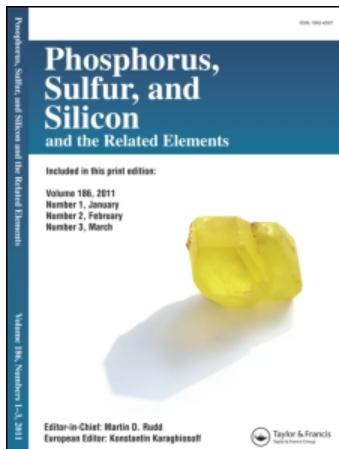


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ETUDE DE LA CONFORMATION DE 3-IMINOMETHYL THIOPHENES

To cite this Article (1992) 'ETUDE DE LA CONFORMATION DE 3-IMINOMETHYL THIOPHENES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 72: 1, 217 – 223

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208031554

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208031554>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ETUDE DE LA CONFORMATION DE 3-IMINOMETHYL THIOPHENES

B. OUSSAID,^a G. PELLETIER,^a J. P. FAYET^b and B. GARRIGUES^a

^aURA au CNRS 454, Université Paul Sabatier, Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, Cedex, France; ^bURA au CNRS 1311, Université Paul Sabatier, Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, Cedex, France

(Received May 22, 1992; in final form June 30, 1992)

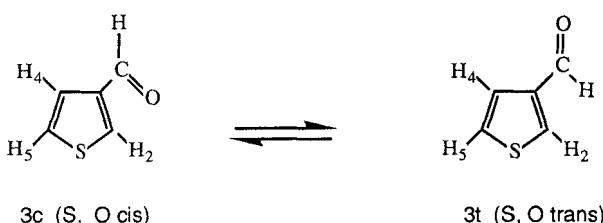
Conformation of 3-iminomethyl thiophenes has been elucidated from theoretical investigations, dipole moment measurements and use of stereospecific coupling through five bonds. An equilibrium between species 3c trans and 3t trans has been demonstrated.

La conformation de 3-iminométhyl thiophènes a été étudiée à partir de calculs théoriques, de mesures de moments dipolaires, de l'utilisation du couplage stéréospécifique à travers cinq liaisons. Un équilibre entre les formes 3c trans et 3t trans a été démontré.

Key words: thiophene, imine, conformation

INTRODUCTION

Les aldéhydes hétérocycliques pentagonaux à caractère aromatique existent préférentiellement dans des conformations planes par conjugaison du groupement aldéhydique avec le cycle



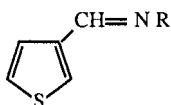
Chaque conformère est mis en évidence grâce au couplage stéréospécifique,¹ Zig-Zag, ⁵J_{CHO-H(5)} qui est nul pour la conformation 3c (S et O en cis) et maximum (de l'ordre de 1 Hz) pour la conformation 3t (S et O en trans). L'existence des deux formes planes en équilibre, peut donc être décelée par la présence d'une constante ⁵J dont la valeur est moyennée en fonction des pourcentages des conformères. On a ainsi pu montrer, qu'à température ordinaire, le 3-formyl furane² est totalement sous la forme 3t, alors que le 3-formyl thiophène² et le 3-formyl pyrrole³ existent respectivement dans un rapport conformationnel de 80% et 95% de forme 3t.

Par contre, l'examen des moments dipolaires à température ordinaire du 3-formyl thiophène concluait à la prépondérance de l'autre conformation⁴ (75% de forme 3c).

Les 3-iminométhyl thiophènes n'étant pas connus à ce jour, nous nous proposons d'en réaliser la synthèse et d'étudier leur conformation par calcul théorique MNDO, mesure du moment dipolaire et utilisation du couplage stéréospécifique Zig-Zag.

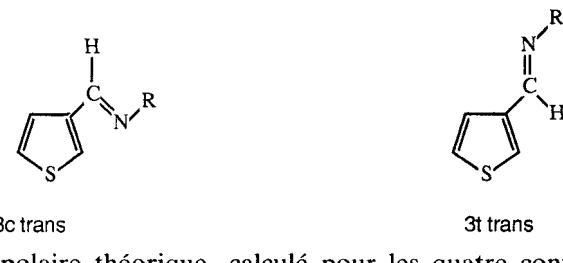
RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons pour notre part étudié la conformation des 3-iminométhyl thiophènes **1–3** (**1**: R = CH₃, **2**: R = iPr, **3**: R = tBu)



