 14,3 ppm (4b et 5b) dans les acétates stéroïdes. L'accord est donc qualitativement satisfaisant.

Dans le cas des alcools stéroïdes correspondants, le déplacement du signal du fluor axial est de 19,7 ppm (2a et 3a) ou de 19,0 ppm (4a et 5a). Cette différence entre les alcools et les acétates provient probablement en partie de la liaison hydrogène, possible dans les alcools 3a et 5a.

Signalons par ailleurs que cette influence de la conformation respective du fluor et du groupe OH se retrouve dans les fluoro-1 indanols-2 (3) : Le composé cis donne un signal à 188,7 ppm ; le composé trans un signal à 176,6 ppm : là encore le composé, où l'angle dièdre F - C - C - O est petit, possède un déplacement chimique supérieur à celui du diastéréoisomère, où cet angle dièdre est élevé.

Les corps nouveaux utilisés dans ce travail, ont des analyses et des spectres en accord avec les structures indiquées. Leur préparation sera décrite ultérieurement (5).

#### REFERENCES

- 1) 3ème mémoire : F.HEMMERT, A.LABLACHE-COMBIER, B.LACOUME et J.LEVISALLES, Bull. Soc. Chim. France, 982,(1966)
- 2) F.A.BOVEY, E.W.ANDERSON, F.P.HOOD et R.L.KORNEGAY, J. chem. Phys., 40, 3099 (1964)
- 3) G.ARANDA, J.JULLIEN et J.A.MARTIN, Bull. Soc. Chim. France (1966), sous presse.
- 4) L.D.HALL et J.F.MANVILLE, Chem. and Ind., p. 991 (1965)
- 5) M.CHAUVIN et J.LEVISALLES, en préparation.