

"PROTOTOPIE D'AMINES β - γ INSATUREES

III*- DETERMINATION DES CONFIGURATIONS Z ET E D'ISOMERES GEOMETRIQUES D'UNE BUTENYLANILINE"

par Melle M. RIVIERE et A. LATTES

Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, E.R.A. n° 264

Université Paul Sabatier - 118, route de Narbonne - 31 - TOULOUSE (FRANCE)

(Received in France 21 October 1971; received in UK for publication 25 October 1971)

Dans le cadre de notre travail concernant la prototropie des amines β -éthyléniques et afin de préciser le rôle de l'atome d'azote (fig. 1) nous avons été amenés à étudier la transposition de la N-méthyl N-(*sec*-butène-2 yl) aniline 1 (R' = CH₃)

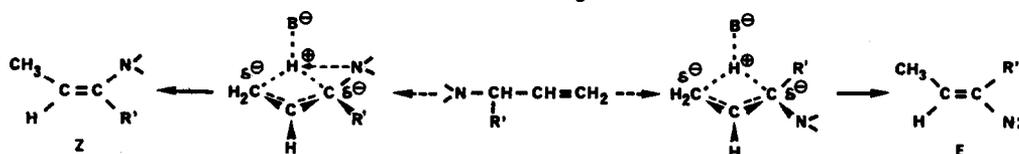


fig.1
(R'=H ou CH₃)

De l'étude de la transposition du composé 1 (1), il ressort que, suivant le solvant, le produit prépondérant de la prototropie est un isomère A (solvant NH₃) ou un isomère B (solvant monoglyme) de l'énamine 2. Nous appellerons B l'isomère le plus abondant après distillation ou chauffage, les proportions étant alors B/A = 2.

Le même phénomène ayant été mis en évidence dans le cas des éthers (2), il nous a paru nécessaire de déterminer les configurations des composés A et B. Pour cela, nous avons tenté tout d'abord de nous appuyer sur les données de la résonance magnétique nucléaire (Tableau I) par comparaison avec les énamines aromatiques déjà préparées (1) (3) (4).

TABLEAU I : $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}-\text{C}(a) = \text{C}(b)(c) \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Composé N°	a	b	c	δ_b (Z) calc.	δ_b (E) calc.	isomère	δ_a	δ_b	δ_c	J_{ab}	J_{ac}
<u>2</u>	CH ₃	H	CH ₃	4,49	4,89	A	1,63	5,11	1,60	1+ ϵ	1
						B	1,68	5,37	1,49	1+ ϵ	1,5
<u>3</u>	H	H	CH ₃	4,71	5,17	Z	5,97	4,81	1,58	8	1,5
						E	6,50	4,53	1,71	13,5	1,4
<u>4</u>	H	CH ₃	CH ₃				5,77	1,76	1,62	1,25	1,25

- Constantes de couplage

- Les couplages allyliques ne fournissent aucune solution car le Tableau I ne fait apparaître aucune différence entre $J_{allyl.cisoid}$ et $J_{allyl.transoid}$ dans les composés préparés (ex. 4).

- Les constantes de couplage homoallyliques $^5J_{ac}$ présentent par contre une différence significative qui peut aider à orienter les attributions. Il est bien connu que dans ce type de couplage $^5J_{transoïde}$ est souvent supérieur à $^5J_{cisoïde}$ (5).

Si nous admettons ces résultats, nous sommes conduits à attribuer la configuration E à l'isomère A et la configuration Z à l'isomère B. Cependant ceci n'est pas général (6) et des exceptions sont fréquentes. Nous ne conserverons donc cette première attribution que si elle est confirmée par d'autres critères.

- Déplacements chimiques

- Le mélange des isomères A et B de l'énamine 2 a déjà été préparé par POCAR et al. (7) qui utilisent, pour déterminer leur configuration, la méthode de PASCUAL (8), basée sur le calcul du déplacement chimique d'un proton porté par un carbone éthylénique. MATTER, PASCUAL et al. (9) ayant depuis les travaux de POCAR légèrement modifié les valeurs des incréments, nous utiliserons ces dernières.

Les résultats consignés dans le tableau I conduisent aux mêmes conclusions que ceux de POCAR, c'est-à-dire à attribuer la configuration Z à l'isomère A et la configuration E à l'isomère B.

