

ETUDE CONFORMATIONNELLE DE DERIVES OXA-9 BICYCLO [4.2.1.] NONANIQUES  
 PAR R.M.N. DU  $^{13}\text{C}$ .

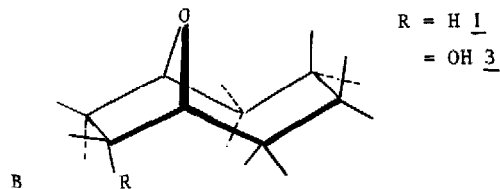
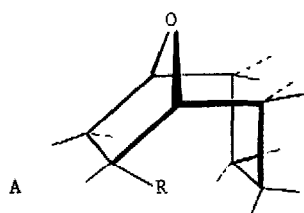
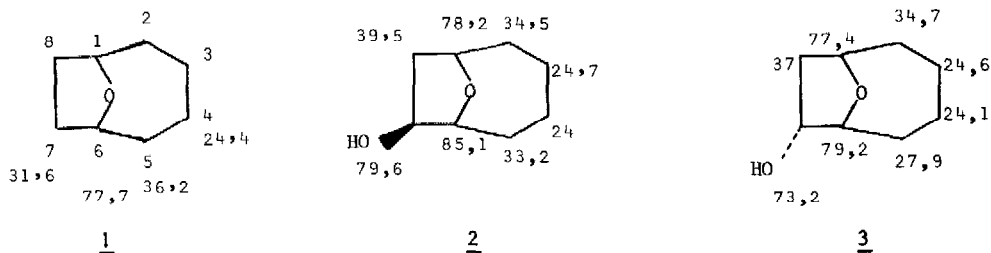
M. BARRELLE, M. APPARU et C. GEY

Laboratoire de Chimie Organique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble,  
 B.P. 53 - 38041 GRENOBLE-CEDEX - FRANCE.

(Received in France 11 October 1976; received in UK for publication 25 October 1976)

L'étude des conformations de dérivés bicyclo [3.3.1.] nonaniques a été l'objet de nombreux travaux (1). En R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  les structures bicyclo- et hétéro bicyclo [3.3.1.] nonaniques ont été soumises récemment à de nombreuses investigations (2). En série bicyclo [4.2.1.] nonaniques la présence d'un cycle à 7 chaînons augmente les possibilités de conformations et ces systèmes n'ont pas retenu beaucoup d'attention. Les effets sur les déplacements chimiques dus aux interactions stériques et électroniques que la R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  permet d'observer contribuent grandement à l'étude stéréochimique. Nous avons entrepris l'étude en R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  de la stéréochimie de divers systèmes hétérobicyclo [4.2.1.] nonaniques. Nous rapportons ici les résultats relatifs à la conformation des molécules 1, 2, 3 ci-après.

Les déplacements chimiques mesurés par rapport au TMS dans  $\text{CDCl}_3$  sont inscrits sur les figures. Ils ont été établis par comparaison avec d'autres systèmes bicycliques comprenant un cycle à 5 chaînons. D'autre part, la comparaison de 1, 2 et 3 les détermine sans ambiguïté.



Le fait de trouver pour 1 quatre couples de valeurs pour les déplacements chimiques impose pour ce produit une conformation de type A ou B dans lesquelles le cycle à 7 chaînons est de forme chaise ou bateau. Les conformations gauches sont ainsi exclues. Le choix de A ou B est fonction des résultats obtenus pour 2 et 3. En effet, on constate que les couples  $C_3-C_4$  ont les mêmes déplacements chimiques dans les trois molécules à quelques dixièmes de ppm près. Ceci implique l'existence des mêmes interactions vis à vis de  $C_3-C_4$ , ou leur absence dans chacune des molécules 1, 2 et 3.

Dans le composé 2, le substituant OH exo ne peut pas avoir d'interactions stériques influant sur les déplacements chimiques, quelle que soit la conformation A ou B envisagée. Seul  $C_5$  est affecté par un effet anti- $\gamma$  de 3 ppm de nature non stérique (3).

En ce qui concerne 3, s'il est dans la conformation B, le groupe OH endo aura une interaction de type  $\gamma$ -stérique avec  $C_5$ . Par contre, si 3 possède la conformation A, le groupe OH endo ne doit pas avoir d'interaction stérique forte avec  $C_5$  mais avec  $C_4$  (interaction de type  $\delta$  débilitante) et dans ce cas le carbone  $C_4$  doit résonner à une valeur plus grande que 24,1 ppm. Or on constate que  $C_5$  est blindé de 8,3 ppm, ce qui est significatif d'un effet  $\gamma$ -gauche entre OH et  $C_5$ . Ces résultats excluent une conformation de type A pour 1 et la symétrie des valeurs de déplacements chimiques obtenue pour ce composé imposent la conformation B. Pour 2 et 3 les résultats permettent d'exclure aussi la conformation A, les petites variations de  $\delta$  pour  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  sont peut-être significatives de légères distorsions de la conformation B que nous attribuons à ces produits (4).

- REFERENCES et NOTES -

- (1) H. CALDARARU et M. MORARU, J. amer. chem. Soc., 96, 149 (1974) et références citées.
- (2) a) A. HEUMANN et H. KOLSHORN, Tetrahedron, 31, 1571 (1975).  
 b) J.R. WISEMAN et H.O. KRABBENHOFT, J. org. Chem., 40, 3222 (1975).  
 c) J.R. WISEMAN et H.O. KRABBENHOFT, J. org. Chem., 41, 589 (1976).  
 d) J.R. WISEMAN, H.O. KRABBENHOFT et B.R. ANDERSON, J. org. Chem., 41, 1518 (1976).  
 e) J.A. VINCENT, P. SCHIPPER, A. DE GROOT et H.M. BUCK, Tetrahedron Letters, 24, 1989 (1975).  
 f) H.J. SCHNEIDER, M. LONSDORFER et E.F. WEINGAND, Org. Mag. Res., 8, 363 (1976).
- (3) E.L. ELIEL et coll., J. amer. chem. Soc., 97, 322 (1975).
- (4) 1 est synthétisé selon : F.G. BORDWELL et M.L. DOUGLAS, J. amer. chem. Soc., 88, 993 (1966),  
2 et 3 selon M. BARRELLE et M. APPARU, Bull. Soc. Chim., 2016 (1972).  
 Spectres  $^{13}C$  réalisés sur appareil BRUKER 15,08 MHz.