

SUR L'ORIGINE DE L'ANISOTROPIE DIAMAGNETIQUE DE C=N-OH
SPECTRE DE RMN DE L'HYDROXYMETHYLENE CAMPHRE

A. Daniel et A. A. Pavia

Ecole Nationale Supérieure de Chimie
8, rue Ecole Normale, Montpellier, France.
(Received 19 December 1966; in revised form 23 January 1967)

Depuis les travaux de Phillips (1), la RMN s'est révélée le moyen de choix pour l'étude de l'isométrie syn-anti * des oximes (2-11). Cette méthode s'appuie sur la différence de déplacement chimique du/des protons portés par le carbone adjacent au groupe N-hydroxyle, le proton syn étant toujours à des champs plus faibles que le proton anti ($\delta_s - \delta_a = 0,24$ à $0,91$ ppm). Cependant l'origine de cet effet n'est pas connu avec certitude. Les deux interprétations données dans la littérature font intervenir soit le groupe hydroxyle (1,2,3,4,7), soit le doublet libre de l'azote (5,6,8,9).

Nous avons récemment étudié (11) les monoximes de la bornane dione-2,3 (Tableau 1).

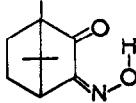
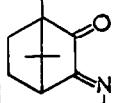
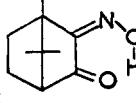
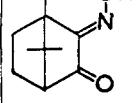
	 1a	 1s		 2a	 2s
H-4	2.53	3.12		CH ₃ -10	1.03

TABLEAU 1

Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz dans DMSO_d₆.

* Les isomères syn(s) et anti(a), sont définis par rapport au CH₃-10 et au proton H-4.

Les résultats rapportés ci-contre, font apparaître une différence de 0,59 ppm pour le proton H-4 et de 0,33 ppm pour le méthyl-10. Cette dernière valeur est particulièrement importante puisqu'elle concerne des protons en β du groupe N-Hydroxyle.

L'impossibilité d'obtenir les chlorhydrates d'oximes (5,9) correspondants à 1 et 2, nous a amenés à étudier des composés dans lesquels la mobilisation du doublet libre de l'azote devrait affecter le déplacement chimique des protons en α et β , dans la mesure où le doublet est responsable de cet effet d'anisotropie.

Ainsi dans le N-hydroxy-2 phénylimino-3 bornane 3 où existe une liaison hydrogène intramoléculaire entre le OH et le doublet libre de l'azote ($\nu_{OH} = 3150 \text{ cm}^{-1}$), le proton H-4 donne un signal à $\delta = 2,75 \text{ ppm}$, alors que dans l'isomère à hydroxyle non lié ($\nu_{OH} = 3570 \text{ cm}^{-1}$), $\delta = 2,60 \text{ ppm}$ (tableau II). De même dans les N-hydroxy-2,3 bornane dione-2,3 4,5,6, les déplacements chimiques du proton H-4 et du CH_3 -10, semblent mettre en doute la prépondérance du doublet libre de l'azote dans l'anisotropie du =N-OH. L'effet observé est l'inverse de celui attendu si l'on se réfère aux travaux de Saito et coll. (9).

H-4	2.75	2.60	3.07	2.99	2.38
CH_3 -10	1.18	1.49	0.99	1.32	1.31

TABLEAU II

Pour tenter d'élucider ce problème nous nous sommes intéressés au spectre de RMN de la formyl-3 bornanone-2 7 (Hydroxyméthylène camphre), dans laquelle existe une situation analogue à celle N-hydroxy-3 bornanone-2 1, exception faite du doublet. L'analyse partielle de ce spectre -région située entre 6,71 et 10,15 ppm- avait été faite par Garbisch (13). Nous avons plus particulièrement étudié la région comprise entre 2,40 et 3,30 ppm, où résonnent les protons H-3 et H-4.