Cependant l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est très important et il nous a paru nécessaire de vérifier si cette relation d'additivité était réellement applicable aux énamines aromatiques.

La N-méthyl N-propényl aniline 3, dont les isomères Z et E ont été précédemment identifiés sans ambiguïté (3), a permis cette vérification. Le tableau I montre que d'après la méthode de PASCUAL δ_{H_b} (Z) devrait être inférieur à δ_{H_b} (E) alors que c'est le contraire qui est observé.

Il semble donc que la méthode de PASCUAL qui ne tient pas compte des blindages éventuels par les cycles aromatiques, ne puisse être appliquée aux énamines aromatiques.

De plus, PASCUAL et coll. (9) ont indiqué que leur relation d'additivité s'appliquait assez mal aux éthers vinyliques et aux énamines.

Nous avons alors tenté de comparer les déplacements chimiques observés dans la buténylamine 2 à ceux des propényl amines déjà décrites (3). En effet, si nous négligeons l'influence du méthyle (a) par rapport à celle du phényle, la figure 1 montre que le proton (b) et le méthyle (c) se trouvent dans une position comparable dans les composés 2 et 3 et on devrait donc avoir :

$$\delta_{H_b}(\underline{2} Z) > \delta_{H_b}(\underline{2} E) \text{ et } \delta_c(\underline{2} Z) < \delta_c(\underline{2} E)$$

Cette hypothèse est confirmée par l'examen des modèles moléculaires qui montre que :

- le proton b est moins blindé par le phényle dans l'isomère Z que dans l'isomère E
- le méthyle c est plus blindé par le phényle dans l'isomère Z que dans l'isomère E.

Contrairement aux résultats de POCAR, ce raisonnement, de même que l'étude des constantes de couplage, est donc compatible avec une structure E pour A et Z pour B.

Afin de lever toute ambiguïté nous avons tenté d'utiliser une autre méthode : l'effet Overhauser Nucléaire. Malheureusement l'imbrication des signaux des méthyles (a) et (c) ne permet pas d'obtenir des valeurs significatives.**

Nous nous sommes adressés alors à une méthode chimique, l'hydroboration, qui doit conduire à des aminoalcools diastéréoisomères dont les configurations avaient déjà été déterminées dans notre laboratoire (11).

Les proportions d'aminoalcools diastéréoisomères, correspondant à l'hydroboration cis de mélanges d'énamines Z et E, sont voisines de celles de ces énamines dans les mélanges initiaux. La structure des aminoalcools permet de confirmer les attributions précédentes.

Nos résultats montrent donc :

- 1°) - Que la méthode de PASCUAL ne peut être appliquée au cas des énamines aromatiques ;
- 2°) - Qu'après chauffage l'isomère le plus abondant est l'isomère Z ($\frac{Z}{E} = 2$).

Ils permettent désormais l'identification non ambiguë des isomères géométriques formés au cours de la prototropie et donc l'approche du mécanisme de cette réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- * Parties I et II références 3 et 4
- ** Nous remercions MM. J. PARELLO et A. CAVE de l'Université de Montpellier qui ont effectué les mesures d'effet Overhauser Nucléaire.
- 1 - M. RIVIERE, Thèse Doctorat d'Etat, Toulouse, 1970
- 2 - I. ELPHIMOFF-FELKIN et J. HUET, C.R. Acad. Sci., Paris, 1969, 268, n° 25, 2210
- 3 - M. RIVIERE et A. LATTES, Bull. Soc. Chim., 1967, n° 7, 2540
- 4 - M. RIVIERE et A. LATTES, Bull. Soc. Chim., 1968, n° 11, 4430
- 5 - S. STERNHELL, Rev. Pure and Appl. Chem., 1964, 14, 15
- 6 - S. STERNHELL, Quart. Rev., 1969, 23, n° 2, 236
- 7 - D. POCAR, R. STRADI et B. GIOIA, Gazz. chim. ital., 1968, 98, 954
- 8 - C. PASCUAL, J. MAIER et W. SIMON, Helv. chim. Acta., 1966, 49, fasc. E, Cherbuliez, 164
- 9 - N.E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON et S. STERNHELL, Tetrahedron, 1969, 25, 691
- 10- N.E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON et S. STERNHELL, Tetrahedron, 1969, 25, 2034
- 11- DAO HUY GIAO, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse, 1970.