

ANALYSE CONFORMATIONNELLE DES SULFITES CYCLIQUES
I - DIISOPROPYL-4,6 DIMETHYL-5,5 OXO-2 DIOXATHIANES-1,3,2 :
MISE EN EVIDENCE D'UNE FORME CROISEE UNIQUE POUR L'ISOMERE TRANS

par MM. L. Cazaux et P. Maroni
Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique
Faculté des Sciences, 31 - TOULOUSE

(Received in France 9 April 1969; received in UK for publication 8 August 1969)

Au cours des douze dernières années plusieurs groupes de chercheurs ont examiné la structure de sulfites cycliques, s'intéressant notamment à la configuration des divers isomères suivant le nombre ou la position des substituants, à la conformation du cycle et à l'orientation du groupe S=O sur ce dernier (1 à 9). De l'ensemble de ces recherches, dont les conclusions se sont parfois avérées contradictoires, il paraît clairement ressortir à l'heure actuelle que tous les sulfites étudiés présentent une conformation chaise. Le groupe S=O est préférentiellement axial (SO_a), cette orientation s'expliquant par l'encombrement de l'orbitale de la paire d'électrons libres portés par l'atome de soufre (10) ; mais il y a parfois équilibre d'inversion (6, 9), lorsque des interactions importantes défavorisent la forme à SO_a .

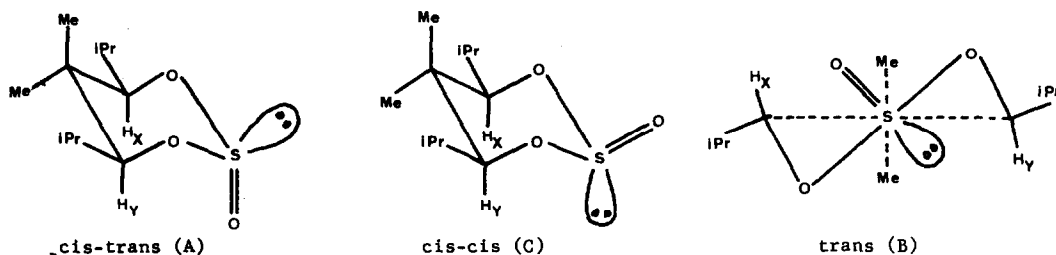
Une conformation croisée dans laquelle le groupe S=O aurait une orientation intermédiaire (SO_i) a été envisagée pour l'oxo-2 dioxathiane-1,3,2 (4) mais cette hypothèse a pu être définitivement écartée aussi bien pour le sulfite à l'état solide (5) qu'en solution (6). Une forme "flexible" a été également postulée (8) pour l'un des isomères du diméthyl-4,6 oxo-2 dioxathiane-1,3,2, mais nous montrerons dans un prochain mémoire qu'il s'agit en fait de l'isomère cis-cis sous forme chaise à S=O équatorial (SO_e).

L'existence de formes flexibles n'a donc pu jusqu'à maintenant, être mise en évidence dans les sulfites cycliques. Nous pensons y avoir réussi en effectuant une étude chimique et spectrale (IR et RMN) des divers isomères de deux séries de sulfites disubstitués en 4 et 6 : l'une gem-diméthylée en 5, l'autre non substituée en 5.

Les résultats rapportés ici concernent un composé symétrique, le diisopropyl-4,6 diméthyl-5,5 oxo-2 dioxathiane-1,3,2 (11). Nous avons séparé, par distillation sur colonne à bande tournante, les trois isomères : cis-trans (A) ($Eb_{1,5} = 90^\circ$; $F = 75^\circ$), trans (B) ($Eb_2 : 103^\circ$, $n_D^{25} = 1,4642$) et cis-cis (C) ($F = 82^\circ$), et montre que les deux dérivés cis sont des chaises à SO_a pour (A) et SO_e pour (C), tandis que le trans (B) paraît se comporter comme une forme croisée à SO_i pratiquement unique.

Les caractéristiques spectrales sont rassemblées dans le tableau suivant :

Isomères		cis-trans (A)		trans (B)		cis-cis (C)	
RMN (CCl ₄)	δ_{Me_5} (ppm)	1,13	0,94	1,07	1,02	1,13	0,91
	$\Delta\delta_{Me}$	0,19		0,05		0,22	
	δ_{H_Y}	4,47		3,30		3,77	
	δ_{H_X}	4,47		4,06		3,77	
	$\Delta\delta_{YX}$	0		-0,76		0	
	$J_X = J_{H_X, H_{iPr}}$ (Hz)	2,7		5,5		2,4	
$J_Y = J_{H_Y, H_{iPr}}$	-		5,5		-		
IR	liquide	1190		1220		-	
$\nu_{S=O}$	solide (pastilles KBr)	-		-		1220	
(cm ⁻¹)	CCl ₄	1191		1223		1243	
	CH ₃ CN	1182,5		1211		1227	



