

ment, lorsque les molécules ne sont pas symétriques, la constante de couplage est observée directement (système AB).

Nous allons envisager successivement les problèmes de configuration, qui concernent les tétraoxa-1,4,5,8 décalines I, puis les problèmes de conformation, qui concernent les acétals non cycliques III et les *bis*-2,2' dioxolanes ou dioxanes-1,3 II.

Tétraoxa-1,4,5,8 décalines I

Ces molécules ont déjà fait l'objet de nombreuses études; en particulier la preuve de la nature *cis* de la jonction des cycles (I, $R_1 = R_2 = H$) a été apportée en 1966 par C. Altona et E. Havinga² qui ont donné une interprétation du spectre RMN; cette étude a été reprise ensuite³. Par ailleurs, R. Bramley *et al.*⁴ ont considéré une molécule substituée sur un seul cycle (I, $R_1 = H, R_2 = COOCH_3$) et lui ont attribué la structure *cis* d'après la symétrie du massif des protons du groupe éthylène-dioxy. B. Fuchs⁵ a étudié une molécule où chacun des protons angulaires est remplacé par le groupe CH_2Br et expliqué la non équivalence des protons du méthylène, observée à basse température, par une jonction *cis* des cycles. Dans les deux cas ci-dessus, les auteurs ont éliminé la possibilité d'une structure *bis*-2,2' dioxolane-1,3 pour les produits étudiés.

La détermination de la constante de couplage des protons angulaires nous est apparue comme une méthode beaucoup plus directe pour étudier la jonction des cycles des tétraoxadécalines I. Nous avons étudié deux sortes de molécules:

(1) des molécules ayant des protons H_A et H_B équivalents, pour lesquelles nous avons utilisé le couplage entre ^{13}C (isotope naturel) et H_A ou H_B . C'est le cas des molécules 1 et 2 (voir partie expérimentale). L'équivalence observée peut d'ailleurs être prévue en considérant les structures où les deux cycles ont la conformation chaise: pour 1, H_A et H_B sont dans des environnements identiques, que la jonction des cycles soit *cis* ou *trans*: pour 2 il en est de même si la jonction des cycles est *trans*; dans le cas d'une jonction *cis*, l'équivalence n'existe par que suite de l'inversion entre les deux conformations chaise-chaise.

(2) des molécules chirales, sur le spectre desquelles on lit directement le couplage J_{AB} (3 et 4).

Les valeurs très petites (1,2 à 1,8 Hz) que nous avons trouvées* permettent d'affirmer, en appliquant la règle de Karplus, que les deux protons sont en position gauche, donc que la jonction des deux cycles est *cis*.

On voit en même temps que les dérivés étudiés ne peuvent pas être des *bis* dioxolanes. En effet, dans les composés II la rotation autour de la liaison C-C fait intervenir la forme anti qui donne aux protons une constante de couplage bien supérieure à la valeur du couplage gauche mesurée pour 1 ($J = 1,2$ Hz).

Il est intéressant de comparer entre elles les différentes valeurs trouvées pour les constantes J_{AB} des diverses molécules I. 1 donne la valeur minimum, puis le couplage croît avec le nombre de substituants. On peut estimer que l'encombrement stérique provoque une certaine diminution de l'angle de jonction des cycles, ce qui explique l'augmentation de la constante. C'est pourquoi nous choisirons la valeur $J = 1,2$ Hz, observée sur une molécule qui ne porte aucun substituant, comme valeur de J_{gauche} (voir ci-dessous).

* La valeur du couplage $J = 1,5$ Hz déjà mesurée⁴ pour 4 est en très bon accord avec nos résultats, puisque nous trouvons 1,6 Hz pour 3.

TABLEAU 1. CONSTANTES DE COUPLAGE J_{AB} DES DEUX PROTONS ANGULAIRES DES TÉTRAOXA-1,4,5,8 DÉCALINES *cis* I.

