

ETUDE EN RMN D'UNE SERIE DE β -DIOLS DIASTEREISOMERES
ET DES DIOXANNES-1,3 CORRESPONDANTS

par MM. J.P. MAFFRAND et P. MARONI

Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique

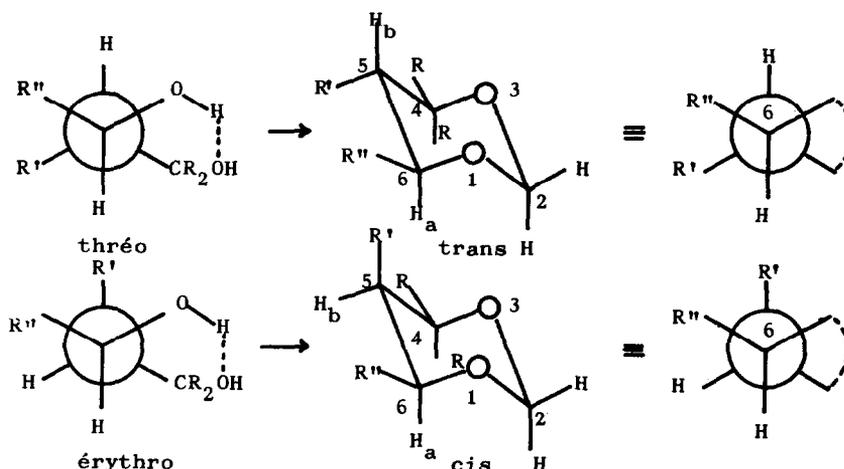
Faculté des Sciences, 31 - TOULOUSE

(Received in France 10 September 1969; received in UK for publication 15 September 1969)

Nous avons réalisé la synthèse de plusieurs couples de β -diols diastéréoisomères, secondaires, -tertiaires, à deux carbones asymétriques adjacents, du type $R''\text{-CHOH-CHR}'\text{-CR}_2\text{OH}$. (Tableau).

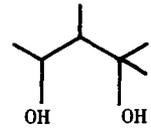
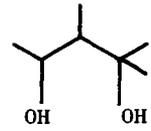
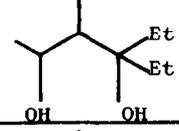
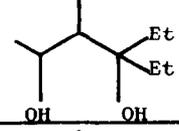
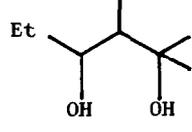
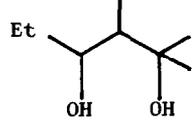
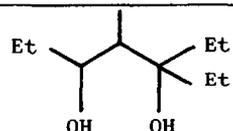
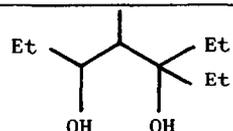
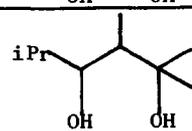
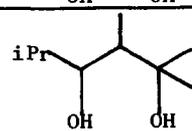
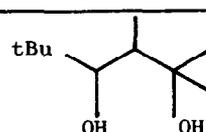
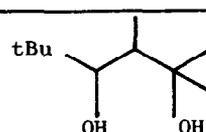
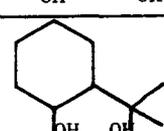
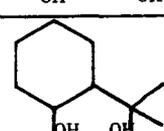
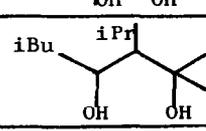
Dans chaque cas, nous avons séparé les constituants par distillation sur une colonne à bande tournante, ou par cristallisation fractionnée.

Nous pouvons déterminer la configuration de chaque diol diastéréoisomère par étude RMN du dioxanne-1,3 correspondant.



Les conformations représentées ici sont vraisemblablement les plus stables. En particulier une inversion de cycle des dioxannes paraît improbable en raison de l'interaction 1-3 diaxiale qui apparaîtrait entre les substituants en position 4 et 6.

