

EFFET OVERHAUSER DANS LES SYSTEMES EN ECHANGE :  
ETUDE CONFORMATIONNELLE DE FORMYLPYRROLES ET STEREOSPECIFICITE  
DES COUPLAGES LOINTAINS

B. Roques, C. Jaureguiberry, M.C. Fournié-Zaluski et S. Combrisson\*

Département de Chimie - Ecole Polytechnique

17, rue Descartes, 75-Paris 5ème. France

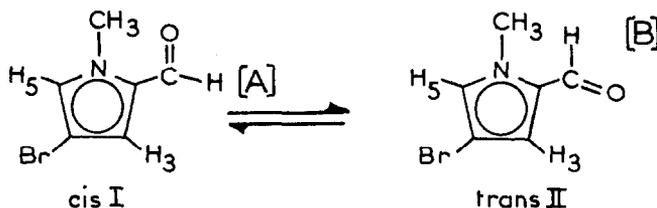
(Received in France 8 June 1971; received in UK for publication 14 June 1971)

Par une nouvelle méthode d'analyse conformationnelle dans les systèmes en échange (1) dont les relations ont été établies à partir de la théorie de l'effet OVERHAUSER, nous avons déterminé les conformations préférentielles des formyl-2 thiophène et furanne. Pour une température suffisamment inférieure à la température de coalescence, cette méthode permet de déterminer la structure du conformère préférentiel par examen du % d'augmentation OVERHAUSER (NOE) en fonction de la disposition spatiale des sites d'échange. Ceci nécessite une irradiation sélective des signaux correspondant aux deux rotamères décoalescés. Dans ce travail nous avons étendu cette technique au cas de systèmes très défavorables dans lesquels la différence de populations des deux conformères est très grande à basse température. Dans ce cas il est impossible de mesurer des augmentations significatives sur chaque site à cause de la trop grande différence d'intensité des pics correspondant aux rotamères décoalescés. Par contre l'examen de la variation du % d'effet OVERHAUSER sur l'un des sites d'échange en fonction de la température permet la détermination de la structure du rotamère préférentiel.

\*Laboratoire de Chimie Organique - Ecole de Physique et Chimie

10, rue Vauquelin, 75-Paris 5ème. France

Nous avons choisi d'examiner le cas des formylpyrroles. A température ordinaire le méthyl-1 bromo-4 formyl-2 pyrrole 1 est en équilibre entre les formes cis I et trans II.



L'étude géométrique de ces deux conformères montre que la distance entre le proton aldéhydrique et le proton H<sub>3</sub> est assez faible dans la forme cis I pour permettre la mise en évidence d'un effet OVERHAUSER, ce qui n'est pas le cas pour la forme trans II.

Les résultats de l'étude RMN à température variable sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Déplacements chimiques (a) ( $\delta$  en ppm) des protons de 1 à 60 MHz

temp. °C	CH <sub>3</sub>	CHO	H <sub>3</sub>	H <sub>5</sub>	J <sub>CHO-5</sub>	I/II
+34	3,97	9,57	7,02	7,21	0,95	9/1
-83	3,97(I)	9,62(I)	7,33(I)	7,57	1,05	23/1
	4,17(II)	9,90(II)	(b) (II)	7,57	-	

a) dans CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, TMS en référence interne

b) la position de ce signal n'a pu être déterminée à cause de la faible intensité du pic en relation avec le couplage J<sub>3,5</sub>.

La température de coalescence du système est voisine de -65°C et à -83°C le rapport des populations de I et II est d'environ 23/1. La variation de l'effet OVERHAUSER en fonction de la température est illustrée dans le tableau II (irradiation à 100 MHz du proton aldéhydrique et mesure de l'effet OVERHAUSER sur H<sub>3</sub>).

TABLEAU II

temp. °C	34	-45	-60	-72
NOE %	23	24	30	34

On peut remarquer que la variation de l'effet OVERHAUSER est insignifiante jusqu'à la coalescence et relativement importante ensuite. Cette dépendance

thermique est le résultat d'un transfert d'aimantation par le groupement aldéhydique du site [A] au site [B] en relation avec la vitesse d'échange du système (1). Une rotation rapide autour de la liaison C-C entre l'aldéhyde et le cycle cause un important transfert d'aimantation alors qu'aux abords de la température de coalescence et en dessous la diminution de la vitesse d'échange diminue le transfert de saturation permettant une relaxation dipolaire plus efficace entre les protons concernés (2).

