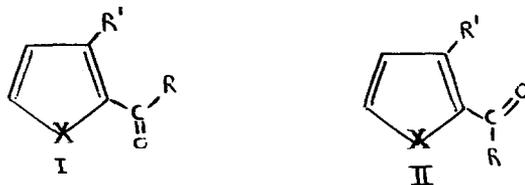


CONFORMATIONS DE FURANNES-2 CARBONYLES

Maryvonne L. MARTIN, Jean-Claude ROZE, Gérard J. MARTIN  
 Laboratoire de Chimie Organique Physique  
 Université de Nantes - France  
 Pierre FOURNARI  
 Laboratoire de Chimie Organique Générale  
 Université de Dijon - France

(Received in France 26 June 1970; received in UK for publication 23 July 1970)

Nous avons signalé au cours de recherches sur les benzoyl-thiophènes que les études conformationnelles des composés I - II réalisées par différentes techniques donnent lieu à des conclusions contradictoires (1). Il est souvent admis que la structure la plus stable est de type II ; cependant ayant été conduits à envisager dans certains cas une conformation préférentielle I (1), nous avons repris l'examen de ce problème par résonance magnétique nucléaire dans les composés X = O; R = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> ; R' = H, Br, COOH.



Couplages à longue distance

Dans le formyl-2 furanne les conformations I et II ont été mises en évidence à basse température par Dahlqvist et Forsen (2) qui déterminent  $J_{H_5-CHO} = 1,1$  Hz et  $J_{H_4-CHO} < 0,2$  Hz pour l'isomère le plus abondant (90 %),  $J_{H_5-CHO} < 0,2$  Hz et  $J_{H_4-CHO} = 0,85$  Hz pour la deuxième structure. Les couplages à longue distance apparaissant fréquemment lors d'une disposition plane en "W" du système de liaisons intermédiaires (3), il est logique d'attribuer la conformation I à l'isomère prépondérant ( $J_{H_5-CHO}$  "W") et la conformation II au second isomère ( $J_{H_4-CHO}$  "W"). Bien que la stéréospécificité des couplages à longue distance ne soit pas générale (2) cette interprétation est étayée par l'observation de couplages  $J_{H_5-CHO} = 1,2$  Hz et 0,8 Hz dans le formyl 2 pyrrole (CCl<sub>4</sub>) et le carboxy 3 formyl 2 furanne<sup>5</sup>(acétone) respectivement ; en effet la forme I est vraisemblablement stabilisée dans ces composés par interactions moléculaires (4).

Interprétation des constantes d'écran. Influence de l'anisotropie magnétique et des champs électriques des liaisons

Si on suppose que les termes diamagnétiques et les contributions de cycle sont peu différentes dans les conformations I et II, la constante d'écran du proton 3 ne dépend, en l'absence d'effets de solvant, que de l'anisotropie magnétique et des champs électriques des liaisons.

$$\Delta\sigma_{H_3} = \sigma_{H_3}^{(II)} - \sigma_{H_3}^{(I)} = \sigma_{\text{magn}}^{C=O} (II) - \sigma_{\text{magn}}^{C=O} (I) + \sigma_{\text{élec}}^{C=O} (II) - \sigma_{\text{élec}}^{C=O} (I) + \sigma_{\text{magn}}^{C-H} (II) - \sigma_{\text{magn}}^{C-H} (I)$$

De nombreux travaux ont montré que, si les effets s'exercent à des distances supérieures à 3 Å, des valeurs correctes des contributions paramagnétiques sont obtenues en admettant l'approximation pourtant critiquée du dipôle ponctuel (5). Nous avons donc calculé les termes  $\sigma_{\text{magn.}}^{C=0}$  au moyen de la formule de Pople applicable à une liaison de symétrie plane (6) :

$$\sigma_{\text{magn.}} = [3 N_0 R^3]^{-1} [2\Delta\chi_1 - \Delta\chi_2 - 3\Delta\chi_1 \cos^2 \theta_x]$$

(axe Ox dirigé selon la direction C=O vers l'oxygène, Oz dans le plan de la molécule et Oy perpendiculaire ;  $\Delta\chi_1 = \chi_x - \chi_z$  et  $\Delta\chi_2 = \chi_x - \chi_y$ ). Contrairement au modèle proposé par Jackman (7) cette formule rend compte d'un effet diamagnétique du carbonyle dans une partie du plan C=O ( $\theta$ ). La contribution électrique est de la forme  $\sigma_{\text{elec.}} = k \mu G$  (G facteur géométrique,  $\mu$  moment dipolaire électrique, k constante).

