

ETUDE RMN DES ANIONS (CARBAZOLYL-1')-1 ALLYL

Alain Schouteeten et Marc Julia

E.N.S., Laboratoire de Chimie, Associe au CNRS n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 6 December 1974; received in UK for publication 20 January 1975)

Il a été récemment montré que des N-allyl carbazoles pouvaient être métales et alkyles (1). Ceci faisait penser qu'un carbanion "normal" s'était formé. On sait que des carbanions allyliques aminés sont mis en cause dans les isomérisations des allyl- en propenylamines (2 et ref. citées dans 1) mais ils n'ont pas encore été observés. Tout récemment Saqui-Sannes, Rivière et Lattes (3) ont observé un signal RMN n'appartenant ni à l'allylamine ni à l'énamine en cours d'isomérisation. Par ailleurs Kloosterziel et Van Drunen (4) ont observé ( $\text{NH}_3$  liq.,  $-20^\circ$ ) l'anion dérivé du méthyl cinnamyl éther.

Le présent travail décrit les anions conjugués du N-allyl carbazole et de deux dérivés substitués.

A une solution de l'allyl carbazole (2,5 mmoles) et de TMEDA (2,5 mmoles) dans l'éther ( $10 \text{ cm}^3$ ) à  $-15^\circ$ , on ajoute une solution 2M de n-BuLi dans l'hexane (3 mmoles). Après le temps nécessaire à la métallation (1) on refroidit à  $-30$  -  $-70^\circ\text{C}$ , évapore les solvants sous vide et dissout le résidu dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  (ou  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) sous azote. Les solutions obtenues sont stables plusieurs jours à  $-20^\circ\text{C}$  à l'abri de l'air et de l'eau.

Les spectres observés peuvent être interprétés comme ceux des anions (carbazolyl-1')-1 allylique 3 et homologues méthyl-1 6 et diméthyl-3,3 9. La comparaison avec les spectres connus : allyl (5), Z-crotyl (6), Z-néopentyl-allyl (7), E-phényl-1 allyl (8) et W-pentadiényl (9) conduit aux remarques suivantes.

- La chaîne est Z ( $J_{\alpha\beta} = 7 \text{ Hz}$ ) en accord avec la formation presque exclusive de Z-propenylcarbazole à la protonation.

- Le déplacement chimique des  $\text{H}_\gamma$  dans 3 et 6 indique une densité électronique en  $\gamma$  analogue à celle du  $\text{C}_1$  (ou  $\text{C}_3$ ) de l'anion allyl (5). Le fait que la méthylation du carbone  $\alpha$  ne modifie pratiquement pas le signal de  $\text{H}_\gamma$  laisse penser que ce carbone  $\alpha$  ne porte que peu de charge, celle-ci étant partiellement délocalisée dans le noyau dont le spectre RMN est alors notablement modifié (10). L'introduction des deux méthyles en  $\delta$  déplace  $\text{H}_\alpha$  vers les champs forts, ce qui correspond à l'augmentation de la charge négative en  $\alpha$ .

En comparant les  $\delta$  des  $\text{H}_\alpha$  et  $\text{H}_\gamma$  dans les anions et les allyl- ou propenyl-carbazoles (pour avoir le même état d'hybridation au niveau des atomes qu'on compare), on trouve aussi que la charge négative en  $\alpha$  est inférieure à la charge en  $\gamma$  dans 3 et augmente notablement par diméthylation en  $\delta$ .

Ces distributions de la charge négative sont en bon accord avec les orientations observées pour la protonation et l'alkylation (1) ou des effets

steriques jouent d'ailleurs aussi.