Molécule FIG 1.	R ₁	R ₂	J_{AB} (Hz)	Méthode
1	H	H	1.2	Satellites ¹³ C
2	CH ₃	CH ₃	1.8	Satellites ¹³ C
3	H	CH ₃	1.6	Système AB
4	H	COOCH ₃	1.5 (4)	Système AB

Rotamères des acétals de type II et III (Fig. 1)

La conformation du bis-2,2' dioxolane-1,3 (5, Fig. 2) a déjà été étudiée; C, Romers *et al.* ont exposé⁷ l'ensemble des résultats connus: à l'état solide, la structure est anti* (e, e), mais en solution le moment dipolaire élevé (2.01 D) conduit ces auteurs à supposer qu'une structure polaire gauche prédomine, l'étude RMN permettant d'évaluer les angles de torsion de la chaîne éthylène-dioxy.

Nous avons mesuré, par la méthode des satellites de ¹³C, les constantes de couplage vicinal J_{AB} pour les différents produits 5 à 10 (Fig 2; Tableau 2, 1ère colonne).

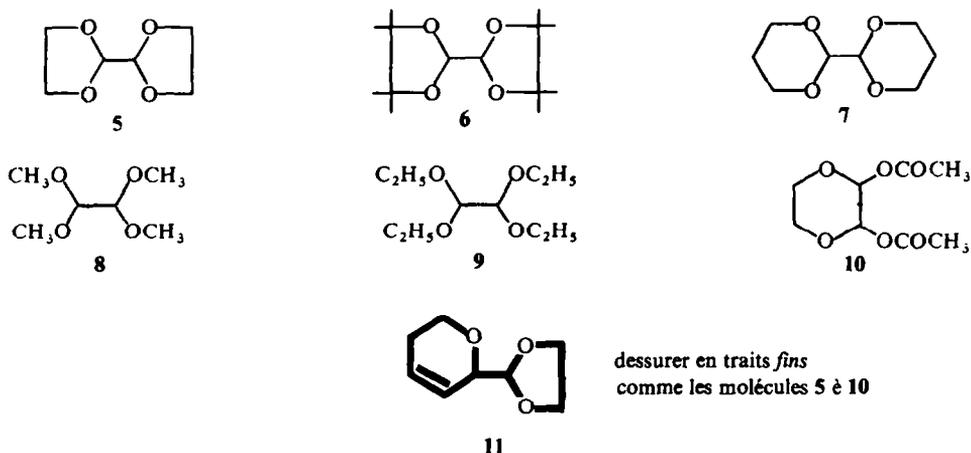


FIG 2. Acétals du type II et III

Si on considère les trois conformères à structure décalée (Fig 3) le couplage observé est une moyenne

$$J_{\text{observé}} = x J_{\text{anti}} + (1 - x) J_{\text{gauche}}$$

avec $1 - x =$ proportion de formes gauches, $x =$ proportion de forme anti

$$J_{\text{gauche}} = \text{couplage } J_{AB} \text{ gauche, } J_{\text{anti}} = \text{couplage } J_{AB} \text{ anti}$$

* Les termes gauche et anti concernent les positions respectives des cycles; e ou a indique la position équatoriale ou axiale de la liaison extracyclique par rapport à un cycle.

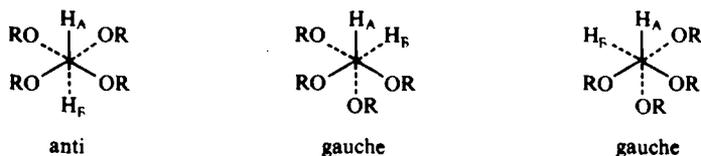
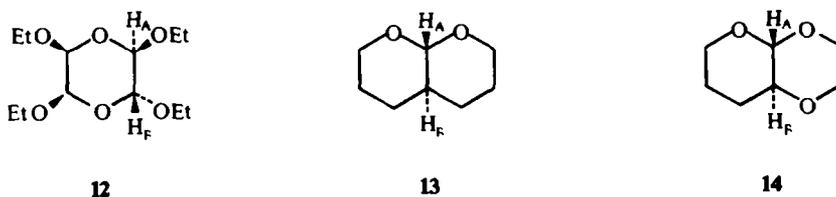


FIG 3. Rotamères gauches et anti (II et III)

Pour pouvoir doser la proportion de formes anti et gauches, il faut connaître J_{anti} et J_{gauche} . Nous avons retenu pour J_{gauche} la valeur $J = 1.2$ Hz qui est la constante observée pour la tétraoxa-1,4,5,8 décaline *cis* 1 dont les protons H_A et H_B sont effectivement en position gauche.

