

ANOMALIE DANS L'EVOLUTION DES EFFETS DE SUBSTITUANTS EN SERIE HETEROCYCLIQUE

ETUDE PAR RMN DU CARBONE-13

G. ASSEF, J. KISTER et J. METZGER

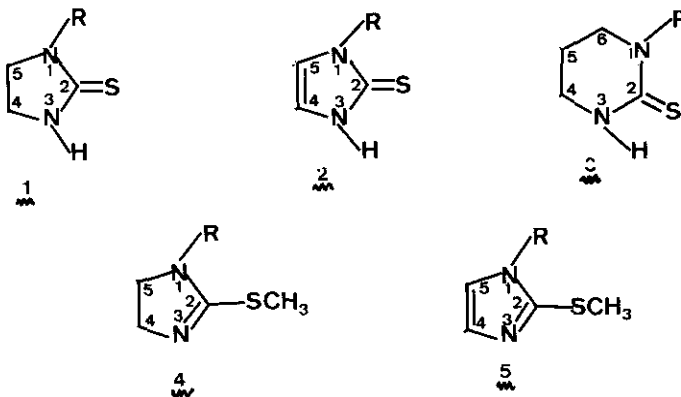
Laboratoire de Chimie Organique A, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4

R. FAURE\* et E.J. VINCENT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4

(Received in France 2 June 1976; received in UK for publication 27 July 1976)

Dans le cadre d'une étude générale des thiones et des thioéthers des séries diazotiques et diaziniques-1,3<sup>(1-2)</sup> (composés 1 à 5) et, afin de préciser la structure géométrique de ces molécules, nous avons utilisé les résultats de la résonance magnétique nucléaire du <sup>13</sup>C† lesquels se sont révélés intéressants.



Pour chaque série nous avons mis en évidence l'influence de l'encombrement stérique dû à l'augmentation de la taille du substituant alkyle ( $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $i-C_3H_7$  et  $t-C_4H_9$ ) sur les variations des déplacements chimiques des carbones situés en  $\alpha$  de l'azote substitué. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

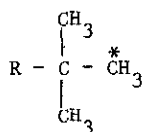
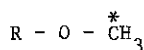
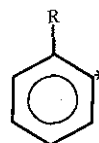
Dans une molécule le remplacement d'un groupement méthyle par un substituant alkyle plus encombrant conduit, toutes choses étant égales par ailleurs, à une importante augmentation des interactions stériques. D'un point de vue analytique cette perturbation peut être mise en évidence par la spectroscopie de RMN du carbone-13 ; d'une manière générale le carbone en position  $\gamma$  du groupe substituant subit un blindage explicable en fonction de la polarisabilité électronique des liaisons CH perturbées<sup>(3)</sup>. Cependant certains auteurs (7-9) ont récemment attiré l'attention sur le fait que l'effet  $\gamma$  en RMN du carbone 13 pouvait ne pas dépendre uniquement de l'encombrement stérique mais que d'autres effets pourraient intervenir.

† Les spectres de <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN NV-14 équipé d'un système à transformée de Fourier. Les composés ont été étudiés en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub> à la température de 28°C.

Tableau 1.- Déplacements chimiques en ppm du T.M.S.

Composés	Atomes	R			
		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1 <u>W</u>	C <sub>2</sub>	183.2	182.4 <sub>5</sub>	181.9	183.1
	C <sub>5</sub>	50.4	47.2	42.4	47.8
2 <u>W</u>	C <sub>2</sub>	161.3	160.2	159.7	160.0
	C <sub>5</sub>	119.8	117.8	114.7	116.4
3 <u>W</u>	C <sub>2</sub>	177.2 <sub>5</sub>	176.4	176.3	178.8
	C <sub>5</sub>	47.8	45.1	38.6	43.7
4 <u>W</u>	C <sub>2</sub>	165.3	164.3	163.4	163.5
	C <sub>5</sub>	54.3	50.5	44.2	49.7 <sub>5</sub>
5 <u>W</u>	C <sub>2</sub>	141.7	140.7	140.2	140.5
	C <sub>5</sub>	122.5	121.0	117.6	119.6

Ainsi dans la série des composés 6 à 8 on peut étudier le comportement du carbone C\* en fonction de l'accroissement de la taille du substituant R pour R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> et t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, c'est-à-dire substitution des protons portés par le carbone β, par des groupements méthyles, les composés R=CH<sub>3</sub> servant de référence.