I - ANALYSE DES SPECTRES de RMN (12)

Le nombre de doublets correspondant à H_X et H_Y permet d'établir sans ambiguïté les configurations. Les sulfites (A) et (C) qui n'ont qu'un seul doublet sont identifiés aux deux isomères cis en conformation chaise, tandis que la présence de deux doublets sur le spectre de (B) montre qu'il s'agit de l'isomère trans. De plus les valeurs des constantes de couplage et celles des déplacements chimiques, soit des protons en 4 et 6, soit des méthyles en 5, permettent un certain nombre de déductions sur les conformations de ces trois composés.

Isomères cis (A) et (C) : chaises à SO_a et SO_e respectivement :

- Leur forme "chaise privilégiée" est confirmée par la faible constante de couplage $J_X = 2,7$ pour (A) et 2,4 pour (C). En effet, l'examen de modèles moléculaires montre que, dans une forme chaise à iPr équatorial les conformations décalées d'angle dièdre (H_X, H_{iPr}) = 60° ou 180°, sont très défavorisées par une ou deux interactions de type 1-3 diaxiale entre les méthyles géminés sur le cycle et ceux de l'isopropyle. En revanche, les rotamères les plus stables correspondent à des angles dièdres de 90° à 150°, ce qui, d'après la courbe de Karplus, est en accord avec une constante de couplage de l'ordre de 3 Hz.

- L'orientation axiale ou équatoriale du groupe S=O sur le cycle peut-être déterminée par le calcul approché des déplacements chimiques des protons en 4 et 6, influencés non seulement par l'anisotropie des diverses liaisons mais aussi par celle des atomes d'oxygènes et du groupe S=O. Le calcul se simplifie si l'on se borne à comparer les deux sulfites cis (A) et (C). La seule différence dans les déplacements chimiques de leurs protons axiaux équivalents en 4

et 6, que nous désignerons par δ_{SO_a} et δ_{SO_e} , provient de l'orientation du S=O. La méthode que nous avons suivie pour calculer la différence $\delta_{SO_a} - \delta_{SO_e} = -\Delta\delta^{SO}$ est analogue à celle employée par Samitov (3), qui admet que $\Delta\delta^{SO} = \Delta\delta_{E1}^{SO} + \Delta\delta_{An}^{SO}$, c'est-à-dire que la constante d'écran des protons du cycle reçoit une double contribution (comptée positivement lorsqu'elle produit un déplacement vers les champs forts) :

- δ_{E1}^{SO} dûe à un effet de champ électrique du groupement polaire S=O (13, 14) :

$10^6 \cdot \delta_{E1}^{S=O} = \frac{9,6 e \cos\theta}{R^2} - \frac{23e^2}{R^4}$, où e est la force polaire en unité de charge électronique, dirigée dans le sens $S^+ \rightarrow O^-$ et estimée à 1/3 d'électron (15) et θ l'angle entre la direction C_4-H et la droite de longueur R(A) qui joint l'oxygène du groupe S=O au proton concerné.

- δ_{An}^{SO} dû à l'effet de champ diamagnétique induit par les nuages électroniques du groupe S=O

(16, 14) : $\delta_{An}^{SO} = \frac{10^{24}}{3N} \Delta\chi^{SO} \frac{1-3 \cos^2 \gamma}{R^3}$, $\Delta\chi^{SO} = \chi_L - \chi_T$ étant la différence des susceptibilités diamagnétiques du groupe S=O dans les directions longitudinale et transversale par rapport

à l'axe de symétrie du groupe, N le nombre d'Avogadro, et γ l'angle entre l'axe de symétrie du groupe et le rayon vecteur R' mené du centre du dipôle au proton considéré. Nous avons utilisé la valeur $\Delta\chi^{S=O} = -12,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ (3) et pour la liaison S=O, la longueur 1,45 Å mesurée aux rayons X dans le cas du triméthylène sulfite (5).

- En déterminant enfin les distances et les angles à l'aide de modèles moléculaires Dreiding, nous obtenons : $\delta_{SO_a} - \delta_{SO_e} = +0,9 \cdot 10^{-6}$. Or les protons axiaux en 4 et 6 du sulfite (A) résonnent effectivement à champ plus faible que ceux de l'isomère (C), l'écart expérimental, dans CCl_4 , étant de $+0,70 \cdot 10^{-6}$, en assez bon accord avec la valeur calculée.

Nous en concluons que (A) se comporte comme une chaise à SO_a tandis que (C) serait une chaise à SO_e .