Pour déterminer J_{anti} , nous avons préparé le tétraéthoxy-2,3-*trans*, 5,6-*cis* dioxane 1,4 12. A température ordinaire, $J_{23} = 6.0$ Hz; on ne peut affirmer qu'il s'agit là d'une constante J_{aa} car, si le conformère ayant H_2 et H_3 diaxiaux semble privilégié, il peut toutefois être en équilibre avec l'autre conformère. Lorsque la température diminue, la forme prédominante est de plus en plus privilégiée; en effet, le couplage observé augmente et tend vers une limite de 7.0 Hz à -90° . L'évolution de la constante de couplage avec la température permet d'affirmer qu'à -90° il y a au maximum 5% de forme ayant les substituants méthoxy diaxiaux en 2 et 3. La constante J_{aa} est donc égale ou très légèrement supérieure à 7.0 Hz. Cette constante est d'ailleurs pratiquement identique à celle que présentent des dérivés oxygénés bicycliques à jonction *trans* ayant respectivement 2 et 3 atomes d'oxygène en α des deux atomes de carbone. 13 et 14 (Fig 4), pour lesquels $J = 7.1$ Hz^{9,10}

FIG 4. Molécules où H_A et H_B sont diaxiaux

Nous pouvons donc calculer x , proportion de forme anti (Tableau 2, colonne 2).

Pour calculer la différence d'énergie libre existant entre la forme anti et une forme gauche, on applique la relation:

$$\frac{x}{(1-x/2)} = e^{-\frac{G_{\text{anti}} - G_{\text{gauche}}}{RT}} \quad (\text{Tableau 2, colonne 3}).$$

Comme on pouvait s'y attendre, l'enthalpie libre de la forme gauche est supérieure à celle de la forme anti, ce qui correspond à davantage d'interactions stériques. Ceci est assez peu sensible pour 5 et 7, mais beaucoup plus net pour le dérivé octaméthylé 6 et les tétraalcoxyéthanes 8 et 9 très encombrés stériquement dans leur forme

TABLEAU 2. CONSTANTES DE COUPLAGE J_{AB} ET DIFFÉRENCES D'ÉNERGIE LIBRE ENTRE LES FORMES GAUCHE ET ANTI DES COMPOSÉS 5 À 10 (FIG. 2)*

Molécule (FIG. 2)	J_{AB} (Hz)	x (anti)	$K = \frac{x}{1-x}$	$G_{gauche} - G_{anti}$
5	3.4	0.38	0.6	0.1
6	6.3	0.88	7.3	1.6
7	3.8	0.45	0.8	0.3
8	5.8	0.79	3.8	1.2
9	5.8	0.79	3.8	1.2
10	5.7	0.78	3.5	1.1

* La mesure $J = 4$ Hz ref. 8. concernant le composé non symétrique **11** est en accord avec nos résultats.

gauche et qui adoptent de préférence la forme anti. L'encombrement stérique du dérivé non cyclique **8** est très supérieur à celui de son analogue cyclique **5**. On remarque que pour le diacétoxy-2,3 dioxane-1,4 *trans* **10**, ainsi que pour le tétraéthoxy-2,3,5,6 dioxane-1,4 **12**, la forme anti pour H_A et H_B est majoritaire: le conformère avec substituants diéquatoriaux est privilégié; l'effet anomère n'est donc pas prédominant ici.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux de la dipolométrie. Pour le *bis*-2,2' dioxolane-1,3 le moment dipolaire (2.01 D) avait paru compatible avec une conformation gauche prédominante, bien que les auteurs déjà cités^{6,7} aient souligné la difficulté d'interprétation de cette mesure, étant donnée la structure flexible des cycles à cinq chaînons^{7,11}. En fait nos résultats indiquent une proportion importante de forme anti (37%).