678

On observe (tableau 2) une évolution monotone du déplacement chimique de ce carbone vers les champs forts lorsque les interactions stériques avec le substituant en γ augmentent.

Tableau 2.- Déplacements chimiques du  $^{13}\text{C}$  en ppm du T.M.S.

Composés	Atomes	R			
		$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
<u>5</u> (a)	$\text{C}^*$	31.6	28.7	27.0	25.6
<u>7</u> (b)	$\text{C}^*$	60.0	57.9	55.2	48.9
<u>8</u> (c)	$\text{C}^*$	129.3	128.1	126.6	125.4

(a) Réf (4)

(b) Réf (5)

(c) Réf (6)

Par contre, dans les séries hétérocycliques que nous étudions, on observe une discontinuité de l'évolution pour le groupement tertibutyle. En effet, lorsqu'on passe du dérivé  $\text{R}=i\text{-C}_3\text{H}_7$  à  $\text{R}=t\text{-C}_4\text{H}_9$ , ce qui correspond en fait à ajouter un groupement méthyle en  $\gamma$  des carbones 2 et 5 (ou 6 pour le dérivé hexagonal), on observe, contrairement au blindage qui serait conforme à une prévision incrémentielle, un déblindage surprenant des carbones 2,5 ou 6. Cet effet étant d'ailleurs relativement important comme le montrent les résultats du tableau 1.

On constate que ce déplacement vers les champs faibles existe pour toutes les molécules étudiées, quel que soit le groupe fonctionnel en position 2. Il est cependant plus important pour le carbone 5 (ou 6) et beaucoup plus marqué lorsque la chaîne carbonée ( $\text{C}_4\text{-C}_5$  ou  $\text{C}_4\text{-C}_5\text{-C}_6$ ) est saturée (composés 1, 3 et 4). Un tel effet de déblindage, dû à une interaction en position  $\gamma$  a déjà été observé dans la littérature (10).

Il semble donc que de tels systèmes puissent supporter sans déformation notable des substituants jusqu'à l'isopropyle. Par contre, le tertibutyle induit des interactions stériques suffisantes pour provoquer soit des déformations du cycle, soit une modification des angles valenciels de l'atome d'azote porteur du substituant.

Une étude physicochimique complète est en cours en vue de préciser du point de vue quantitatif ces déformations qui pourraient avoir un effet non négligeable sur le plan de la réactivité (11).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. ASSEF, J. KISTER, D. BOULIN et J. METZGER, C.R. Acad. Sci., 282C, 485 (1975)
- (2) J. KISTER, G. ASSEF, H.J.M. DOU et J. METZGER, Tetrahedron (sous presse)
- (3) D.M. GRANT et B.V. CHENEY, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5315 (1967)
- (4) L.P. LINDEMAN et J.Q. ADAMS, Anal. Chem., 43, 1245 (1971)
- (5) M. CHRISTL, H.J. REICH et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3463 (1971)
- (6) J.B. STOTHERS, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, Academic Press, N.Y. (1972) p.97
- (7) G.E. MACIEL, "Topics in <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy", G.C. LEVY Ed., 1974, chapitre 2, p.65
- (8) R.B. JONES et L. PHILLIPS, "Annual Reports, Organic Chemistry, Chem. Soc.", 1974, vol. 71, section B, Chapter 2
- (9) E.L. ELIEL et Coll., J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, 322
- (10) Y. SENDA, J. ISHIYANA et S. IMAIZUMI, Tetrahedron, 1975, 31, 1601
- (11) G. ASSEF, Résultats non publiés.