Dans le cas de la liaison C-H, les effets électriques peuvent être négligés et nous avons calculé le terme magnétique par la formule de Mac Connell valable pour une liaison de symétrie axiale (9). Ayant vérifié que le terme de proximité en  $1/R^5$  considéré par ApSimon (8) ne dépasse pas 0,01 p.p.m. nous ne l'avons pas introduit dans le programme de calcul (10). Les paramètres géométriques qui interviennent dans les formules ont été mesurés sur un schéma moléculaire construit à partir des distances et angles donnés dans la littérature (11). Les difficultés de ce genre de calcul résident dans le choix des anisotropies  $\Delta\chi$ , de la constante k, et du centre des dipôles. En fait, les valeurs des composantes du tenseur de susceptibilité  $\chi_x$ ,  $\chi_y$ ,  $\chi_z$  et celles de k, déterminées par R.M.N. dans différentes conditions ne sont généralement pas indépendantes et leurs valeurs sont influencées par le choix du centre du dipôle C=O. Dans un premier stade nous avons traité le problème de façon générale et calculé  $\Delta\sigma_{H_3}^{C=0}$  en fonction de  $\Delta\chi_1^{C=0}$ ,  $\Delta\chi_2^{C=0}$ ,  $\Delta\chi^{C-H}$ , k et de la position des centres de dipôle C=O et C-H. Les résultats vérifient l'équation linéaire :  $\Delta\sigma_{H_3}^{C=0} = a\Delta\chi_1^{C=0} + b$ . La pente a ne dépend que de la position du centre dipôles C=O et l'ordonnée à l'origine b est en outre fonction de  $\Delta\chi_1$  et k ; nous avons fixé la distance du centre du dipôle C-H à 0,77 Å du carbone. En sélectionnant ensuite les ensembles de valeurs raisonnables des anisotropies magnétiques, constante de champ électrique et position des dipôles C=O, on détermine des écarts  $\Delta\sigma_{H_3}$  toujours positifs.

Centre	$k \mu \times 10^{30}$	$\Delta\chi_1^{C=0} \times 10^6$	$\Delta\chi_2^{C=0} \times 10^6$	$\Delta\chi^{C-H} \times 10^6$	$\Delta\sigma_{H_3} \times 10^6$
1,2 Å	0	+ 15 à + 17	+ 25	+ 2 à + 4	+ 0,10 à 0,16
0,9 Å	- 3,2	+ 13 à + 15	+ 20	+ 2 à + 4	+ 0,04 à 0,09
0,6 Å	- 6,4	+ 11 à + 13	+ 15	+ 2 à + 4	+ 0,02 à 0,09

TABLEAU 1

Ces résultats confirment donc l'attribution de la structure I à l'isomère le plus abondant. D'autre part, la valeur expérimentale  $|\Delta\sigma_{H_3}^{C=0}|_{\text{exp}} = 0,16$  p.p.m. (tableau 2) corrobore le premier ensemble de paramètres ( $\Delta\chi_1$ , k, centre).

#### Effet des solvants

Un nombre important de travaux a été consacré à l'utilisation structurale de l'effet des solvants aromatiques (12). Quelle qu'en soit la nature, les interactions entre molécules aromatiques et sites polaires des solutés se traduisent en pratique par un effet diamagné-

tique maximum du côté positif de l'axe dipolaire (13) ; dans les solutés carbonylés notamment, les protons situés en avant (côté 0) d'un plan perpendiculaire à C=O et passant par C peuvent subir des déplacements nuls ou paramagnétiques. Dans ces conditions les directions des moments dipolaires des composés étudiés laissent prévoir pour H<sub>3</sub> notamment des écarts  $\Delta = \delta_{s.inerte} - \delta_{s.arom.}$  fortement positifs dans une structure I et faibles ou négatifs dans une conformation II. Des mesures à basse température permettent de déterminer dans différents solvants les déplacements chimiques relatifs à I et à II (tableau 2).

R	R'	solvant	proportion (I-II)	$\Delta \delta_3$	$\Delta \delta_4$	$\Delta \delta_5$	$\Delta \delta_{CHO}$
H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	87 % - 13 %	+ 0,17	0	0	- 0,16
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO 75% + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O 25 %	89 % - 11 %	+ 0,24	+ 0,02	0	- 0,15
		C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub> 75% + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O 25 %	90 % - 10 %	- 0,17	+ 0,03	+ 0,05	- 0,23
H	Br	CH <sub>2</sub> = CCl <sub>2</sub>	88 % - 12 %	-	0	0	- 0,12

TABLEAU 2 - Valeurs des écarts (mesurés à T < 80°C) entre les déplacements chimiques des conformations les plus et moins abondantes des formyl-2 et bromo-3 formyl-2 furannes. On mesure  $^5J_{H-CHO} = 1,1$  Hz dans l'isomère prépondérant (R = H, R' = Br) et  $^5J = 0,9$  Hz dans la seconde conformation.

