

Conformation en Solution des Benzile-monoximes et des Dichloro-4,4' benzile-monoximes E et Z

Jean BERNADOU,* Jean Pierre FAYET,[†] Monique BONNAFOUS, et Pierre MAURET[†]

Laboratoire de Pharmacie chimique Université Paul Sabatier,
31077 Toulouse Cedex, France

[†] Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Paul Sabatier,
31077 Toulouse Cedex, France
(Reçu Novembre 10, 1981)

Synopsis. Les auteurs ont synthétisé deux benzile-monoximes et deux dichloro-4,4' benzile-monoximes. L'introduction de deux atomes de chlore en para sur les cycles permet, par comparaison des moments dipolaires expérimentaux et calculés, de confirmer les configurations et de préciser les conformations de chaque isomère.

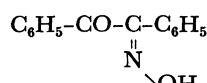
Les configurations attribuées par Meisenheimer¹⁾ aux benzile-monoximes E (composé **1**) et Z (composé **2**) ont été confirmées dans la suite par voie chimique^{2,3)} et par des études de radiocristallographie,⁴⁾ de spectroscopie IR^{5,6)} et RMN.^{7,8)}

Les conformations peuvent être influencées par l'état physique:

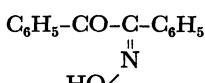
a) A l'état cristallin les dérivés O-p bromobenzoylés des benzile-monoximes E ou Z ont des conformations s-trans d'après l'étude de leurs spectres de rayons X.⁴⁾

b) A l'état dissous: Sadler⁹⁾ par l'étude des spectres infrarouge en solution chloroformique et Armand¹⁰⁾ par l'étude du pK_a du groupe oxime attribuent à **2** la conformation s-cis. Cherry⁶⁾ en se basant sur les données de la RMN dans le chloroforme deutérié et de la spectrographie infrarouge dans le tetrachlorure de carbone suppose pour **1** et **2** la conformation s-trans. Lumbroso¹¹⁾ à la suite d'une étude dipolémétrique en solution dans le dioxane a émis la même hypothèse.

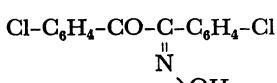
Nous avons déterminé en solution dioxannique les moments dipolaires de **1** et **2** ainsi que ceux de leurs dérivés dichlorés en para sur les cycles (**3** et **4**). Par comparaison avec les moments dipolaires calculés, l'introduction des substituants chlorés permet, si l'on admet la conjugaison du groupe O=C—C=N—OH, de confirmer les configurations E et Z de ces composés et surtout de lever l'indétermination sur leur conformation s-cis ou s-trans dans ce solvant. La polarité du chloroforme et le trop faible pouvoir dissolvant du tetrachlorure de carbone¹²⁾ ne permettent pas une étude dipolémétrique analogue.



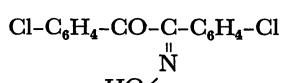
1 F 143 °C
(isomère E)



2 F 107 °C
(isomère Z)



3 F 125 °C
(isomère E)



4 F 135 °C
(isomère Z)

Partie expérimentale

Synthèse. Les composés **1** et **2** ont été préparés selon la méthode de Taylor¹³⁾ reprise par Cherry⁶⁾ à partir du benzile par réaction avec l'hydroxylamine.

Les composés **3** et **4** ont été préparés selon la même méthode à partir du dichloro-4,4' benzile; celui-ci est obtenu par condensation du chloro-4 benzaldéhyde en dichloro-4,4' benzoïne¹⁴⁾ puis oxydation.¹⁵⁾

L'identification a été effectuée par IR et RMN, la pureté vérifiée par chromatographie; les configurations ont été confirmées par l'essai à l'acétate de cuivre¹⁶⁾ (**1** et **3** donnent un complexe vert, **2** et **4** ne donnent pas de complexes) et par RMN en solution dans le DMSO hexadeutéré en concentration inférieure à 5%: δ_{OH} en ppm = **1** 12,50, **2** 11,80 (8), **3** 12,82, **4** 12,05 (ce travail).

Moments Dipolaires. **Moments Calculés (μ_{calc}):** Par analogie avec la diméthylglyoxime¹⁷⁾ nous supposerons plan le motif conjugué O=C—C=N—OH. Nous avons obtenu les moments par additivité d'incrément de liaison suivant deux modes de calcul:

1°—avec les angles CCO, ONC, NCC, HON égaux à 120°,

2°—avec CCO=120°, ONC=111°, NCC=126°, HON=103°,

valeurs déduites des molécules de formaldoxime¹⁸⁾ et de diméthylglyoxime.¹⁷⁾

Les incrément utilisés sont: μ(C=N)=1,8 D; μ(C=O)=3,0 D; μ(H—O)=1,5 D; μ(C_{Ar}—Cl)=1,5 D; μ(N—O)=0,3 D (19,20).