- 1** R = CH₃
2 R = iPr
3 R = tBu

Nous avons tout d'abord effectué un calcul théorique MNDO⁵ pour les quatre conformations planes possibles 3c trans, 3t trans, 3t cis, 3c cis. Ce calcul montre, quelle que soit la nature du substituant R, que les deux conformations les plus stables sont les conformations 3c trans et 3t trans, on a respectivement pour **1** (-1309,639 ev et -1309,618 ev), pour **2** (-1621,934 ev et -1621,898 ev), pour **3** (-1777,886 ev et -1777,849 ev), (Tableau I). Les conformères correspondant aux formes cis, bien plus hautes en énergie, peuvent être éliminées. Ce résultat est conforme aux données de la littérature: dans le cas des imines c'est la conformation trans qui est la plus stable.⁶



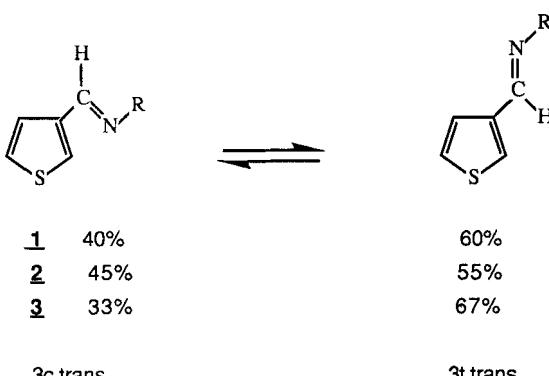
Le moment dipolaire théorique, calculé pour les quatre conformations a été comparé à la mesure du moment dipolaire expérimental, mesuré dans le benzène

TABLEAU I
Valeur des énergies (ev) pour les quatre conformations des composés **1–3**

R	N°	3c trans	3t trans	3t cis	3c cis
Me	<u>1</u>	-1309,639	-1309,618	-1307,778	-1307,899
iPr	<u>2</u>	-1621,934	-1621,898	-1613,692	-1613,430
tBu	<u>3</u>	-1777,886	-1777,849	-1769,640	-1769,380



à 25°C (Tableau II). L'examen des moments observés avec ceux calculés par la théorie permet d'évaluer le rapport conformationnel. Dans le cas des composés **1**, **2** et **3**, il existe un équilibre entre les conformations 3c trans et 3t trans; ce pourcentage varie peu avec la nature du substituant R: (**1** (40/60), **2** (45/55), **3** (33/67)).



La stéréospécificité des couplages entre protons séparés par cinq liaisons dans une disposition Zig-Zag coplanaire ou trans-trans a été établie par de nombreux exemples et notamment en série thiophénique.^{7,8} Nous avons examiné les spectres des 3-iminométhyl thiophènes **1** en solution dans C₆D₆. Un couplage spécifique Zig-Zag (⁵J_{CHN-H(5)}) entre le proton imino et le proton H₅ du cycle thiophénique a été observé. Sa valeur qui est de 0,7 Hz pour **1** et **2** et 0,8 Hz pour **3** confirme la présence de la conformation 3t trans.

TABLEAU II
Moments dipolaires calculés et mesurés (D) pour les composés **1**–**3**

R	N°	3c trans	3t trans	3t cis	3c cis	μ_{exp}
Me	1	1,86	1,44	1,45	1,58	1,62
iPr	2	1,94	1,48	1,29	1,30	1,70
tBu	3	1,84	1,34	1,16	1,17	1,52

Alors qu'en série hétérocyclique la stéréospécificité des couplages entre protons séparés par cinq chaînons est bien établie, par contre, l'existence de couplages séparés par quatre liaisons est rare; elle a été démontrée en série furanique, thiophénique ou pyrrolique pour des composés contenant un groupement aldéhyde en position β .

Dans le cas du 3-formyl furane **4**,⁹ du 2-acétyl, 3-formyl thiophène **5**⁹ et du 2-carboxylate, 3-formyl pyrrole **6**³ qui existent dans les trois cas exclusivement sous la conformation 3t, on observe en plus du couplage stéréospécifique 5J un couplage $^4J_{\text{CHO}-\text{H}(4)}$ compris entre 0,42 et 0,46 Hz.



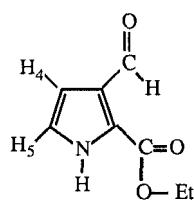
$$^5J_{\text{CHO}-\text{H}(5)} = 0,75 \text{ Hz}$$

$$^4J_{\text{CHO}-\text{H}(4)} = 0,42 \text{ Hz}$$

$$^4J_{\text{CHO}-\text{H}(2)} = 0 \text{ Hz}$$

$$^5J_{\text{CHO}-\text{H}(5)} = 1 \text{ Hz}$$

$$^4J_{\text{CHO}-\text{H}(4)} = 0,42 \text{ Hz}$$

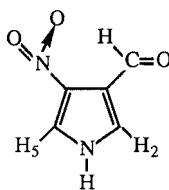


$$^5J_{\text{CHO}-\text{H}(5)} = 0,80 \text{ Hz}$$

$$^4J_{\text{CHO}-\text{H}(4)} = 0,46 \text{ Hz}$$

Nous avons dans notre cas, retrouvé l'existence d'un couplage entre protons séparés par quatre liaisons qui n'existe que dans la conformation 3t pour les dérivés thiophéniques β substitués. La valeur de cette constante spécifique $^4J_{\text{CHN}-\text{H}(4)}$ est égale à 0,5 Hz pour les composés **1–3**. La présence de cette constante de couplage entre protons séparés par quatre liaisons confirme la présence du conformère 3t trans (Tableau III).

