

ANALYSE CONFORMATIONNELLE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

VI.<sup>(a)</sup> GRANDEURS THERMODYNAMIQUES REGISSANT L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL DES 4,4-DIMETHYLCYCLOHEXANOL, 4,4-DIMETHYL-1-CHLOROCYCLOHEXANE, 4,4-DIMETHYLCYCLOHEXYLAMINE ET 4,4-DIMETHYL-1-ACETOXYCYCLOHEXANE, ET DES 3-CHLORO- ET 3-HYDROXY-SPIRO-[5,5]-UNDECANE.

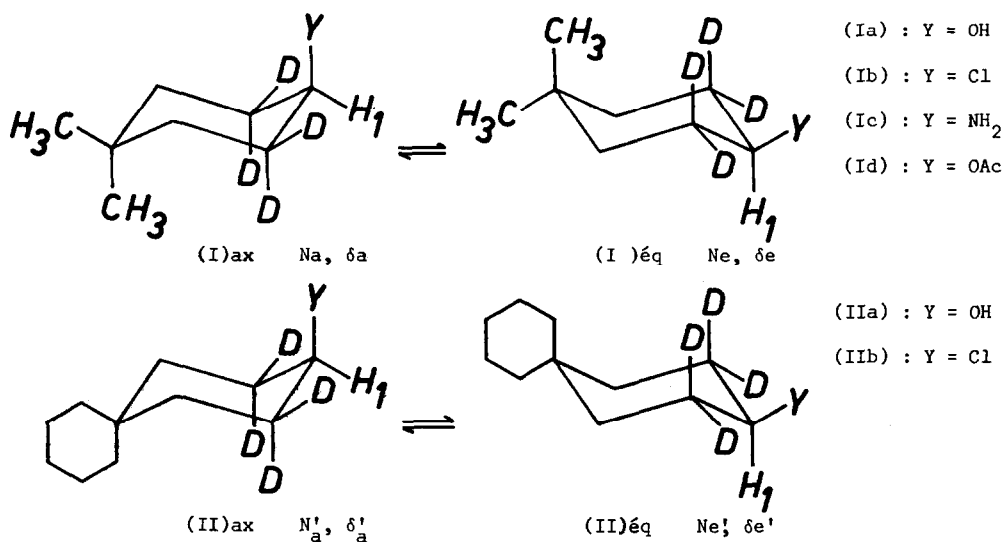
G. Ransbotyn,<sup>(\*)</sup> R. Ottinger, J. Reisse et G. Chiurdoglu.

Laboratoire de Chimie Organique E.P., Université Libre de Bruxelles.

50, av. F.D. Roosevelt, Bruxelles (Belgique).

(Received in France 8 February 1968; accepted for publication 23 February 1968)

Les équilibres suivants ont été étudiés, par RMN, en utilisant la méthode d'Elieil modifiée (1,2,3,4) :



Si l'on fait l'hypothèse de l'absence d'une quelconque influence du ou des groupes en position 4 sur le glissement chimique du proton H<sub>1</sub>, les dérivés cis- et trans-4-t.butylés des hydroxy-, chloro-, amino- et acétoxy-cyclohexane constituent des modèles satisfaisants des conformations (I)ax ou (II)ax, (I)éq ou (II)éq, respectivement.

(a) Article précédent dans la même série : cf référence (4).

(\*) Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

Cette hypothèse, que l'on peut exprimer par les deux égalités suivantes :

$$\delta_a = \delta'_a = \delta_{\text{cis-4-t.butyl-}} \quad (1)$$

$$\delta_e = \delta'_e = \delta_{\text{trans-4-t.butyl-}} \quad (2)$$

(à même température)

n'est certainement pas rigoureuse et demeure un point controversé de ce type d'études (5).

Le récent travail de Eliel et Martin (6), ainsi que les résultats obtenus dans ce laboratoire (7,8), permettent d'apprécier les limites de validité de cette hypothèse, notamment dans le cas des dérivés 4,4-diméthylés. Ils nous confirment dans l'idée que la méthode utilisée demeure, actuellement, l'une des méthodes d'analyse conformationnelle quantitative les plus exactes.