Ces méthodes sont en faveur d'une structure I de l'isomère le plus abondant et II du second isomère.

Nous constatons d'autre part que la nature du solvant a peu d'influence sur les pourcentages des structures I-II.

Ces résultats résolvent la controverse existant sur la nature de la conformation privilégiée du formyl 2 furanne en faveur d'une structure I à l'état liquide et confirment la stéréospécificité des couplages à longue distance  $^5J$  "W". D'autre part les valeurs rassemblées dans le tableau 3 incitent à envisager pour les composés R = CH<sub>3</sub>, R' = H et R = OCH<sub>3</sub>, R' = H (14) le problème d'une participation de la structure II.

R	R'	solvant	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$\delta_R$
H	H	CCl <sub>4</sub>	7,16	6,58	7,66	9,65
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6,60	5,88	6,95	9,35
H	Br	CCl <sub>4</sub>	-	6,64	7,66	9,72
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	5,82	6,58	9,43
CH <sub>3</sub>	H	CCl <sub>4</sub>	7,06	6,47	7,49	2,36
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-	-
OCH <sub>3</sub>	H	CCl <sub>4</sub>	7,06	6,43	7,56	3,82
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6,96	5,97	7,05	3,49

TABLEAU 3 - Influence des solvants sur les déplacements chimiques (p.p.m.) de furannes-2 carbonylés (I-II). Les fractions molaires des solutés sont voisines de 0,05.

Remerciements

Un travail réalisé indépendamment par B. ROQUES, S. COMBRISSE, C. RICHE et C. PASCARD-BILLY (Tetrahedron à paraffine) aboutit à des conclusions analogues, basées notamment sur une étude par rayons X. Nous remercions vivement les deux premiers auteurs de nous en avoir informés.

Nous remercions aussi M. S. FORSEN pour une intéressante discussion.

## B I B L I O G R A P H I E

- (1) M.L. MARTIN, C. ANDRIEU et G.J. MARTIN - Bull. Soc. Chim. Fr. 698, 1968 ; C. ANDRIEU, M.L. MARTIN et G.J. MARTIN - Bull. Soc. Chim. Fr. 703, 1968 et réf. incluses.
- (2) K.I. DAHLQVIST et S. FORSEN - J. Phys. Chem. 69, 4062, 1965 et J. Phys. Chem. 69, 1760, 1965 -
- (3) C.N. BANWELL et N. SHEPPARD - Disc. Far. Soc. 34, 115, 1962 ; S. STERNHELL - Pure Appl. Chem. 14, 15, 1964 - ; G.J. KARABATSOS et F.M. VANE - J. Am. Chem. Soc. 85, 3886, 1963 -
- (4) R.A. JONES et P.H. WRIGHT - Tetrahedron Letters 5495, 1968 -
- (5) R.F. ZURCHER - Progress in N.M.R. spectroscopy, Pergamon Press, 205, 1967 -
- (6) J.A. POPLÉ - Proc. Roy. Soc. A 239, 541 et 550, 1957 -
- (7) L.M. JACKMAN - Applications of N.M.R. spectroscopy in organic chemistry - Wiley, London 1956 -
- (8) J.W. APSIMON, P.V. DEMARCO, D.W. MATHIESON, W.G. CRAIG, A. KARIM, L. SAUNDERS et W.B. WHALLEY - Tetrahedron 26, 119, 1970 ; J.W. APSIMON, W.G. CRAIG, P.V. DEMARCO, D.W. MATHIESON, L. SAUNDERS et W.B. WHALLEY - Tetrahedron 23, 2339, 1967 -
- (9) H. MAC CONNELL - J. Chem. Phys. 27, 226, 1957 -
- (10) Les calculs ont été réalisés sur l'ordinateur I.B.M. 1130 de la Faculté des Sciences de NANTES -
- (11) L.E. SUTTON - Tables of interatomic distances Londres - The Chem. Soc. 1958 et 1965 -
- (12) N.S. BHACCA et D.H. WILLIAMS - Tetrahedron Letters 42, 3127, 1964 - ; P. LASZLO - Progress in N.M.R. Spectroscopy, Pergamon Press 1967, vol. 3 -
- (13) T. LEDAAL - Tetrahedron Letters 1683, 1968 - ; K.M. BAKER et R.G. WILSON - J. Chem. Soc. B 236, 1970 -
- (14) C. PIGENET, J.P. MORIZUR, Y. PASCAL et H. LUMBROSO - Bull. Soc. Chim. Fr. 361, 1969 -