Nous avons enfin essayé de mettre en évidence par RMN la présence de l'autre conformère 3c trans. Il existe pour la conformation unique 3c dans les dérivés pyrroliques β substitués un couplage entre protons séparés par quatre liaisons. Ainsi, dans le 3-formyl, 4-nitro pyrrole **7** qui existe exclusivement sous la conformation 3c, (à cause d'un fort potentiel de répulsion entre l'oxygène du groupe nitro et l'oxygène de la fonction aldéhyde), il existe un couplage¹⁰ $^4J_{\text{CHO}-\text{H}(2)} = 0,4 \text{ Hz}$.

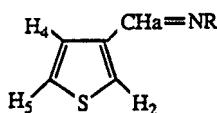
**Z**

$$\begin{aligned} {}^4J_{\text{CHO}-\text{H}(2)} &= 0,4 \text{ Hz} \\ {}^5J_{\text{CHO}-\text{H}(5)} &= 0 \end{aligned}$$

Dans le cas des 3-iminométhyl thiophènes étudiés, la conformation 3c trans a pu être mise en évidence par suite de l'existence dans le spectre de RMN ^1H (C_6D_6) d'un couplage ${}^4J_{\text{CHN}-\text{H}(2)} = 0,3$ Hz pour les composés **1–3** (cf. Tableau III). Nous

TABLEAU III

Déplacements chimiques en ppm et constantes de couplages en Hz, dans C_6D_6 , de 3-iminométhyl thiophènes **1–3**



R	N°	H ₅	H ₄	H ₂	${}^3J_{45}$	${}^4J_{25}$	${}^4J_{24}$	${}^4J_{(\text{HaH}2)}$	${}^4J_{(\text{HaH}4)}$	${}^5J_{(\text{HaH}5)}$
CH ₃	1	6,74	7,63	7,05	4,8	2,9	1,1	0,3	0,5	0,7
iPr	2	6,78	7,62	7,13	5,0	2,9	1,1	0,3	0,5	0,7
tBu	3	6,76	7,69	7,10	5,0	2,9	1,1	0,3	0,5	0,8

TABLEAU IV
Grandeurs intermédiaires pour la détermination des moments dipolaires expérimentaux

N°	α	β	R_{MD}	$P_{2\infty}$	μ_D
1	2,23	-0,22	33,05	86,95	1,62
2	1,89	-0,12	42,35	101,21	1,70
3	1,45	0	46,99	94,01	1,52

n'avons pas observé de modifications significatives dans le spectre de RMN ^1H en solution dans C_6D_6 , dans un domaine de température de +10 à +60°C. Si l'on remplace le benzène deutérié par l'acétone deutériée, on n'observe que de légères modifications dans le spectre de RMN ^1H du composé **3** ($^5J_{\text{CHN-H(5)}} = 0,7$ Hz, $^4J_{\text{CHN-H(4)}} = 0,4$ Hz, $^4J_{\text{CHN-H(2)}} = 0,3$ Hz, $^3J_{45} = 5,0$ Hz, $^4J_{25} = 2,9$ Hz, $^4J_{24} = 1,2$ Hz).

CONCLUSION

L'étude des quatre conformations de 3-iminométhyl thiophènes **1–3** effectuée par calcul MNDO a montré que les deux conformations stables étaient les conformations dans lesquelles la fonction imine présente une disposition trans (3c trans et 3t trans).

L'examen de la mesure du moment dipolaire expérimental, effectué en solution dans le benzène à 25°C, a permis de préciser l'existence d'un équilibre entre les formes 3c trans et 3t trans. Ce pourcentage varie peu suivant la nature de R.

La RMN ^1H effectuée en solution dans le benzène deutérié à température ambiante a permis de confirmer ces résultats. La forme 3c trans a pu être décelée grâce à la présence d'un couplage ($^4J_{\text{CHN-H(2)}}$) et la conformation 3t trans présente deux couplages ($^5J_{\text{CHN-H(5)}}$ et $^4J_{\text{CHN-H(4)}}$) dont le premier est stéréospécifique.