Quand on abaisse la temperature, le spectre est modifie, les hydrogenes  $\gamma$  se differentient comme dans le cas des anions allyliques etudies (5,8,9). Cependant pour l'anion carbazolyl allyl, le proton Z ( $\gamma_2$ ) resonance a champ plus fort :  $\delta = 1,86, d$  ;  $J_{\beta\gamma_2} = 16$  que le proton E ( $\gamma_1$ ) :  $\delta = 2,58, d$  ;  $J_{\beta\gamma_1} = 9$  alors que dans les cas etudies c'etait l'inverse. Les modeles moleculaires montrent que la chaine Z ne peut pas etre dans le plan du noyau aromatique et que le proton Z se trouve immediatement au-dessus de celui-ci, ce qui expliquerait le considerable deplacement vers les champs forts. Cet effet rend compte aussi du blindage du methyl dans le Z-propenyl carbazole.

C'est un plaisir de remercier ici le Professeur J. KLEIN de l'Universite Hebraique de Jerusalem pour de tres stimulantes discussions et la D.G.R.S.T. pour son aide precieuse.

Spectres RMN des Carb N-R dans  $CDCl_3$  (a) ;  $25^\circ$  ;  $\delta$  en ppm % TMS ; J en Hz.

R : 1  $CH_2-CH=CH_2$  ; 2  $CH=CH-CH_3$  ; 3  $CH=CH-CH_2$  ; 4  $CHMe-CH=CH_2$  ; 5  $CMe=CH-CH_3$   
6  $CMe=CH-CH_2$  ; 7  $CH_2-CH=CMe_2$  ; 8  $CH=CH-CHMe_nBu$  ; 9  $CH=CH-CMe_2$ .

	$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$	$J_{\alpha\beta}$	$J_{\beta\gamma}$
1	4,8;d	5,8;m	4,8;m	7	
2 Z et E	6,66;d et 6,75;d	5,83;m et 6,13;m	1,55;d et 1,90;d	8 et 14	7 et 7
3 (b)	4,95;d	6,65;2t	2,3;d	7	12
4	5,2;m	6,15;m	5,2;m		
5 Z et E		5,85;m et 5,85;m	1,4;d et 1,9;d		7 et 7
6 (b)		6,6;t	2,3;d		12
7	4,75;d	5,15;t	(c)	7	
8 Z et E	6,4;d et 6,8;d	5,65;2d et 5,9;2d	2,4;m et 2,4;m	8 et 14	11 et 8
9 (b)	3,57;d	6,17;d		8	

(a) dans  $C_6D_6$  on observe un deplacement vers les champs forts de 0,5ppm environ  
(b) dans  $C_6D_6$  ; (c) methyles a 1,6 et 1,8.

#### References

- 1- M. Julia, A. Schouteeten et M. Baillargé, Tetrahedron Letters, 3433 (1974)
- 2- D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Ac. Press, New York (1965)
- 3- G. de Saqui-Sannes, M. Riviere et A. Lattes, Tetrahedron Letters, 2073 (1974)
- 4- H. Kloosterziel et J.A.A. Van Drunen, Rec. Trav. Chim. P.B., 89, 32 (1970)
- 5- P. West, J.I. Purmort et S.W. Mc Kinley, J. amer. chem. Soc., 90, 797 (1968)
- 6- R.B. Bates et W.A. Beavers, J. amer. chem. Soc., 96, 5001 (1974)
- 7- N.H. Glaze, J.E. Hanicak, J. Chaudhuri, M.L. Moore et D.P. Duncan, J. organometal. Chem., 51, 13 (1973)
- 8- a G.J. Heiszwolf et H. Kloosterziel, Rec. Tr. Chim. P.B., 86, 1345 (1967)  
b V.R. Sandel, S.V. Mc Kinley et H.H. Freedman, J. amer. chem. Soc., 90, 495 (1968)
- 9- R.B. Bates, D.W. Gosseling et J.H. Kaczynski, Tetrahedron Letters, 205 (1967)
- 10-La chaine Z peut difficilement se placer dans le plan du carbazole. Une delocalisation ne pourrait donc se faire que par effet "inducteur".