L'examen du tableau I met clairement en évidence la similitude de comportement conformationnel des systèmes (Ia) et (IIa). Cette similitude est particulièrement frappante, compte tenu de l'influence très marquée du solvant sur l'équilibre conformationnel de ces dérivés ( $Y = OH$ ), influence qui se retrouve pratiquement identique pour les deux composés. Par ailleurs le comportement conformationnel des systèmes (Ia) et (IIa) est également semblable à celui du cyclohexanol,<sup>(10)</sup> dans le décalane (1), et dans le tétraméthylènesulfoxyde (ce travail), ( $-\Delta G_{OH}^{\circ} = 770 \text{ cal/mole}$ ,  $-\Delta H_{OH}^{\circ} = 875 \text{ cal/mole}$ ,  $\Delta S_{OH}^{\circ} = -0,35 \text{ cal/mole degré}$ ).

Ainsi donc, le cyclohexanol, le 4,4-diméthylcyclohexanol et le spiro-[5,5]-undécane-3-ol paraissent caractérisés par des grandeurs thermodynamiques conformationnelles comparables.

Ce résultat tend à prouver que les déformations de squelette introduites par le carbone néopentylique (angle C-C-C proche de  $109^{\circ}5$ , donc inférieur de  $2^{\circ}$  environ à l'angle cyclohexanique normal) sont sans influence notable sur l'équilibre conformationnel.

La comparaison entre les systèmes (Ib), (IIb) et chlorocyclohexane (2) conduit à des conclusions qualitativement semblables : dans ce cas encore, il existe une similitude de comportement conformationnel.

Il est utile de rappeler ici que l'étude du cis-4-méthylcyclohexanol et du cis-4-méthyl-1-chlorocyclohexane conduisent à des mêmes valeurs de  $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  et  $\Delta S^{\circ}$  caractéristiques du groupe méthyle, lorsque l'on applique l'hypothèse d'additivité des grandeurs conformationnelles. En revanche, dans le cas des dérivés cis-4-méthylés de l'acétoxy-cyclohexane (3) ou de la cyclohexylamine (4), il n'en est pas de même. On peut encore exprimer cette observation en faisant remarquer que les grandeurs thermodynamiques conformationnelles de l'acétoxy-cyclohexane ou de la cyclohexylamine, mesurées directement sont différentes de celles obtenues indirectement. Rappelons que ces dernières sont obtenues par addition des grandeurs d'équilibre du cis-4-

méthyl-1-acétoxy cyclohexane ou de la cis-4-méthylcyclohexylamine, et des termes  $\Delta G^{\circ}_{CH_3}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{CH_3}$  et  $\Delta S^{\circ}_{CH_3}$ , tirés, eux, de la comparaison des systèmes cyclohexanol / cis-4-méthylcyclohexanol ou chlorocyclohexane / cis-4-méthyl-1-chlorocyclohexane (3).

Cette opposition entre valeurs directes et indirectes n'a pas encore trouvé d'explication entièrement satisfaisante. Il est, toutefois, remarquable de constater le parallélisme approximatif existant entre valeurs indirectes de  $\Delta G^{\circ}_{NH_2}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{NH_2}$  et  $\Delta S^{\circ}_{NH_2}$  (cf tableau II) et valeurs caractéristiques du système (Ic), et ceci dans plusieurs solvants. L'existence de ce parallélisme s'accompagne évidemment d'un désaccord entre grandeurs conformationnelles de la cyclohexylamine et de la 4,4-diméthylcyclohexylamine.

En ce qui concerne (Id), les grandeurs thermodynamiques obtenues demeurent difficilement comparables, à la fois aux valeurs obtenues par voie directe et à celles obtenues par voie indirecte (3).