Moments Expérimentaux (μ_{exp}): Les moments μ_{exp} ont été mesurés dans le dioxane à 25 °C, avec des fractions massiques comprises entre 0,0005 et 0,010; la formule de Debye a été utilisée ainsi que la méthode d'extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kumler²¹⁾ pour le calcul de la polarisation totale. Les résultats figurent dans les tableaux:

	∞	β	RM _D	P _{2∞}	μ _D
1	6,05	-0,27	66,00	269,96	3,16
2	5,85	-0,20	66,00	266,95	3,13
3	4,90	-0,26	75,67	297,80	3,29
4	3,33	-0,28	75,67	219,99	2,67

Discussion

La valeur expérimentale obtenue pour **1** n'est compatible qu'avec les structures **a** et **e**; pour **3**, le moment mesuré ne peut correspondre qu'aux structures **b** ou **e**. L'introduction d'un atome de chlore en para sur les cycles benzéniques ne peut avoir d'influence sur la conformation, l'halogène étant très éloigné du motif O=C—C=N—OH.^{22,23)} On doit alors attribuer à ces composés **1** et **3** la structure **e**.

De même, les valeurs expérimentales obtenues pour **2** et **4** sont compatibles respectivement avec les for-

TABLEAU 1.

Conformation	R	Configuration			
		E		Z	
<i>s-cis</i>	<i>R</i>				
		a	b	c	d
	H	3, 04 (2, 79)	5, 56 (5, 48)	4, 48 (4, 85)	3, 46 (3, 62)
	Cl	1, 08 (0, 93)	3, 05 (2, 85)	1, 96 (2, 30)	1, 59 (1, 82)
<i>s-trans</i>	<i>R</i>				
		e	f	g	h
	H	2, 56 (2, 68)	1, 08 (0, 30)	1, 08 (0, 89)	2, 56 (2, 57)
	Cl	2, 56 (2, 74)	1, 08 (0, 30)	1, 08 (0, 84)	2, 56 (2, 64)
μ_{exp}	H	3, 16 ^{a)}		3, 13 ^{a)}	
	Cl	3, 29		2, 67	

(): Valeurs fournies par le deuxième mode de calcul. a) 3, 20 (11).

mules **d** ou **h**, et **c** ou **h** et nous permettent de leur attribuer la conformation **h**.

Ces déterminations viennent donc confirmer que les isomères *Z* et *E* de la benzile-monoxime et leurs dérivés *p*-chlorés se présentent en solution dioxannique sous la conformation *s-trans* (**e** pour *E*, **h** pour *Z*).

Références

- 1) J. Meisenheimer, *Ber.*, **54**, 3204 (1921), J. Meisenheimer et W. Theilacker, *Annalen*, **493**, 33 (1932).
- 2) J. C. Danilewicz, *J. Chem. Soc., C*, **1970**, 1049.
- 3) A. H. Blatt et A. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1148 (1934).
- 4) K. A. Kerr, J. M. Robertson, G. A. Sim, et M. S. Newman, *Chem. Commun.*, **1967**, 170.
- 5) A. Palm et H. Werbin, *Can. J. Chem.*, **31**, 1004 (1953).
- 6) P. C. Cherry, W. R. T. Cottrell, G. D. Meakins, et E. E. Richards, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 459.
- 7) G. G. Kleinspehn, J. A. Jung, et S. A. Studnarz, *J. Org. Chem.*, **32**, 461 (1967).
- 8) J. P. Guette, J. Armand, et L. Lacombe, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **264**, 1509 (1967).
- 9) P. W. Sadler, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2162.
- 10) J. Armand et J. P. Guette, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8**, 2894 (1969).
- 11) C. Pigenet, J. Armand, et H. Lumbroso, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **6**, 2124 (1970).
- 12) J. Bernadou, J. P. Fayet, M. Bonnafous, et P. Mauret, Communication aux Journées de Chimie Organique d'Orsay (1977).
- 13) T. W. J. Taylor et M. S. Marks, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2302.
- 14) R. Adams et C. S. Marvel, *Org. Synth.*, Coll. Vol. I, 94 (1956).
- 15) H. T. Clarke et E. E. Dreger, *Org. Synth.*, Coll. Vol. I, 87 (1956).
- 16) Tshugaev, *J. Prakt. Chem.*, **76**, 88 (1907).
- 17) W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, **14**, 95 (1961).
- 18) I. N. Levine, *J. Mol. Spectrosc.*, **8**, 279 (1962); *J. Chem. Phys.*, **38**, 2326 (1963).
- 19) Del. Re, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4031.
- 20) C. P. Smyth, "Dielectric Behavior and Structure," McGraw-Hill, N. Y. (1955).
- 21) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2988 (1942).
- 22) J. Sotiropoulos, P. Bedos, D. Mermilliod-Blardet, et P. Mauret, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **265**, 5 (1967).
- 23) M. Bordeau, J. Dedier, E. Frainnet, J. P. Fayet, et P. Mauret, *J. Organomet. Chem.*, **59**, 125 (1973).