

ETUDE CONFORMATIONNELLE DES OXATHIANNES-1,4 ONES-2

Krzysztof Jankowski et Ronald Coulombe

Dépt. de Chimie, Université de Moncton, Moncton, N.-B. Canada
Dépt. de Chimie, Université de Montréal, Montréal, P.Q., Canada

(Received in France 15 February 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

Les conformations des cycles de six ont souvent été étudiées en utilisant la méthode de R.M.N. à température variable (1-3). Les paramètres ΔG^\ddagger ont été évalués pour la série des cyclohexanes permettant d'observer les changements des barrières d'inversion conformationnelles des cycles (1-5). Nous avons étudié des oxathiannes - 1,4 ones-2 en vue de calculer ΔG^\ddagger du système hétérocyclique monocarboxylé. Ceci a été relativement facile à étudier parce que les oxathiannes -1,4 ones-2 donnent un système AB pour les protons en position 3. L'oxathianne -1,4 one-2 (1) a donné ce système à une température $\sim -80^\circ$ (CS_2 , 10%) et la température de coalescence a été enregistrée à -82° (Tableau I). Les méthyl-6 (2), phényl-5 (3) et phényl-6 (4) oxathiannes -1,4 ones-2 démontrent ce système à la température de la pièce. Le produit 2 a donné deux systèmes AB (rapport 6:1). On a uniquement examiné le système le plus intense. On a enregistré un seul système AB pour les produits 3 et 4. La population du système AB ayant le groupement phényl axial est trop faible pour être mesurée. D'abord le système AB a été vérifié par la méthode de résonance double. L'irradiation sélective des raies du système AB a fourni quelques informations supplémentaires sur la nature du système. L'irradiation d'une raie A_1 a doublé le signal provenant de B_1 (2.3 cps, $CDCl_3$ 5%) et l'irradiation d'une raie A_2 a dédoublé faiblement les lignes B_1 et B_2 . Ceci a été observé pour les produits 2 - 4. Ces résultats sont en accord avec les expériences de Anderson (6) pour le système AB. Le même système a été examiné par la méthode de la température variable en augmentant graduellement la température en vue d'établir la température de coalescence (DMSO, 5%, tubes scellés). Pour les produits 3 et 4 la présence des substituants assez volumineux (phényl) est vraisemblablement une raison d'empêche-

ment de l'échange conformationnel rapide. Par contre le produit 2, possédant un méthyle (en position 6), semble être susceptible d'effectuer cet échange.

Tableau I

Résultats de RMN des produits 1 - 4

#	H _A δ p.p.m.	H _B	Δδ cps	J cps	T* °C	K** s ⁻¹	ΔG [†] *** kcal/mole
<u>1</u>	3.72	3.28	20.4	16.3	-82	99.5	9.7
<u>2</u>	3.58	3.19	23.4	14.7	87	104.5	17.4
<u>3</u>	3.72	3.35	21.0	15.2	112	94.8	18.8
<u>4</u>	3.75	3.45	18.0	14.6	116	88.8	18.9

* Température de coalescence mesurée 2°.

** K Calculée d'après Kurland et Coll. (7) pour le système AB. D'après l'équation de Gutowsky et Holm (9) on obtient des résultats semblables.

*** ΔG[†] calculée d'après l'équation d'Eyring (8) K = 0.5. L'incertitude peut varier de -1.0 à +0.7 kcal/mole.

Les trois molécules oxathianniques n'ont pas démontré d'échange conformationnel à 50° et 80°; enfin au delà de 80° on a enregistré des températures de coalescence (Tableau I). Avec ces données on a calculé d'abord la constante de vitesse (7) ensuite l'énergie libre d'activation conformationnelle (8). Les équations utilisées sont normalement appliquées pour les basses températures. Pour le produit 1 la vitesse de l'interconversion de 99,5 s⁻¹ à -82° correspond à ΔG[†] = 9.7 kcal/mole. Cette valeur est plus grande que les ΔG[†] calculées pour les cétones alicycliques, les oximes ou les méthylène cyclohexanes (p.ex. 1,4, 5). Les valeurs obtenues pour les produits 2, 3, 4 - dont les ΔG[†] sont de 17.4 à 18.9 kcal/mole - confirment indirectement les résultats précédents. Nous avons donc un cycle à six possédant la barrière d'inversion conformationnelle plus grande que les barrières étudiées. La différence de 2.6 kcal/mole entre phényl axial et équatorial a été évaluée par Eliel (10). La série analogue des dioxanones-2 étudiée par la méthode de la température variable donne les résultats ΔG[†] entre 8 à 12 kcal/mole. La série des morpholones-2 étudiée à des basses températures semble indiquer un comportement semblable à celui des

cycles carboniques. Ceci est probablement causé par l'inversion de l'azote (11).

Partie expérimentale

Les produits 1 - 4 ont été obtenu par nous mêmes (12) par la réaction d'ouverture des époxydes avec les esters des mercaptoacides. Les structures des oxathiannes ont été prouvées par l'étude des spectres (s.m. et o.r.d.) et par l'hydrolyse suivie de la décarboxylation. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Varian HA-100, Jeol C-60-H.

Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil National de Recherche du Canada pour l'aide financière apportée sous forme de subvention (A 5976 K.J.)

Bibliographie

1. J.T. Gerig. J. Am. Chem. Soc., 90, 1065 (1968).
2. F.R. Jensen et B. Beck, J. Am. Chem. Soc., 90, 1066 (1968).
3. S. Ogawa et R.W. Fesseden. J. Chem. Phys., 41, 994 (1964).
4. J.T. Gerig et R.A. Rimerman. J. Am. Chem. Soc., 92, 1219 (1970).
5. M. St-Jacques et M. Bernard. Can. J. Chem., 47, 2911 (1969).
6. W.A. Anderson et R. Freeman. J. Chem. Phys., 37, 2053 (1962).
7. R.J. Kurland, M.B. Rubin et W.F. Wise. J. Chem. Phys., 40, 2426 (1964).
8. E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angvel et G.A. Morrison. Conformational Analysis Interscience Publishers, New York, 1967, p. 154.
9. H.S. Gutowsky et C.H. Holm. J. Chem. Phys., 25, 1228 (1956).
10. E.L. Eliel et M. Rerick. J. Am. Chem. Soc., 82, 1367 (1970).
11. K. Jankowski, résultats seront publiés hientôt.
12. K. Jankowski, R. Coulombe et C. Berse, publication en préparation.