L'acétalisation des diols fera correspondre les dioxannes-1,3 *trans* aux diols *thréo*, tandis que les dioxannes-1,3 *cis* proviendront de diols *érythro* à condition qu'il n'y ait aucune inversion de configuration sur le carbone

DIOLS	Solvant	Isomères	J_{ab} Hz	δ_a ppm	$\Delta\nu_{gem}$ di Me Hz
	CDCl ₃	<u>1a</u> Erythro	1,4	4,40	7,0
		<u>1b</u> Thréo	9,5	3,82	1,3
	C ₆ H ₆	<u>1a</u> Erythro	1,0	4,35	6,3
		<u>1b</u> Thréo	9,5	3,78	0
	CDCl ₃	<u>2a</u> Erythro	1,5	4,38	-
		<u>2b</u> Thréo	9,4	3,92	-
	C ₆ H ₆	<u>2a</u> Erythro	1,5	4,32	-
		<u>2b</u> Thréo	9,5	3,86	-
	CDCl ₃	<u>3a</u> Erythro	1,6	4,05	6,7
		<u>3b</u> Thréo	9,7	3,64	1,0
	C ₆ H ₆	<u>3a</u> Erythro	-	4,00	6,7
		<u>3b</u> Thréo	9,7	3,62	0
	CDCl ₃	<u>4a</u> Erythro	1,5	4,01	-
		<u>4b</u> Thréo	9,5	3,70	-
	C ₆ H ₆	<u>4a</u> Erythro	1,5	4,03	-
		<u>4b</u> Thréo	-	3,63	-
	CDCl ₃	<u>5a</u> Erythro	1,7	3,67	6,3
		<u>5b</u> Thréo	10,0	3,64	1,3
	C ₆ H ₆	<u>5a</u> Erythro	1,7	3,57	7,3
		<u>5b</u> Thréo	10,0	3,54	0
	CDCl ₃	<u>6a</u> Erythro	1,0	3,70	3,3
		<u>6b</u> Thréo	7,0	3,28	3,1
	C ₆ H ₆	<u>6a</u> Erythro	1,0	3,67	3,0
		<u>6b</u> Thréo	7,0	3,23	5,5
	CDCl ₃	<u>7a</u> Erythro	*	4,42	8,5
		<u>7b</u> Thréo	*	3,68	0
	C ₆ H ₆	<u>7a</u> Erythro	*	4,33	9,0
		<u>7b</u> Thréo	*	3,65	1,3
	CDCl ₃	<u>8a</u> Erythro **	2,0	4,25	0
		C ₆ H ₆	<u>8a</u> Erythro	2,0	4,27

* Signal non résolu

** Dans ce cas la synthèse (réduction du cétole correspondant par LiAlH₄) ne fournit qu'un seul isomère.

asymétrique portant l'un des groupes hydroxyles. La rétention de configuration dans l'acétalisation de certains β -diols a déjà été établie (1). Nous vérifions qu'il en est ainsi dans notre cas.

Nous avons effectué les spectres RMN de chaque dioxanne* en utilisant CCl_4 et C_6H_6 comme solvant.

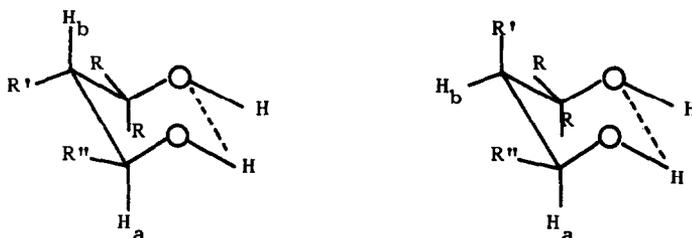
- Nous avons pu identifier les isomères trans grâce à la valeur de la constante de couplage $J_{ab} \simeq 10$ Hz. Les dioxannes cis font intervenir la constante $J_{ab} \simeq 2$ Hz.

- Dans chacun des 2 solvants, CCl_4 ou C_6H_6 , le signal du proton H_A de l'isomère cis apparaît à un champ plus faible que le signal du même proton de l'isomère trans.

- Dans chaque solvant, le signal du méthyle axial (lorsque $\text{R}' = \text{Me}$) en position 5 dans l'isomère cis, apparaît à un champ plus faible que celui du méthyle équatorial correspondant dans l'autre isomère.

Par ailleurs, le comportement de ce signal, lorsqu'on remplace le solvant CCl_4 par C_6H_6 semble caractéristique de la configuration : à l'isomère trans correspondant un important déplacement vers les champs forts ($\simeq 0,2$ ppm) tandis que cet effet est généralement très faible pour l'isomère cis.

