

## CONFIGURATION D'ENAMINES $\beta$ SUBSTITUEES

### ETUDE PAR EFFET OVERHAUSER INTRAMOLECULAIRE

Lucette DUHAMEL, Pierre DUHAMEL, Suzanne COMBRISSEON\* et Patrice SIRET

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Rouen

76 - Mont-Saint-Aignan, France

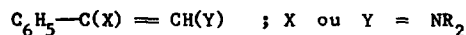
\* Laboratoire de Chimie Organique de l'E.S.P.C.I.

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

(Received in France 21 July 1972; received in UK for publication 25 July 1972)

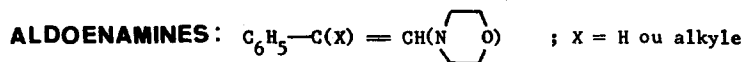
Si la configuration des énamines dérivant d'aldéhydes linéaires peut être déterminée aisément à l'aide de la RMN, en évaluant la constante de couplage  $^3J$  des deux protons vinyliques (1), par contre, la détermination des configurations des énamines dérivant d'aldéhydes  $\alpha$  substitués ou de cétones (2,3,4) est plus délicate.

Cet article se rapporte plus particulièrement à l'étude des configurations des énamines du type

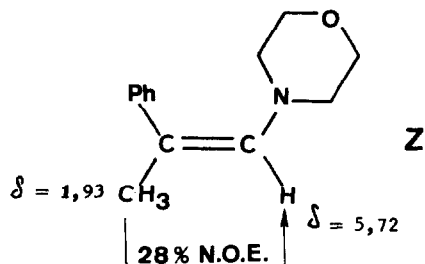
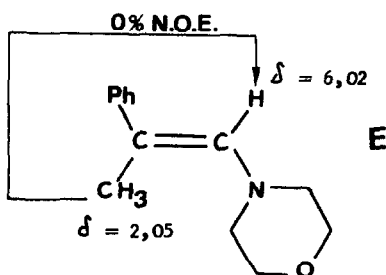


Ces composés (5) sont généralement constitués d'un mélange des deux isomères géométriques, ce qui se traduit par un dédoublement de la plupart des signaux RMN observés (6).

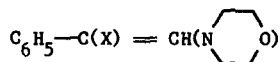
Dans ce qui suit, les pourcentages indiqués pour chaque isomère sont relatifs au mélange thermodynamiquement stable à 37°C.



Afin de lever toute ambiguïté, nous avons testé l'un des termes (X = CH<sub>3</sub>) par effet OVERHAUSER intramoléculaire : la saturation du signal RMN du groupement méthyle de l'un des deux isomères se traduit par un effet OVERHAUSER (28%) sur l'un des deux protons vinyliques, ce qui signifie que le groupement méthyle et ce proton sont spatialement proches.



En comparant les spectres RMN de tous les termes de la série, en particulier le déplacement chimique de leur groupement morpholiné, on peut alors attribuer tous les signaux observés. L'étude par spectrophotométrie UV, réalisée parallèlement, indique clairement que  $\epsilon_\lambda$  croît avec le pourcentage d'isomère E dans le mélange.

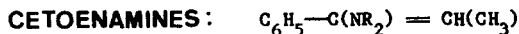


X	UV ( $C_6H_{12}$ )		ISOMERE		RMN(6)				
	$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon_\lambda$	%	Attri- bution	$\delta_{obs.}$	$\delta_{calc.}$ (7)	$\Delta\delta = \delta_{calc.} - \delta_{obs.}$	$\delta$	
H	288	20700	100	E	6,60	6,41	-0,19	3,74 (m)	
CH <sub>3</sub>	280	9000	84	E	6,02	6,13	+0,09	3,75 -	
			16	Z	5,72	5,76	+0,04	3,52 -	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	280	6400	59	E	5,82	6,13	+0,31	3,75 -	
			41	Z	5,66	5,76	+0,10	3,52 -	
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	285	3300	12	E	5,43	6,13	+0,70	3,77 -	
			88	Z	5,65	5,76	+0,11	3,47 -	

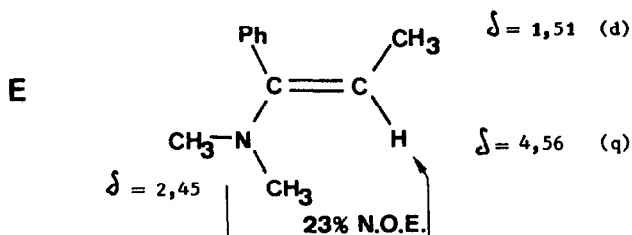
Nos résultats soulignent l'inadaptation de la méthode de PASCUAL, à résoudre avec certitude la géométrie des énamines, ainsi que l'avait déjà signalé cet auteur(8). On constate en effet que pour les isomères Z,  $\Delta\delta < 0,11$  ppm, mais que cet écart devient très important pour les isomères E, et notamment lorsque le substituant X est volumineux (pour X = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> :  $\Delta\delta = 0,70$  ppm).

