

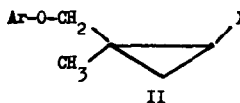
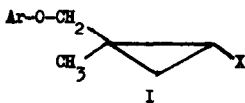
EFFET DE SOLVANTS EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE. II. DETERMINATION
DE LA CONFIGURATION DE CYCLOPROPANE CARBONITRILES, D'ACIDES CYCLOPROPANE
CARBOXYLIQUES ET DE LEURS ESTERS METHYLIQUES.

Jacqueline SEYDEN-PENNE,[■] Tekla STRZALKO[■] et Michel PLAT[■]

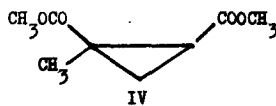
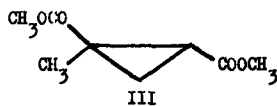
[■] Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris et [■] Laboratoire
de Pharmacie Galénique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

(Received 9 May 1966)

Nous avons montré (1) que par examen des spectres de R.M.N. de cyclopropane carboxamides I ou II (X= CONH₂) dans le deutérochloroforme d'une part et le benzène ou la pyridine d'autre part, nous pouvions déterminer les configurations de chaque stéréoisomère pris séparément.



On observe le même type d'effet solvant - à quelques détails près - pour les nitriles (I ou II, X= CN), les acides (X= COOH) et les esters méthyliques (X= COOCH₃). Ces résultats sont généralisables à d'autres esters cyclopropane carboxyliques tels que ceux qui ont été examinés par WHARTON et BAIR (2) ou aux esters III et IV.



Pour les nitriles et les esters $\Delta\pi$ - c'est à dire $\delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{pyridine}}$ (3) - est peu significatif (± 5 à 8 cps) tandis que $\Delta\psi$ ($\delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{benzène}}$) permet sans ambiguïté une assignation de configuration.

- Le $\Delta\psi$ des méthylènes exocycliques des nitriles I (X= CN) varie de + 45 à + 55 cps; celui des dérivés II (X= CN) est de + 22 à + 30 cps.

Le $\Delta\psi$ des mêmes protons des esters I (X= COOCH₃) est de + 20 à + 30 cps, celui des esters II (X= COOCH₃) est de 0 à + 10 cps. Dans les deux cas, les valeurs les plus élevées sont attribuables aux composés dont le noyau aromatique est substitué par un halogène.

- L'effet solvant est inversé pour les méthyles : ceux-ci ont un $\Delta\psi$ de l'ordre de + 20 cps pour I (X= CN) et de + 35 cps pour II (X= CN).

Les esters donnent un $\Delta\psi$ voisin de zéro pour I (X= COOCH₃) et de l'ordre de + 15 à + 19 cps pour II (X= COOCH₃). On note la même différence entre III et IV. La nature du substituant sur le cycle aromatique n'intervient pas sur la grandeur du $\Delta\psi$.

Nous portons dans le tableau I les déplacements chimiques des méthylènes exocycliques des nitriles et des esters étudiés, dans le tableau II ceux des méthyles. Ils sont exprimés en cycles par seconde par rapport au T.M.S. pris comme étalon interne. Les mesures sont faites à 60 Mc et sur des solutions à 10 % en volume du composé dans chaque solvant. Nous avons également relevé les spectres dans CCl₄ : nous ne notons que des différences minimales (≤ 2 cps) et avons donc conservé CDCl₃ comme référence pour la raison mentionnée précédemment (1).

Pour les acides dont les déplacements chimiques sont portés dans les ta-

bleaux III et IV, $\Delta\psi$ et $\Delta\pi$ sont significatifs - ce dernier est à notre avis plus tranché. En effet si l'on considère les méthylènes des isomères I (X= COOH) $\Delta\psi$ varie de + 30 à + 40 cps tandis que $\Delta\pi$ est nul. Pour les isomères II (X= COOH) $\Delta\psi$ est de l'ordre de + 5 à + 18 cps et $\Delta\pi$ varie de - 15,5 à - 17 cps. Des valeurs inversées se retrouvent pour les méthyles : les dérivés I (X= COOH) ont un $\Delta\psi$ de + 4 à + 7 cps et un $\Delta\pi$ de - 11 à - 15 cps ; les acides II (X= COOH) ont un $\Delta\psi$ de + 18 à + 23 cps et un $\Delta\pi$ nul.

Il semble donc que seuls les dérivés dont le groupement fonctionnel renferme un hydrogène protonisable (acides, amides) donnent suivant leur stéréochimie un effet solvant caractéristique avec la pyridine. En revanche, les déplacements diamagnétiques induits par le benzène sont dans ces quatre cas fonction de la configuration de la molécule étudiée. Cette différence de comportement est à rapprocher des récents résultats de WILLIAMS (4) et de GREEN (5).