Dans le cas du *bis*-2,2' dioxane-1,3, une seule structure peut raisonnablement exister: celle où les deux cycles sont sous la forme chaise et en position équatoriale par rapport à la liaison exocyclique (e, e). Nous avons calculé le moment dipolaire de la forme gauche en additionnant les valeurs des moments partiels de liaison. Le calcul donne $\mu_{theor} = 1.85$ D. La valeur mesurée ($\mu_{exp} = 1.0$ D) correspond donc à 54% de formes gauches, ce qui est conforme au résultat donné par la mesure de J (Tableau 2).

Précision et valeur de la méthode

Le champ d'application de la méthode est limité car elle nécessite d'opérer à des concentrations élevées, et suppose l'existence d'un pic net pour les deux protons (absence d'autres couplages vicinaux). La précision des dosages de rotamères dépend des valeurs retenues pour J_{gauche} et J_{anti} .

Dans l'étude des rotamères, nous n'avons considéré comme formes possibles que les seules formes décalées. En fait, il faut en toute rigueur tenir compte d'une répartition de rotamères autour de ces formes, qui sont les plus probables. Toutefois dans les cas envisagés la barrière de potentiel est relativement élevée (par rapport à celle de l'éthane notamment), aussi la courbe de potentiel présente-t-elle des minima accusés et de ce fait il est légitime de n'envisager que les formes correspondant à ces minima. à l'exclusion de toute forme voisine.

CONCLUSION

Nous avons montré l'intérêt que présente la mesure de la constante de couplage des deux protons vicinaux angulaires dans l'étude des systèmes tétraoxygénés constitués par les acétals du glyoxal. Dans la majorité des cas, les protons sont équivalents et il faut étudier les satellites de ^{13}C pour déterminer cette constante. Cette méthode permet de voir immédiatement si les protons sont gauche ou anti, ou s'il s'agit d'un mélange de conformères.

Nous avons ainsi confirmé la jonction de cycle *cis* des tétraoxadécailles. Pour les *bis*-2,2' dioxolanes-1,3, nous pouvons calculer la position de l'équilibre entre rotamères, problème difficile à résoudre par d'autres méthodes étant donnée la conformation flexible des cycles dioxolanes. Dans le cas du *bis*-2,2' dioxane-1,3, les résultats obtenus sont en accord avec le moment dipolaire correspondant à la conformation chaise pour les cycles dioxanes. Enfin, les acétals non cycliques peuvent également être étudiés de cette façon.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été effectués à 60 Mc/s sur Varian A 60 dans CDCl_3 à 10% (référence interne tétraméthylsilane) et à 100 Mc/s sur Varian HA 100 avec des solutions plus concentrées (environ 20%).

L'utilisation d'un accumulateur de signaux CAT 1024 s'est avérée nécessaire pour obtenir, avec une bonne sensibilité, les satellites dus aux noyaux ^{13}C .

Tétraoxa-1,4,5,8 *décaine cis* (1) préparée suivant U. Faas et H. Hilgert¹² à partir de dichloro-2,3 dioxane-1,4 et de glycol ordinaire en présence de pyridine. $F = 133-4^\circ$. Spectre RMN à 60 Mc/s identique à ceux déjà décrits^{2, 3, 13}: singulet à 4,62 ppm (H_A et H_B); massif symétrique (8 protons) centré à 3,80 ppm.

Tétraoxa-1,4,5,8 *tétraméthyl-2,2,3,3 décaine cis* (2) préparée selon la méthode précédente à partir de pinacol. Liquide visqueux, $\text{Eb}_{15} = 110^\circ$. Spectre RMN à 60 Mc/s: singulet (H_A et H_B) à 4 ppm; multiplet symétrique (4 protons) centré à 3,78 ppm; deux singulets (chacun 3 protons) à 1,35 et 1,22 ppm: les CH_3 sont deux à deux non équivalents.

