

APPLICATION DE L'EFFET γ EN RMN ^{15}N ET DES COUPLAGES
 $^3\text{J} \text{ } ^1\text{H} \text{ } ^{15}\text{N}$ CIS TRANS À L'IDENTIFICATION D'ISOMÈRES
GÉOMETRIQUES Z-E AUTOUR DE LIAISONS >C=N

N. NAULET ^{*}, M. BELJEAN et G.J. MARTIN

Chimie Organique Physique - E.R.A., C.N.R.S. 315

Université de Nantes B.P. 1044 - 44037 NANTES Cedex ^{}*

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques - 1, rue Vaubénard 14000 CAEN

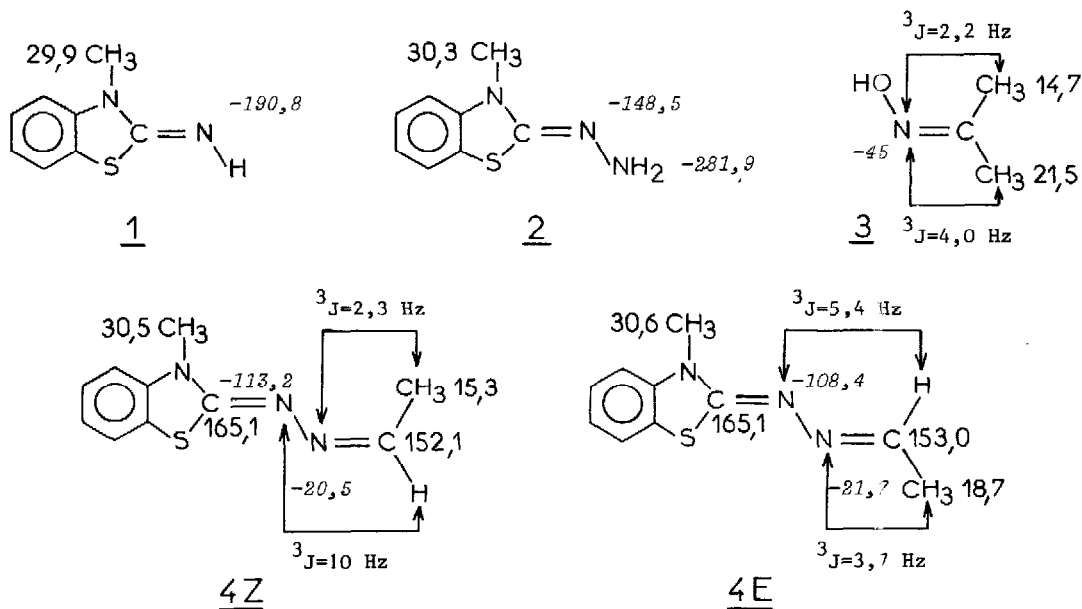
(Received in France 12 July 1976; received in UK for publication 16 August 1976)

Le déplacement diamagnétique observé en RMN ^{13}C lorsqu'un atome de carbone subit des interactions à travers l'espace avec un autre atome situé en γ (effet γ) a été utilisé avec succès pour étudier la stéréochimie d'alcanes, d'alcènes, de cyclanes etc.... (1)

Nous désirons montrer ici que cet effet stéréospécifique peut aussi être détecté en RMN ^{15}N et appliqué à l'identification configurationnelle d'isomères Z-E. Des azines dérivées du benzothiazole ont été choisies car elles possèdent une géométrie adaptée à l'étude de l'effet γ et leur configuration peut être déterminée sans ambiguïté au moyen du couplage stéréospécifique $^3\text{J} \text{ } ^1\text{H} \text{ } ^{15}\text{N}$ cis ou trans.

Les déplacements chimiques $\delta^{15}\text{N}$ sont indiqués *en italique* sur le schéma ils ont été mesurés à 6,08 MHz au moyen d'un spectromètre Brüker WP 60 - DS sur des échantillons marqués à 50 % (2) ; les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ sont repérées par rapport à NO_3^- externe en utilisant la convention de signe généralement admise en RMN : une augmentation algébrique de δ correspond à une diminution d'écran. Les déplacements chimiques ^{13}C ont été mesurés sur le même appareil à 15,08 MHz et sont repérés par rapport au TMS. Ils sont indiqués en caractères gras sur le schéma.

L'attribution des signaux ^{15}N de 4Z et 4E est simple si on considère les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ observées dans les composés modèles 1, 2 et 3. L'azote situé en α du cycle thiazolique résonne aux environs de -110 ppm et l'azote β à -20 ppm. Dans les deux isomères 4Z et 4E l'écart de déplacement chimique des atomes d'azote sp^2 est appréciable alors que $\delta^{13}\text{C}=\text{N}$ ne varie pratiquement pas.



Les isomères 4Z et 4E sont identifiés sans ambiguïté au moyen des couplages $^3J^1\text{H} \sim ^{15}\text{N}$ trans (10 Hz) et cis (5,4 Hz) ; il faut aussi noter que les couplages $^3J_{\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}}$ dans les deux isomères sont analogues à ceux qui ont été observés dans les oximes (3).

L'azote de 4Z subit un déplacement diamagnétique de 4,8 ppm attribuable à l'effet γ par rapport à ^{15}N de 4E ; le même effet mesuré en RMN ^{13}C sur le groupe CH_3 du motif imine atteint seulement 3,4 ppm. Cet effet γ , déjà supposé dans des structures non rigides (4) est important et constitue un bon critère de configuration.

Comme la position de résonance ^{13}C du groupe $\text{N}-\text{CH}_3$ du cycle thiazolique ne varie pratiquement pas de 1 à 2 et à 4Z,E ($\delta = 30,3 \pm 0,4$ ppm) la configuration W du motif $\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ est vraisemblablement respectée dans la séquence des molécules.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) J.B. STOTHERS ^{13}C NMR spectroscopy Acad. Press New-York - London (1972)
b) G.J. MARTIN, M.L. MARTIN et S. ODIOT Org. Magn. Res. 7, 2 (1975)
- (2) R.A. BARTSCH, S. HUNIG et H. QUAST J. Org. Chem. 37, 3604 (1972)
- (3) a) D. CREPEAUX, J.M. LEHN et R.R. DEAN Molecular Phys. 16, 225 (1969)
b) D. CREPEAUX et J.M. LEHN Org. Magn. Res. 7, 524 (1975)
- (4) a) P.S. PREGOSIN, E.W. RANDALL et A.I. WHITE J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1602 (1971)
b) R.L. LICHTER et J.D. ROBERTS J. Amer. Chem. Soc. 2495 (1972).