

ETUDE PAR RMN DES BARRIERES DE ROTATION DANS LES N-t.BUTYL FORMYL-3
ET ACETYL-3 PYRROLES

M.C. Fourmié-Zaluski*, C. Jaureguiberry et B. Roques

*Département de Chimie - Ecole Polytechnique

17, rue Descartes, 75230 Paris Cedex 05. France

UER des Sciences Pharmaceutiques - 14032 Caen Cedex. France

(Received in France 4 September 1973; received in UK for publication 10 September 1973)

Les aldéhydes hétérocycliques pentagonaux à caractère aromatique existent préférentiellement dans des conformations planes par conjugaison du groupement aldéhydique avec le cycle :



Chaque conformère est mis en évidence grâce au couplage stéréospécifique (1) $^5J_{\text{CHO}-\text{H}_5}$ qui est nul pour une conformation *cis* et maximum pour une conformation *trans*. L'existence des deux formes planes en équilibre peut donc être décelée par la présence d'une constante 5J dont la valeur est moyennée en fonction des pourcentages de conformères. On a ainsi pu montrer, qu'à température ordinaire le formyl-3 furanne (2) est totalement sous la forme II, alors que le formyl-3 thiophène (2) en solution dans CDCl_3 et le formyl-3 pyrrole (3) en solution dans $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ existent respectivement dans un rapport conformationnel de 80% et 95% de forme *trans*.

L'étude par RMN en variation de température d'un équilibre conformationnel permet également de mesurer directement par intégration des signaux décalescés, les pourcentages des

*adresse où doivent être envoyées les demandes de tirés à part.

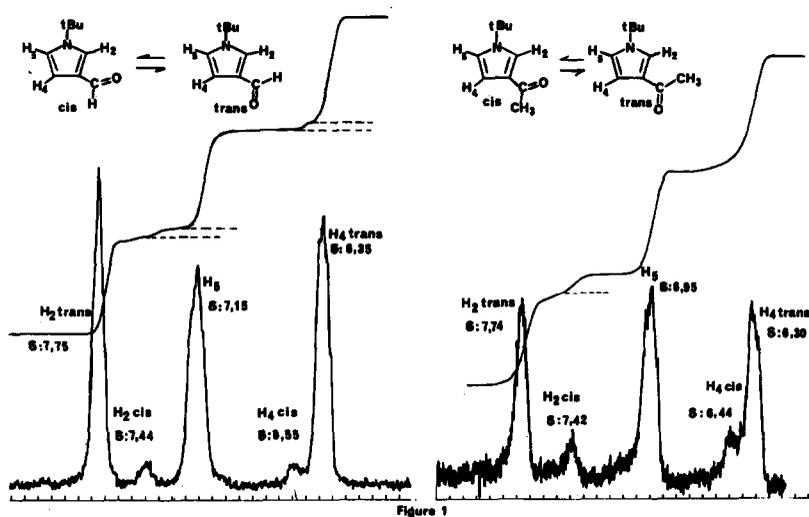
deux rotamères et d'accéder aux barrières de rotation.

Cette technique a été très souvent utilisée dans l'étude des aldéhydes et cétones aromatiques où la structure des conformères est établie par examen des constantes 5J dans le cas des premiers (4)(5) et par des considérations d'anisotropie du carbonyle pour les seconds (6).

A notre connaissance aucune détermination de barrière de rotation n'avait été effectuée par cette méthode dans les hétérocycles pentagonaux aromatiques formylés ou acétylés en 3, qui, du fait de l'asymétrie de leurs structures, sont des modèles extrêmement précieux pour étudier l'anisotropie du carbonyle. Nous avons choisi d'étudier les barrières de rotation des N-t.butyl formyl-3 1 et acétyl-3 pyrroles 2 (7). Alors que la conformation du second était totalement inconnue, la présence d'une constante 5J moyenne laissait prévoir pour le premier, à température ordinaire, un équilibre entre les deux structures planes.

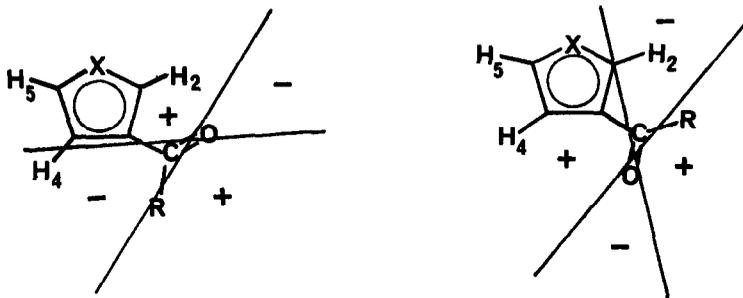
D'autre part il était généralement admis que la conjugaison d'un groupement carbonylé est moins importante lorsqu'il est placé en β qu'en α . Des calculs d'orbitales moléculaires (8) dans les formyl-2 et formyl-3 furannes et pyrroles font apparaître des énergies de conjugaison ΔE^{π} qui vérifient cette assertion.

Les spectres en variation de température du composé 1 en solution dans l'acétone d_6 et du composé 2 dans le THF d_8 ont été enregistrés à 60 MHz sous $+35^{\circ}\text{C}$ et -100°C . Les résultats sont rassemblés sur la figure 1.