Il convient de remarquer que ce désaccord est significatif au niveau de  $\Delta H^{\circ}$  et  $\Delta S^{\circ}$ , compte tenu de la précision remarquable de la méthode utilisée. Dans le cadre d'une discussion semi-quantitative, limitée comme il est habituel à  $\Delta G^{\circ}$ , l'accord est satisfaisant.

Il est possible, mais non certain, que l'exactitude de la méthode expérimentale soit en cause dans le cas d'un ou de plusieurs parmi les dérivés amino- et acétoxy cyclohexaniques étudiés jusqu'à présent.

L'explication du comportement différent de ces composés fait l'objet de recherches complémentaires.

- 
- (1) J. Reisse, J.C. Celotti, D. Zimmermann et G. Chiurdoglu, *Tetrah. Letters* 2145 (1964).
  - (2) J. Reisse, J.C. Celotti et G. Chiurdoglu, *Tetrah. Letters* 397 (1965).
  - (3) J.C. Celotti, J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Tetrah.* 22, 2249 (1966).
  - (4) G. Ransbotyn, J.C. Celotti, R. Ottinger, J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Tetrah.*, (à paraître).
  - (5) S. Wolfe et J.R. Campbell, *Chem. Comm.* 879 (1967).
  - (6) E.L. Eliel et R.J.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, (à paraître)
  - (7) M.L. Stien, R. Ottinger, J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Tetrah. Letters*, (à paraître).
  - (8) J.C. Celotti, G. Chiurdoglu, R. Ottinger, G. Ransbotyn, J. Reisse et M.L. Stien (résultats non publiés).
  - (9) Les grandeurs d'équilibre mesurées dans l'acide propionique sont entachées d'une grande erreur, l'équilibre étant trop nettement déplacé en faveur d'un conformère (3).
  - (10) E.L. Eliel et M.H. Gianni, *Tetrah. Letters* 97 (1962)  
E.L. Eliel et C.A. Lukach, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5986 (1957).

TABLEAU I. Dérivés du 4,4-diméthylcyclohexane (I) et du spiro-[5,5]-undécane (II).

Solvant	$-(\Delta G^\circ)_Y^{25^\circ}$ (cal/mole)		$-(\Delta H^\circ)_Y$ (cal/mole)		$(\Delta S^\circ)_Y$ (cal/mole degré)	
	dir.	ind.	dir.	ind.	dir.	ind.
(Ia) Y = OH						
décalane	+ 850		+ 1300	± 110	- 1,50	± 0,25
TMSO (tétraméthylènesulfoxyde)	+ 775		+ 820	± 90	- 0,15	± 0,20
(IIa) Y = OH						
décalane	+ 860		+ 1340	± 70	- 1,60	± 0,20
TMSO	+ 780		+ 810	± 15	- 0,10	± 0,05
(Ib) Y = Cl						
décalane	+ 435		+ 240	± 30	+ 0,65	± 0,10
(IIb) Y = Cl						
décalane	+ 460		+ 325	± 55	+ 0,45	± 0,15
(Ic) Y = NH <sub>2</sub>						
décalane	+ 1180		+ 1330	± 130	- 0,50	± 0,25
isooctane	+ 1310		+ 1475	± 125	- 0,55	± 0,20
acide propionique <sup>(9)</sup>	+ 1695		+ 2010	± 180	- 1,05	± 0,40
	+ 1500		+ 1950	± 70	- 1,50	± 0,20
	+ 1560					
(Id) Y = OAc						
décalane	+ 550		+ 390	± 20	+ 0,55	± 0,05

TABLEAU II. Cyclohexylamine (4).

Solvant	$-\Delta G^\circ$ (cal/mole)		$-\Delta H^\circ$ (cal/mole)		$\Delta S^\circ$ (cal/mole degré)	
	dir.	ind.	dir.	ind.	dir.	ind.
décalane	+ 1140	+ 1220	+ 1030	+ 1420	+ 0,35	- 0,65
isooctane	+ 1100	+ 1210	+ 930	+ 1390	+ 0,55	- 0,60
acide propionique	+ 1250	+ 1720	+ 900	+ 1900	+ 1,15	- 0,60