Le critère d'attribution, souvent rencontré dans la littérature, pour les isomères

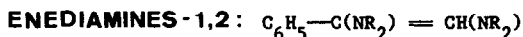
géométriques des styrènes possédant un proton vinylique en position  $\beta$ , et selon lequel ce proton résonne à un champ plus faible lorsqu'il est en cis par rapport au phényle, que lorsqu'il est en trans, doit donc être utilisé avec la plus grande prudence, notamment lorsque la conjugaison du phényle est susceptible d'être entravée.



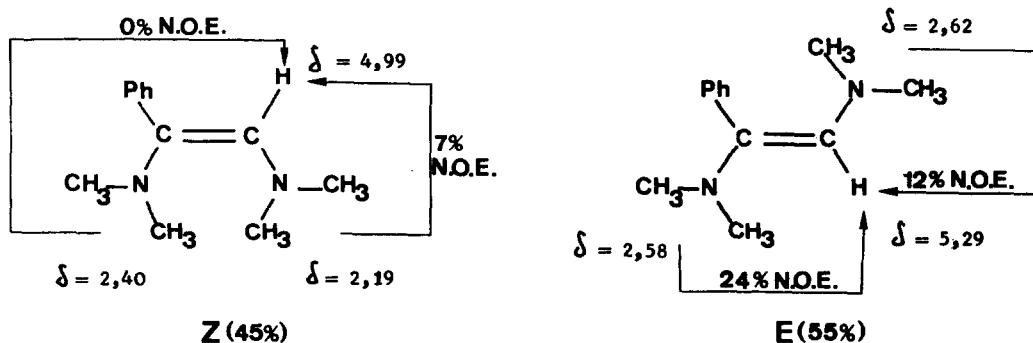
Les spectres RMN de ces composés montrent la présence d'un seul isomère géométrique dont la configuration E a pu être mise en évidence par effet OVERHAUSER lorsque  $NR_2 = N(CH_3)_2$



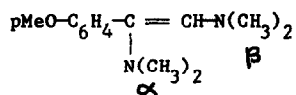
La comparaison des spectres RMN indique que le terme pour lequel  $NR_2 = NC_4H_9O$ , possède lui aussi la configuration E. La géométrie de ces deux cétoénamines avait déjà été étudiée par l'utilisation conjointe de l'UV et de modèles moléculaires (9).



L'étude est particulièrement complexe dans le cas général (5), et fera l'objet d'un développement ultérieur; nous nous limiterons ici au cas où  $NR_2 = N(CH_3)_2$ . Le spectre RMN de l' $\alpha, \beta$ -bis(diméthylamino)styrène montre la présence de deux protons vinyliques (Z et E) et de quatre singulets pour les groupements aminés. Nous avons saturé successivement chacun des singulets dus aux restes aminés, et mesuré chaque fois le pourcentage d'effet OVERHAUSER sur les deux protons vinyliques. L'interprétation est résumée dans le schéma suivant :



Par simple comparaison, il devient possible d'analyser les signaux RMN de l' $\alpha$ ,  $\beta$  - bis(diméthylamino)paraméthoxystyrène, car les déplacements chimiques des restes aminés sont proches de ceux décrits précédemment. On obtient les résultats suivants:



$\delta$ N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\alpha$	$\delta$ N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\beta$	$\delta$ H vinylique	Configuration	% Isomère
2,23	2,45	4,91	Z	60
2,57	2,66	5,13	E	40

Notons encore que ces composés avaient déjà fait l'objet d'une étude de configuration (10), par utilisation de la méthode de PASCUAL; l'attribution inverse avait été proposée.

#### REFERENCES :

- 1) J.SAUER et H.PRAHL, Chem. Ber. 1969, 102, 1917
- 2) M.E.MUNK et Y.K.KIM, J.Org.Chem. 1965, 30, 3705
- 3) R.STRADI et D.POCAR, La Chimica e l'industria 1971, 53, 265
- 4) M.RIVIERE et A.LATTES, Tetrahedron Letters 1971, 4563
- 5) L.DUHAMEL, P.DUHAMEL et P.SIRET, Communication orale, Journées de Printemps de la Soc. Chim. de France, 4 Mars 1972.
- 6) Tous les déplacements chimiques ( $\delta$ ), indiqués dans cet article, sont relatifs à des échantillons en solution dans CDCl<sub>3</sub>, et sont exprimés en ppm; référence interne TMS (R 12 Perkin-Elmer 60 Mc); m = massif, d = doublet, q = quadruplet.
- 7) U.E.MATTER, C.PASCUAL, E.PRETSCH, A.PROSS, W.SIMON et S.STERNHELL, Tetrahedron 1969, 25, 691
- 8) U.E.MATTER, C.PASCUAL, E.PRETSCH, A.PROSS, W.SIMON et S.STERNHELL, Tetrahedron 1969, 25, 2023
- 9) P.Y.SOLLENBERGER et R.B.MARTIN, J.Am.Chem.Soc. 1970, 92, 4261
- 10) H.BREDERECK, G.SIMCHEN et G.KAPAUN, Chem.Ber. 1971, 104, 792.