

**Détermination de la structure et de la stéréochimie  
de dehydroindanes trisubstitués par R.M.N. bidimensionnelle.**

P. BRUN, A. TENAGLIA, J. P. ZAHRA et B. WAEGELL

Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS, Université  
d'Aix-Marseille, rue H. Poincaré, Marseille, 13397, CEDEX 13

Summary: The structure elucidation of trisubstituted indanes by 2-D N.M.R. techniques is described and is used to determine the mechanism of their formation.

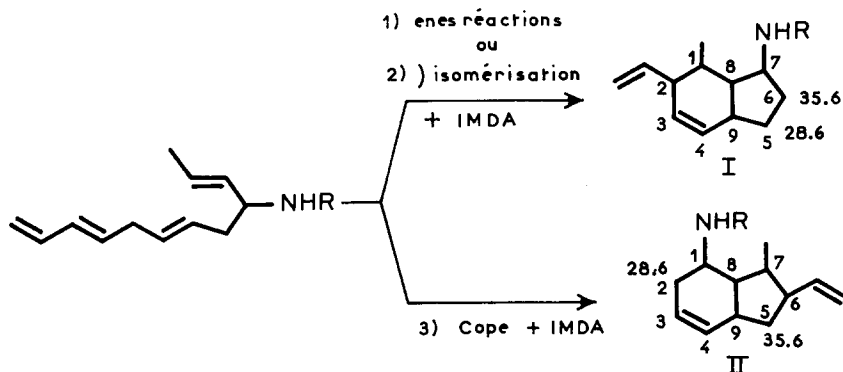
Nous avons décrit précédemment (1) la synthèse de perhydroindanes substitués par cyclisation intramoléculaire d'allylamine octatriènylées. Cette réaction totalement stéréosélective conduit à un produit unique dont la formation fait nécessairement intervenir plusieurs étapes.

Trois chemins réactionnels différents peuvent être envisagés (schéma I): a/une succession d'ènes réactions (2) b/une isomérisation suivie d'une cyclisation de Diels-Alder c/une transposition de Cope suivie d'une réaction de Diels-Alder; et conduisent à la formation d'un produit à squelette indanique auquel on peut attribuer la structure I ou II. Ces structures sont toutes deux compatibles avec les données spectroscopiques (IR, RMN 1 H, 13 C) qui ne permettent cependant pas de faire un choix. On note, en effet, que les structures I et II présentent en RMN du carbone 13, les mêmes types de carbone (3 CH<sub>3</sub>, 3 CH<sub>2</sub> et 3 CH) et possèdent toutes les deux, fixés sur le squelette bicyclo (4.3.0) octanique :- un groupement N-isopropylamino (doublet à  $\delta=0,95$  ppm (6H), septuplet à  $\delta=2,83$  (1H) en RMN du proton et deux signaux à  $\delta=44,5$  ppm et  $\delta=51,5$  ppm en RMN du carbone 13; - un groupement méthyle (doublet à  $\delta=0,96$  ppm (3H)); - un groupement vinyle (doublet de doublet de doublet à  $\delta=5,3$  ppm (1H),  $\delta=5,08$  ppm (1H),  $\delta=5,13$  ppm (1H) et deux signaux à  $\delta=140,7$  (CH) et  $\delta=114,2$  ppm (CH<sub>2</sub>))

La détermination de la position des substituants sur le squelette et de

leurs configurations relatives devrait fournir des indications sur la nature du chemin réactionnel.

Schéma I



La détermination de la position relative des deux groupements méthyléniques, voisins dans I (C-5 et C-6) et éloignés dans II (C-2 et C-5) permet d'atteindre le premier objectif. Pour cela nous avons, par une suite d'irradiations sélectives à faible puissance des différents massifs présents dans le spectre RMN 1 H, corrélié les différents protons de la molécule aux carbones qui les portent. Cette corrélation permet une attribution non ambiguë de tous les carbones de la molécule (3), mais surtout d'assigner les signaux dus aux deux groupements méthyléniques ( $\delta=1.48$  et  $1.61$  ppm pour l'un et  $\delta=1.77$  et  $1.97$  ppm pour l'autre). Il est alors aisé de constater que l'irradiation homonucléaire de chacun de ces systèmes AB est sans effet sur l'autre. Ce résultat conduit à exclure la structure I.

La séquence impulsionnelle à deux dimensions corrélant les protons en interaction (COSY) (4) fig.II, et une série de découplages homonucléaires permettent une étude complète de la structure fine de chacun des signaux du spectre de RMN du proton et la mesure de l'ensemble des constantes de couplage (figure II). La mesure de ces constantes de couplage, et particulièrement celles reliant le proton J au proton équatorial E d'une part ( $J = 5\text{Hz}$ ) et au proton C d'autre part ( $J = 10,5\text{Hz}$ ) permettent comme l'a montré Roush sur des systèmes analogues de conclure à une jonction de cycle

trans (5) ce qui n'est pas accessible par la mesure de  $J_{DG}$  qui donne une valeur intermédiaire de 6 Hz .