Tétraoxa-1,4,5,8 *diméthyl-2,3 trans décaine cis* (3) préparée selon la méthode précédente à partir de butanediol-2,3. Le liquide obtenu est purifié par chromatographie gazeuse préparative sur colonne silicone rubber SE 30. Spectre RMN à 60 Mc/s: quatre raies d'un système AB (H_A et H_B) centré à 4,23 ppm, $J = 1,6$ Hz; multiplet complexe entre 3,3 et 4,3 ppm (6 protons périphériques); quadruplet centré à 0,94 ppm correspondant aux 6 protons des deux CH_3 couplés avec les deux protons voisins ($J = 6$ Hz).

On sait que des dérivés de type bis dioxolane II peuvent se former dans certains cas à partir du dichloro-2,3 dioxane^{4, 12, 14}. La preuve que 2 et 3 sont des produits de structure I et non de structure II est apportée par leur spectre RMN à 60 Mc/s et la valeur de J_{AB} observée à 100 Mc/s. (1,8 et 1,6 Hz).

Bis-2,2' *dioxolane*-1,3 (5) préparé selon¹⁵ à partir de glyoxal et de glycol en présence d'acide p. toluène sulfonique; on l'obtient pur par chromatographie gazeuse préparative sur colonne SE 30. $F = 112^\circ$. Spectre RMN à 60 Mc/s identique à ceux déjà décrits^{6, 13}: singulet à 4,8 ppm (H_A et H_B); multiplet complexe étroit à 4 ppm (8 protons).

Bis-2,2' *tétraméthyl-dioxolane*-1,3 (6) préparé de même à partir de pinacol¹⁵. $F = 85^\circ$ (heptane). La structure de ce produit, qui pourrait être soit un *bis*-2,2' dioxolane-1,3 soit une *tétraoxa*-1,4,5,8 *décaine*^{4, 14} est établie d'après la valeur de la constante $J_{AB} = 6,3$ Hz observée à 100 Mc/s.

Spectre RMN à 60 Mc/s: singulet à 4,78 ppm (H_A et H_B); singulet à 1,23 ppm (24 protons).

Bis-2,2' *dioxane*-1,3 (7) préparé de même à partir de propane diol-1,3.¹⁰ $F = 159-60^\circ$. Le spectre RMN à 60 Mc/s correspond au spectre déjà décrit¹⁴: singulet à 4,59 ppm (H_A et H_B); multiplet irrégulier entre 3,6 et 4,5 ppm (8 protons); multiplet irrégulier entre 1,2 et 4,5 ppm (4 protons). Moment dipolaire (20° , benzène): $\mu = 1,0 \pm 0,1$ D.

Tétraméthoxy-1,1,2,2 *éthane* (8) préparé suivant une méthode classique¹⁶ à partir du sulfate de glyoxal, que nous avons préparé suivant¹⁷. Attention, lors d'opérations faites sur de grosses quantités, on a observé plusieurs fois une décomposition spontanée très brutale pendant l'essorage du sulfate de glyoxal en milieu

sulfurique. Liquide. $E_{b18} = 64^\circ$. Moment dipolaire (20° , benzène): $\mu = 1.58 \pm 0.3$ D. Spectre RMN à 60 Mc/s: singulet à 4.26 ppm (H_A et H_B); singulet à 3.43 ppm (12 protons).

Tétraéthoxy-1.1.2.2 éthane (9) préparé de la même façon selon.¹⁶ Liquide. $E_{b12} = 83^\circ$. Spectre RMN à 60 Mc/s: singulet à 4.37 ppm (H_A et H_B); multiplet centré à 3.73 ppm (8 protons); triplet à 1.23 ppm (12 protons).

Diacétoxy-2.3 dioxane-1.4 trans (10) préparé à partir de dichloro-2.3 dioxane-1.4 en présence d'acétate de sodium anhydre dans l'acide acétique.¹⁸ $F = 100^\circ$. La structure *trans* lui est attribuée d'après la valeur de la constante $J_{AB} = 5.7$ Hz observée à 100 Mc/s. Spectre RMN à 60 Mc/s: singulet à 5.78 ppm (H_A et H_B); multiplet symétrique centré à 3.91 ppm (4 protons); singulet à 2.16 ppm (6 protons).