Ce résultat est à rapprocher de l'étude effectuée pour le 3-formyl thiophène qui existe à température ordinaire en équilibre entre les formes 3c et 3t dans un rapport 20/80. La RMN ^1H met en évidence les conformations 3c et 3t, ainsi le proton aldéhydique est couplé avec les 3 protons du cycle.⁹

Enfin, alors que la conformation des dérivés thiophéniques a parfois été l'objet de controverses, nous avons obtenu avec les 3-iminométhyl thiophènes une parfaite convergence des résultats.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités. Points de fusion, non corrigés en capillaires (appareil Tottoli, Büchi). Spectres IR: en suspension dans le nujol ou sous forme de film; entre lames CaF_2 , enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 257. Spectres de RMN ^1H : déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS; constantes de couplage en Hz; appareil Bruker AC 250. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. En outre, les chromatographies analytiques sont effectuées sur plaque de silice Merck Reference 5549.

Synthèse des dérivés **1, **2**, **3**.** On mélange à la température ordinaire 0,01 mole de 3-formyl thiophène et 0,05 mole d'amine en solution dans 30 ml de méthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation deux jours pour **1** et cinq jours pour **2** et **3** puis évaporé à sec. Après purification sur colonne de silice (éluant acétate d'éthyle) on obtient un produit analytiquement pur, sous forme liquide.

*3-méthyliminométhyl thiophène **1**.*

IR (entre lame): 1644 cm $^{-1}$ (C = N). Rdt = 91%
 RMN ^{13}C (C_6D_6): 156,9 (s, CN), 140,5 (s, C_3); 128,0 (s, C_2); 126,4 (s, C_5); 125,5 (s, C_4); 48,0 (s, CH_3)
 Anal. $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$, MM = 125,18. Calc.: C (57,56) H (5,63) N (11,18); tr.: C (57,37) H (5,78) N (11,15).

*3-isopropyliminométhyl thiophène **2**.*

IR (entre lame): 1635 cm $^{-1}$ (C = N). Rdt = 85%
 RMN ^{13}C (C_6D_6): 152,2 (s, CN); 141,7 (s, C_3); 127,6 (s, C_2); 126,4 (s, C_5); 126,2 (s, C_4); 61,9 (s, CH); 24,5 (s, CH_3)
 Anal. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}$, MM = 153,24. Calc.: C (62,69) H (7,23) N (9,14); tr.: C (62,36) H (7,13) N (9,20).

*3-tertiobutylinométhyl thiophène 3.*IR (nujol): 1631 cm⁻¹ (C = N). Rdt = 81%RMN ¹³C (C₆D₆): 149,7 (s, CN); 141,6 (s, C₃); 127,3 (s, C₂); 126,1 (s, C₅); 125,8 (s, C₄); 57,1 (s, C); 29,7 (s, CH₃).Anal. C₉H₁₃NS, MM = 167,25 Calc.: C (64,67) H (7,78) N (8,38); tr.: C (64,54) H (7,80) N (8,34).

Les moments dipolaires sont mesurés dans le benzène à 25°C (Tableau IV). La formule de Debye est utilisée ainsi que la méthode d'extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kulmer¹¹ pour calculer la polarisation totale

$$\text{avec } \alpha = [d\epsilon/d\omega_2]\omega_2 \rightarrow O, \beta = [dv/d\omega_2]\omega_2 \rightarrow O \text{ et } 0,001 < \omega_2 < 0,05.$$

ϵ est la constante diélectrique, ω_2 la fraction massique de l'échantillon et v le volume massique. Les polarisations électroniques sont assimilées aux refractions moléculaires R_{MD}.

REMERCIEMENTS

Nous remercions A. Colomer pour l'enregistrement des spectres IR.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. Sternhell, *Quart Review*, **23**, 236 (1969).
2. M. C. Fournie-Zaluski et B. Roques, *Tetrahedron Lett.*, 4909 (1970).
3. M. Farnier et T. Drakenberg, *Tetrahedron Lett.*, 429 (1973).
4. H. Lumbroso, D. M. Bertin, M. Robba et B. Roques, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **262 C**, 36 (1966).
5. J. Dewarm et W. Hiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
6. E. Fischer et Y. Frei, *J. Chem. Phys.*, **27**, 808 (1957).
7. B. Roques, S. Combrisson, C. Riche et C. Pascard-Billy, *Tetrahedron*, **26**, 3555 (1970).
8. B. Roques et M. C. Fournie-Zaluksi, *Tetrahedron Lett.*, 145 (1971).
9. B. Roques et S. Combrisson, *Can. J. Chem.*, **51**, 573 (1973).
10. M. Farnier et T. Drakenberg, *J.C.S. Perkin II*, 333 (1975).
11. I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2888 (1942).