REFERENCES

1. J. SEYDEN-PENNE, T. STRZALKO, M. PLAT, Tetrahedron Letters, 4597 (1965)
2. P.S. WHARTON, T.I. BAIR, J. Org. Chem., **30**, 1681 (1965)
3. D.H. WILLIAMS, D.A. WILSON, J. Chem. Soc., (B), 144 (1966)
4. D.H. WILLIAMS, Tetrahedron Letters, 2305 (1965)
5. G.F.H. GREEN, J.E. PAGE, S.E. STANFORTH, J. Chem. Soc., 7328 (1965)

TABLEAU I

 δ_{CH_2} (centre de gravité d'un système AB)

X= CN	I			II		
Ar	: CDCl ₃	ψ	$\Delta\psi$: CDCl ₃	ψ	$\Delta\psi$
C ₆ H ₅	: 231	185 [*]	+ 46	: 241 [*]	219 [*]	+ 22
(2) CH ₃ -C ₆ H ₄	: 230,5	184,5 [*]	+ 46	: 241 [*]	216,5 [*]	+ 24,5
(4) CH ₃ -C ₆ H ₄	: 228,5	185 [*]	+ 43,5	: 239 [*]	219 [*]	+ 20
(4) Cl-C ₆ H ₄	: 229	174 [*]	+ 55	: 238,5	208 [*]	+ 30,5
(2,4) CH ₃ , Cl-C ₆ H ₃	: 229	176,5 [*]	+ 52,5	: 239	209,5 [*]	+ 30
β naphthyl	: 238	187 [*]	+ 51	: 246 [*]	224,5 [*]	+ 21,5
	:			:		
	:			:		
X= COOCH ₃	:			:		
	:			:		
	:			:		
C ₆ H ₅	: 230 [*]	200 [*]	+ 30	: 246 [*]	243	+ 3
(2) CH ₃ -C ₆ H ₄	: 230 [*]	203 [*]	+ 27	: -	-	-
(4) CH ₃ -C ₆ H ₄	: 226 [*]	205,5 [*]	+ 20,5	: 242	241	+ 1
(4) Cl-C ₆ H ₄	: 226 [*]	191,5 [*]	+ 34,5	: 243,5 [*]	232	+ 11,5
(4) Br-C ₆ H ₄	: 223,5	186,5	+ 37	: 244	230,5 [*]	+ 13,5

* singulet

TABLEAU II

 δ_{CH_3}

X= CN	I			II		
Ar	ψ	$\Delta\psi$	ψ	$\Delta\psi$	ψ	$\Delta\psi$
C_6H_5	88,5	67	+ 21,5	79,5	45,5	+ 34
(2) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	89	66	+ 23	81	45	+ 36
(4) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	89	67	+ 22	79,5	45	+ 34,5
(4) $\text{Cl-C}_6\text{H}_4$	88	65	+ 23	78	43	+ 35
(2,4) $\text{CH}_3, \text{Cl-C}_6\text{H}_3$	89	65,5	+ 23,5	80	44	+ 36
β -naphthyl	91	69	+ 22	79,5	42	+ 37,5
X= COOCH_3						
C_6H_5	82	83	-1	81	65	+ 16
(2) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	82	83	- 1	-	-	-
(4) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	81	83,5	- 2,5	80,5	65,5	+ 15
(4) $\text{Cl-C}_6\text{H}_4$	80,5	80,5	0	79,5	62,5	+ 17
(4) $\text{Br-C}_6\text{H}_4$	79,5	78,5	1	80	61	+ 19
		III			IV	
	84	87	- 3	83	66	+ 17

TABLEAU III

 δ_{CH_2} (centre de gravité d'un système AB)

X= COOH

I

II

Ar	: CDCl ₃	ψ	π	$\Delta\psi$	$\Delta\pi$: CDCl ₃	ψ	π	$\Delta\psi$	$\Delta\pi$
C ₆ H ₅	: 229,5 ^m	196 ^m	231	+33,5	-1,5	: 246 ^m	236,5 ^m	262 ^m	+9,5	-16
(2)CH ₃ -C ₆ H ₄	: 230,5	199	230	+31,5	+0,5	: 245 ^m	234,5	260,5 ^m	+10,5	-15,5
(4)CH ₃ -C ₆ H ₄	: 228 ^m	199,5 ^m	230	+28,5	-2	: 244,5 ^m	239 ^m	261	+5,5	-16,5
(4)Cl-C ₆ H ₄	: 227 ^m	185 ^m	228 ^m	+42	-1	: 244 ^m	225,5	260	+18,5	-16
(2,4)CH ₃ , Cl-C ₆ H ₃	: 228,5	187,5	229,5	+41	-1	: 245	227	261	+18	-16
(4)Br-C ₆ H ₄	: 227 ^m	180,5 ^m	228,5	+46,5	-1,5	: 243,5 ^m	227,5	260,5	+16	-17
β naphtyl	: 236 ^m	201,5 ^m	237	+34,5	-1	: -	-	-	-	-

^m singulet

TABLEAU IV

 δ_{CH_3}

C ₆ H ₅	: 85	79,5	96	+6,5	-11	: 81	61	81	+20	0
(2)CH ₃ -C ₆ H ₄	: 86	80	97	+6	-11	: 82	61,5	81	+20,5	+1
(4)CH ₃ -C ₆ H ₄	: 84	80,5	96,5	+3,5	-12,5	: 81,5	63	80	+18,5	+1,5
(4)Cl-C ₆ H ₄	: 84	77	95	+7	-11	: 81	57,5	79	+23,5	+2
(2,4)CH ₃ , Cl-C ₆ H ₃	: 81	77	96	+4	-15	: 81	59	82	+22	+1
(4)Br-C ₆ H ₄	: 84	77	94,5	+7	-10,5	: 80	54	80	+26	0
β naphtyl	: 88	83,5	99,5	+4,5	-11,5	: -	-	-	-	-