Le tableau ci-contre rassemble les caractéristiques RMN des diols en solution dans C_6H_6 et CDCl_3 ** . Son examen confirme les configurations attribuées et donne en outre quelques renseignements sur leur conformation. Les résultats s'interprètent aisément si l'on envisage pour chaque diastéréoisomère (sauf 6a et 6b) une forme chélatée pseudo-chaise déjà décrite dans la littérature pour d'autres β -diols (2,3). L'étude IR (4) de nos composés révèle d'ailleurs l'existence d'une forte chélation (sauf pour 6a).



Les valeurs $J_{ab} \simeq 9,6$ Hz et $J_{ab} \simeq 1,5$ Hz trouvées respectivement pour les diols thréo (sauf 6b) et érythro, sont pratiquement identiques à celles observées dans les dioxannes-1,3 correspondants.

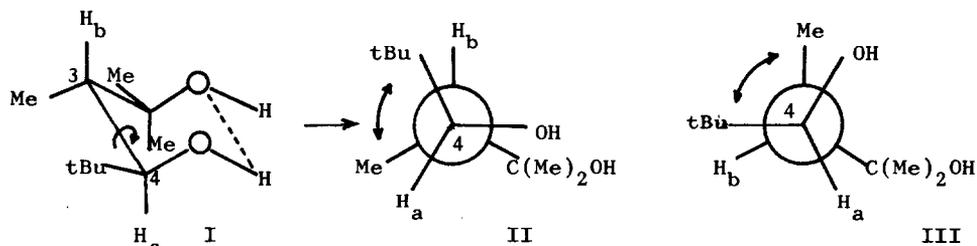
* Nous n'avons pu obtenir celui correspondant à 8a.

** La solubilité des diols ne permet pas l'emploi de CCl_4 comme solvant.

L'analogie ne s'arrête pas là : dans chaque solvant CDCl_3 ou C_6H_6 , le signal du proton H_a de l'isomère érythro est à champ plus faible que le signal du même proton de l'isomère thréo.

Lorsque $\text{R}' = \text{Me}$, le signal * de ce groupement apparait pour l'isomère érythro, à un champ plus faible que celui du méthyle correspondant dans l'isomère thréo. Les effets de solvants, affectant ce signal, sont encore caractéristiques de l'isomérisation : au composé thréo correspond un important déplacement ($\approx 0,2$ ppm) vers les champs forts lorsqu'on remplace le solvant CDCl_3 par C_6H_6 tandis que cet effet est très faible pour l'autre isomère.

La constante J_{ab} observée pour l'isomère 6b est trop faible (7 Hz) pour attribuer une conformation pseudo-chaîse à ce composé. La chélation semble pourtant totale d'après son étude IR.



Cette anomalie peut s'interpréter si l'on admet que l'interaction $\text{tBu} \longleftrightarrow \text{Me}$ défavorise la conformation I.

Le même raisonnement permet d'expliquer la valeur assez faible (1 Hz) de la constante J_{ab} de l'isomère érythro 6a ainsi que le faible pourcentage de chélation observé, en spectroscopie IR, pour ce composé : la distance entre atomes d'oxygène devient en effet très importante dans la conformation III.

Ces deux isomères se distinguent d'ailleurs par la faible différence qu'ils présentent dans les valeurs de $\Delta\nu(\text{gem diMe})$, généralement caractéristiques de l'isomérisation.

En conclusion, l'analogie entre les spectres RMN des dioxanes-1,3 et ceux des diols diastéréoisomères correspondants nous permet de supposer que ces derniers (sauf 6a et 6b) existent dans une conformation chélatée pseudo-chaîse.

* Nous ne pouvons donner avec précision la valeur du déplacement chimique correspondant en raison de la complexité du système (A_3B partiel).

REFERENCES

- (1) - B. FREMAUX, M. DAVIDSON, M. HELLIN et F. COUSSEMANT, Bull. Soc. Chim., 1967, 11, 4243
- (2) - K. MASKENS, D.E. MINNIKIN et N. POLGAR, J. Chem. Soc. 1966, (C) 2113
- (3) - L. CAZAUX, Thèse docteur es-sciences, Toulouse, n° 310, 1967
- (4) - J.P. MAFFRAND, P. MARONI, à paraître
- (5) - Les spectres ont été enregistrés sur appareil VARIAN A 60 avec le TMS comme référence interne.