Tétraéthoxy-2,3,5,6 dioxane-1.4 (12) préparé selon¹⁹ à partir de sulfate de glyoxal et d'éthanol. Liquide, $E_{b12} = 135^\circ$. La structure 2.3-*trans* et 5.6-*cis* lui est attribuée d'après le spectre RMN à 60 Mc/s: 4 raies d'un système AB centré à 4.8 ppm (H_2 et H_3). $J_{23} = 6$ Hz; deux singulets à 5.07 et 5.12 ppm (H_5 et H_6); multiplet centré à 3.68 ppm (8 protons); deux triplets à 1.23 et 1.21 ppm (12 protons).

Calcul du moment dipolaire du bis-2.2' dioxane-1.3 gauche chaise-chaise (c. e). On utilise les moments de liaison:¹⁹ $\mu_{C-O} = 0.74$ D et $\mu_{H-C} = 0.4$ D. L'examen des modèles moléculaires montre que seuls les moments des liaisons C_2O_1 , $C_2'O_1$, C_3H_A et $C_3'H_B$ ne s'annulent pas deux à deux. Le moment résultant est situé dans le plan perpendiculaire à C_2C_2' . Dans ce plan: projection de $\mu_{C-O} = \mu_{C-O} \cos 20^\circ$; projection de $\mu_{H-C} = \mu_{H-C} \cos 20^\circ$. Le moment résultant est: $\mu_{\text{groupe}} = (2\mu_{C-O} + 2\mu_{H-C}) \cos 20^\circ \cos 30^\circ = 1.85$ D.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ A. D. Cohen, N. Sheppard et J. J. Turner. *Proc. Chem. Soc.* 118 (1958)
- ² C. Altona et E. Havinga. *Tetrahedron* **22**, 2275 (1966)
- ³ R. R. Fraser et C. Reyes-Zamora, *Canad. J. Chem.* **45**, 1012 (1967)
- ⁴ R. Bramly, L. A. Cort et R. G. Pearson, *J. Chem. Soc. (C)* 1213 (1968)
- ⁵ B. Fuchs. *Tetrahedron Letters* **40**, 3571 (1969)
- ⁶ C. Altona et A. P. M. Van der Veeck. *Tetrahedron* **24**, 4377 (1968)
- ⁷ C. Romers, C. Altona, H. R. Buys et E. Havinga, *Topics in Stereochemistry* (Edited by E. L. Eliel et N. L. Allinger)
- ⁸ T. D. J. D'Silva, *Chem. Ind.* 202 (1970)
- ⁹ G. Descotes, M. Lissac, J. Delmau, J. C. Duplan. *C.R. Acad. Sci.* **267**, 1240 (1968)
- ¹⁰ F. Sweet et R. K. Brown, *Canad. J. Chem.* **45**, 1007 (1967)
- ¹¹ W. E. Willy, G. Binsch et E. L. Eliel. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5394 (1970)
- ¹² U. Faas et H. Hilgert. *Chem. Ber.* **87**, 1343 (1954)
- ¹³ E. Caspi, T. A. Wittsburg et D. M. Piatak. *J. Org. Chem.* **27**, 3183 (1962)
- ¹⁴ R. E. Ardrey et L. A. Cort. *J. Chem. Soc. (C)* 2457 (1970)
- ¹⁵ M. M. Sprung et F. O. Guenther. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1884 (1951)
- ¹⁶ H. Fiesselmann et F. Horndler. *Chem. Ber.* **87**, 906 (1954)
- ¹⁷ *Methoden der Organischen Chemie. Houben-Weil.* VII-1-p. 219. Georg Thieme Verlag. (1954)
- ¹⁸ J. Boeseken, F. Tellegen et P. C. Henriquez. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1284 (1933)
- ¹⁹ C. P. Smyth, *Dielectric Behaviour and Structure.* p. 244. McGraw Hill