On peut noter que pour les deux composés 1 et 2, seuls les protons H₂ et H₄ sont décoalescés à -90°C ; en effet ce sont les seuls qui, au cours du changement de conformation du groupement carbonylé, sont affectés par des modifications importantes. D'autre part on peut remarquer que le proton H₂ résonne à un champ plus fort dans le rotamère minoritaire que dans le rotamère majoritaire, alors que pour H₄ les positions relatives sont inversées. Ceci nous permet d'attribuer les signaux et les proportions de chaque conformère en utilisant le cône d'anisotro-

pie du carbonyle défini par Apsimon (9).



Par conséquent le conformère minoritaire pour lequel H_2 est plus blindé et H_4 plus deblindé est le dérivé *cis*. Les pourcentages des deux conformères déterminés par intégration à -90°C sont :

91% de *trans* et 9% de *cis* pour l'aldéhyde 1
80% de *trans* et 20% de *cis* pour l'acétyl 2

TABLEAU I

	T_c		ΔG_o^\ddagger kcal/m	ΔG_o à -90°C kcal/m	Populations à -90°C		Populations à $+30^\circ\text{C}$	
	H_2	H_4			I <i>cis</i>	II <i>trans</i>	I <i>cis</i>	II <i>trans</i>
<u>1</u>	-70°C	-74°C	10,2 ⁵	0,9	9	91	20	80
<u>2</u>	-85°C	-89°C	9,4 ⁵	0,5	20	80	32	68

Dans le tableau I sont rassemblées les valeurs des températures de coalescence de H_2 et H_4 pour 1 et 2. On peut remarquer d'une part, qu'elles sont plus basses pour 2 que pour 1 et d'autre part, que dans les deux composés, elles sont plus basses pour H_4 que pour H_2 . Ceci s'explique aisément si l'on considère que l'écart $\Delta\nu_{(H_2cis-H_2trans)}$ est plus grand que $\Delta\nu_{(H_4cis-H_4trans)}$. Cependant ces deux températures nous conduisent à une même valeur de l'énergie d'activation ΔG_o^\ddagger .

Les enthalpies libres ΔG_o ont été déterminées à -80°C pour 1 et -90°C pour 2. En supposant en première approximation celles-ci constantes entre -90°C et $+30^\circ\text{C}$, on peut extrapoler à température ordinaire les pourcentages de conformères.

80% de *trans* pour l'aldéhyde 1
68% de *trans* pour l'acétyl 2

On peut constater, pour le N-t.butyl formyl-3 pyrrole 1 la bonne concordance entre les résultats donnés par cette technique et ceux obtenus par l'examen de la constante 5J . En effet la valeur maximum de $^5J_{CHO-H_5}$ dans le carbéthoxy-2 formyl-3 pyrrole est de 0,80 Hz (3) et dans le N-t.butyl formyl-3 pyrrole elle est de 0,70 Hz ce qui donne 87% de forme *trans* à température ordinaire.

CONCLUSION

Ce travail présente l'intérêt de mesurer pour la première fois les barrières de rotation dans des hétérocycles aromatiques pentagonaux β carbonylés et montre la validité des interprétations théoriques sur l'affaiblissement de la conjugaison du carbonyle par rapport aux dérivés α substitués (8). D'autre part la valeur plus faible de la barrière de rotation dans le composé acétylé 2 est justifiée par la présence du CH_3 dont l'effet +I diminue la conjugaison du carbonyle avec le cycle. Ceci avait déjà été vérifié dans les formyl-2 (8) et acétyl-2 furannes (6). En accord avec la plus grande stabilité des conformations présentant une disposition *trans* des doubles liaisons conjuguées (10) les composés 1 et 2 sont essentiellement dans la conformation *trans*. On remarque aussi que le pourcentage de forme *trans* est moins fort dans 2 que dans 1 ; cette différence est due à un effet stérique plus ample dans la conformation *cis* que dans la conformation *trans*. Enfin ces composés se sont révélés comme d'excellents modèles en analyse conformationnelle pour étudier l'anisotropie du groupement carbonyle et pour tester et mettre au point d'autres techniques de détermination de structures. Ces travaux feront l'objet de publications ultérieures.

Remerciements :

Nous remercions très vivement, Monsieur le Professeur RIGAUDY, de nous avoir permis d'effectuer cette étude sur le spectromètre "Varian A 60" de son Laboratoire.

Références

- 1) G.J. Karabatsos et F.M. Vane, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3886, (1963).
- 2) M.C. Fournié-Zaluski et B. Roques, Tetrahedron Letters, **4909**, (1970).
- 3) M. Farnier et T. Drakenberg, Tetrahedron Letters, **429**, (1973).
- 4) B. Roques, S. Combrisson, C. Riche et C. Pascard-Billy, Tetrahedron, **26**, 3555, (1970).
- 5) C. Jauréguiberry, M.C. Fournié-Zaluski, B. Roques et S. Combrisson, Org. Magn. Resonance, **5**, 165, (1973).
- 6) K.I. Dahlqvist et S. Forsen, Acta. Chem. Scand., **24**, 662, (1970).
- 7) B. Roques, C. Jauréguiberry, M.C. Fournié-Zaluski et S. Combrisson, Tetrahedron Letters, **2963**, (1971).
- 8) K.I. Dahlqvist et S. Forsen, J. Phys. Chem., **69**, 4062, (1965).
- 9) J.W. Apsimon, W.G. Craig, P.V. Demarco, D.W. Mathieson, A.K.G. Nasser, L. Saunders et W.B. Whalley, Chem. Comm., **754**, (1966).
- 10) B. Roques et M.C. Fournié-Zaluski, Org. Magn. Resonance, **3**, 305, (1971).