Fig. I

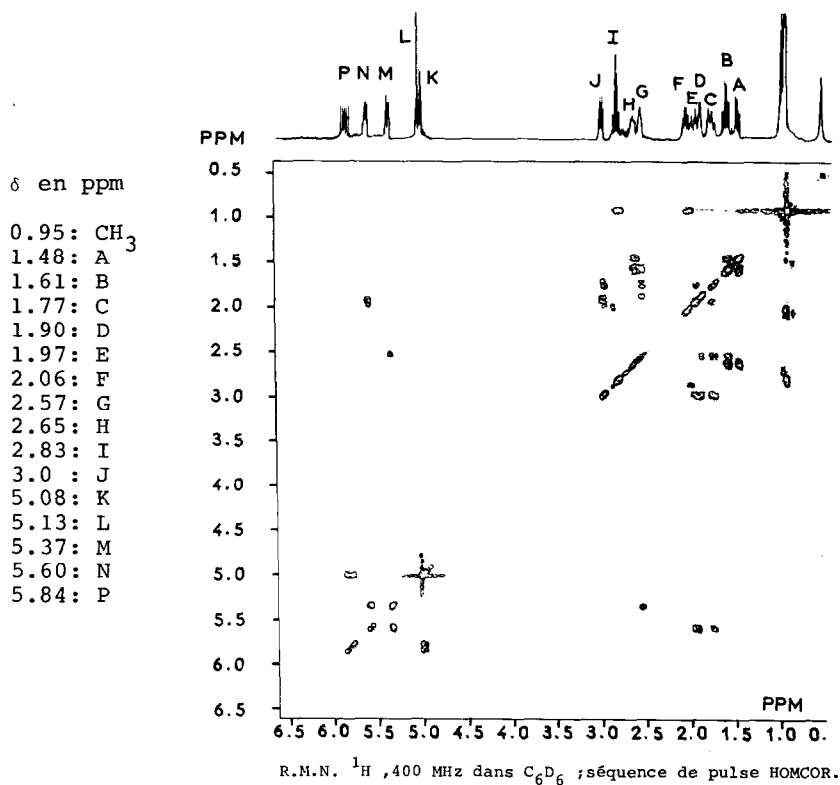
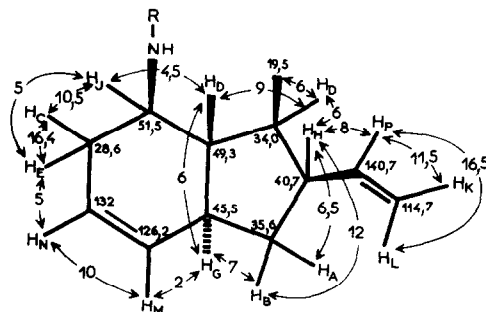


Fig II



La corrélation entre les différents angles dièdres mesurés sur un modèle

de Dreiding et les constantes de couplages entre tous les hydrogènes de la portion cyclopentanique montrent, que, dans l'adduit obtenu le proton D, le méthyle en -7 et le groupement vinyle en -6 sont situés du même côté du plan moyen de la molécule. Ceci est confirmé - 1/ par la comparaison des constantes de couplages avec celles décrites dans la littérature pour des substrats analogues (5,6) -2/ par l'observation d'une augmentation de 11% de l'intensité du signal du groupement méthyle lors de l'irradiation à faible puissance du proton P et réciproquement (6)(NOE). Compte tenu de la position équatoriale du groupement N-isopropylamino, celui-ci est nécessairement du même côté que le proton vicinal D en tête de pont.

La détermination de la structure et de la stéréochimie du dérivé bicyclique obtenu lors de la réaction thermique des allylamines octatriènylées (1) implique donc nécessairement l'intervention d'une transposition de Cope suivie d'une réaction de Diels-Alder intramoléculaire.

Remerciements: Nous remercions M. Willi Amman, Laboratoire d'application RMN, Variab A.G., pour son aide et ses conseils.

#### Références:

- 1- P. Brun, A. Tenaglia, J.P. Zahra et B. Waegell, note précédante.
- 2- D.F. Taber dans "Intramolecular Diels-Alder and Alder-Enes reactions", Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- 3- R. Freeman et G.A. Morris, J. Chem. Soc.(C), 1978, p. 684.
- 4- A. Bax et A. Freeman, J. Mag. Res. , 1981, 44 , 542.
- 5- W.R. Roush et S.M. Peseckis, J. Amer. Chem. Soc., 1981, 103 , 6696.
- 6- R.K. Boeckman Jr., J.J. Napier, E.W. Thomas et R.I. Sato, J. Org. Chem., 1983, 48 , 4152.

(Received in France 27 May 1984)