Isomère trans (B) : Forme croisée

Il semble qu'une telle conformation soit seule susceptible d'expliquer l'identité et la valeur des deux constantes de couplages $J_X = J_Y = 5,5 \text{ Hz}$.

En effet une chaise à SO_a est exclue puisque l'un des iPr devrait alors être équatorial et présenter une constante de couplage de l'ordre de 2,5 Hz. Par ailleurs, nous éliminons les conformations "bateau" à oxygène en proue à cause des interactions d'éclipsage de type butane, et à soufre en proue à cause des interactions poupe-proue entre l'un des méthyles géminés et soit le S=O soit l'orbitale du doublet du soufre. Au contraire, une forme croisée permet d'expliquer l'identité des deux valeurs de J par le rôle symétrique joué par les deux isopropyles, le groupe S=O différenciant, du point de vue déplacements chimiques, les substituants en 4 et 6 mais n'intervenant pas sur les couplages. En outre, la valeur observée ($J = 5,5 \text{ Hz}$) est tout à fait compatible avec la prédominance de rotamères d'angles dièdres voisins de 140° , comme le montre la construction du modèle moléculaire.

L'hypothèse la plus vraisemblable est donc que le sulfite trans (B) existe dans une forme croisée pratiquement unique. La très faible différence de déplacements chimiques entre les méthyles géminés en 5 (0,05 ppm dans CCl_4) constitue un argument supplémentaire en faveur de cette conformation.

II - ANALYSE DES SPECTRES INFRAROUGES (17)

Les fréquences indiquées dans le tableau ci-dessus sont sans ambiguïté attribuables à des vibrations d'élongation du groupe S=O. Les bandes de squelette apparaissant dans la même région ont été éliminées parce qu'elles demeurent invariables dans les deux solvants ou subissent une variation inverse de celle que l'on doit attendre pour $\nu_{\text{S=O}}$.

Les trois isomères étudiés présentent finalement chacun une bande $\nu_{\text{S=O}}$ unique, ce qui confirme de manière très satisfaisante les déductions tirées des spectres RMN. Les fréquences IR des isomères cis se situent bien dans les deux domaines considérés par les auteurs précédents (2, 6), comme respectivement caractéristiques d'un SO_a et d'un SO_e . Quant à la bande du sulfite trans nous l'avons notée SO_i , sa fréquence étant intermédiaire entre celles des deux précédentes. L'existence de ce type de bande n'avait pas été signalée précédemment dans les sulfites cycliques. Nous pensons pouvoir l'attribuer sans ambiguïté à la vibration d'élongation du groupe S=O sur une forme croisée.

REFERENCES

- (1) - B.A. Arbouzow, Bull. Soc. chim., 1960, 1311
- (2) - D.G.Hellier, J.G.Tillett, H.F.Van Woerden et R.F.M.White, Chemistry and Industry, 1963, 1956
- (3) - Yu. Yu.Samitov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1965, 164, 347
- (4) - G. Wood et M.Miskow, Tetrahedron Letters, 1966, 37, 4433
- (5) - C.Altona, H.J.Geise et C.Romers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1966, 85, 1197
- (6) - H.F.Van Woerden et E.Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1967, 86, 361
- (7) - P.B.D. de la Mare, W.Klyne, D.J.Millen, J.G.Pritchard et D.Watson, J. Chem. Soc. 1956, 1813
- (8) - P.C.Lauterbur, J.G. Pritchard et R.L.Vollmer, J. chem. Soc., 1963, 5307
- (9) - C.G. Overberger, T. Kurtz et S. Yaroslavsky, J. Org. chem., 1965, 30, 4363
- (10) - F.G. Riddell, Quart. Rev., 1967, 21, 371
- (11) - Obtenu par condensation de l'énolate chloromagnésien de la diisopropylcétone sur l'isobutanol, réduction du cétole par LiAlH_4 et action du chlorure de thionyle, en milieu "Bioxanne-pyridine", sur le diol comprenant 45% de forme erythro et 55% de thréo (L. Cazaux, Thèse de doctorat es-sciences, Toulouse, 1967).
- (12) - Spectres déterminés à 60 MHz, sur spectromètre Varian pour des solutions à 20% dans CCl_4 avec le TMS pour référence interne.
- (13) - A.D.Buckingham, Canad. J. chem., 1960, 38, 300
- (14) - J.G. Pritchard et P.C.Lauterbur, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2105
- (15) - G. Cilento, Chem. Rev., 1960, 60, 147
- (16) - H.M.Mc Connell, J. Chem. Phys. 1957, 27, 226
- (17) - Spectres IR déterminés sur un spectrophotomètre BECKMANN IR 9, en solution M/20 dans des cuves de NaCl de 0,5 mm d'épaisseur avec une précision de l'ordre de 0,5 cm^{-1} .