Ainsi l'augmentation de l'effet OVERHAUSER, dans la gamme de température étudiée est significative de la prépondérance du rotamère I dans lequel les protons concernés sont spatialement proches (le cas inverse aurait provoqué une diminution de l'effet OVERHAUSER en fonction de la température). A  $-83^{\circ}\text{C}$  le conformère préférentiel I montre un couplage maximum  $J_{\text{CHO}-5} = 1,05$  Hz. A température ordinaire ( $+34^{\circ}\text{C}$ ) le pourcentage de I est  $P_I = J_{\text{obs}}/J_{\text{max}} \times 100 = 0,95/1,05 \times 100 \approx 90\%$ . Les résultats de ce travail sont en opposition avec les conclusions d'une précédente étude (3) qui proposait la structure trans II pour le rotamère préférentiel du méthyl-1 formyl-2 pyrrole, ainsi que des couplages stéréo et antistéréospécifiques dans les deux conformères.

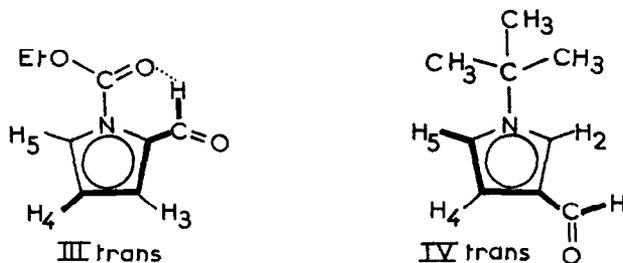
En fonction des résultats de l'effet OVERHAUSER, nous avons examiné la conformation préférentielle de trois modèles différents de formylpyrroles. Les valeurs des couplages  $^5J$  entre les protons aldéhydiques et les protons du cycle sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Couplages lointains  $^5J$  (Hz) dans les composés 2, 3 et 4 à 100 MHz

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
$J_{\text{CHO}_2-5}$	-	1,15	-
$J_{\text{CHO}_2-4}$	0,70	-	-
$J_{\text{CHO}_3-5}$	-	-	0,70

Pour des raisons thermodynamiques (conjugaison maximum entre les groupes carbonyles et le cycle) et des raisons électrostatiques et stériques, la molécule de carbéthoxy-1 formyl-2 pyrrole 2 est certainement plane, avec une conformation III. On y trouve en effet un couplage stéréospécifique  $J_{\text{CHO}-4} = 0,70$  Hz et par contre aucun couplage antistéréospécifique  $J_{\text{CHO}-5}$  en accord avec nos précédents résultats en série hétérocyclique (4) (5).



Il nous a paru intéressant d'examiner la valeur du couplage stéréospécifique dans la molécule de tert-butyl-1 formyl-2 pyrrole 3 précédemment étudiée par Jones (6) et dans laquelle l'inhibition stérique entre le groupement aldéhydique et le substituant est très importante. On observe dans ce composé un couplage  $J_{\text{CHO-5}} = 1,15$  Hz supérieur au couplage maximum observé pour une conformation plane entièrement cis. L'interprétation de ce résultat est en cours.

Nous avons également déterminé pour la première fois la conformation préférentielle du groupement aldéhydique en position  $\beta$  sur le cycle pyrrolique. Le tert-butyl-1 formyl-3 pyrrole 4 est une molécule plane possédant un couplage  $J_{\text{CHO-4}} = 0,70$  Hz. Cette valeur est très proche de celles déterminées (7) pour des aldéhydes hétérocycliques voisins et plaide en faveur d'une conformation préférentielle trans IV du groupement aldéhydique en  $\beta$ .

Cette note représente une étude préliminaire à l'établissement des relations générales décrivant la variation de l'effet OVERHAUSER en fonction de la température dans des systèmes en échange.

#### REFERENCES

- 1) S. Combrisson, B. Roques, P. Rigny et J.J. Basselier, Canad. J. Chem., **49**, 904, (1971)
- 2) J.K. Saunders et R.A. Bell, Canad. J. Chem., **48**, 512, (1970)
- 3) L. Arlinger, K.I. Dahlquist et S. Forsen, Acta. Chem. Scand., **24**, 672, (1970)
- 4) B. Roques, S. Combrisson, C. Riche et C. Pascard-Billy, Tetrahedron, **26**, 3555, (1970)
- 5) B. Roques et M.C. Fournié-Zaluski, J. Org. Magn. Resonance, (1971) à paraître
- 6) R.A. Jones et P.H. Wright, Tetrahedron Letters, (1968), p. 5495
- 7) M.C. Fournié-Zaluski et B. Roques, Tetrahedron Letters, (1970) p. 4909