La figure 1 montre cette partie de spectre dans CCl_4 (A) et dans un mélange CCl_4 - DMSO-d_6 (B). Dans (A), les signaux à 2,42 et 2,89 ppm (doublet $J = 3,5 \text{ Hz}$)

ont été attribués au proton H-4 dans les formes 7a et 7s, soit $\Delta\delta = 0,47$ ppm. Le signal à 2,68 ppm est attribué au proton H-4 dans la forme 7x, son homologue dans la forme 7n est masqué par le pic à 2,42 ppm. Les signaux de faible intensité à $\delta = 2,77$ et 3,26 ppm ont été attribués aux protons H-3n ($J \approx 0$ Hz) et H-3x ($J = 4,0$ Hz, $J \approx 1$ Hz) dans les formes non énolisées 7x et 7n. Cette interprétation est corroborée par le spectre de l'acide bornanone-2 carboxylique-3 (12), où les protons H-4 absorbent respectivement à 2,49 ppm (triplet $J = 4$ Hz) et 2,69 ppm (doublet $J = 4$ Hz) et les protons en α absorbent à 2,91 ppm (H-3n singulet) et 3,39 ppm (H-3x, doublet de doublet $J = 4$ Hz et $J \approx 1$ Hz).

Remarquons que dans les spectres (A) et (B), on n'observe pas de constantes de couplage entre le proton aldéhydique et les protons H-3x ou H-3n.

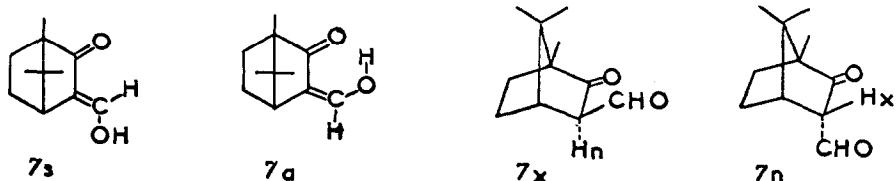
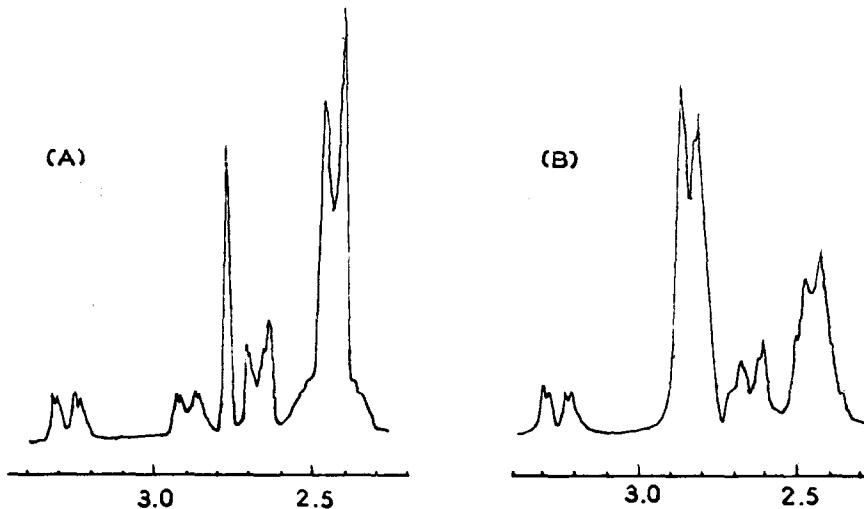


FIGURE 1

Conformément à ce qu'avait constaté Garbisch (13), l'addition de DMSO à la solution de CCl_4 , augmente d'une part le pourcentage de produit énolisé, et d'autre part la proportion de la forme 7s par rapport à la forme 7a . Ceci se traduit dans le spectre (B) par une augmentation d'intensité du doublet centré à 2,89 ppm (H-4 syn par rapport à OH), au dépens du signal à 2,42 ppm (H-4 anti). D'autre part on observe une légère variation de certaines absorptions dues probablement à un effet de solvant. En particulier le signal du proton H-3n se superpose à celui du proton H-4 (7s). Les modifications du spectre dans la région des champs faibles (augmentation du signal OH et du proton vinylique correspondant à la forme 7s), sont en bon accord avec cette interprétation.

L'existence d'un déplacement chimique de 0,47 ppm (du même ordre de grandeur que celui observé dans les oximes), entre les protons H-4 dans les formes 7s et 7a ne peut être interprété que sur la base d'une anisotropie de l'hydroxyle. A la lumière des résultats rapportés ici, il semble raisonnable de penser -au moins dans ce type de composés- que le facteur prépondérant de l'anisotropie du groupe =N-OH puisse être attribué à l'hydroxyle et non pas au doublet libre de l'azote.

BIBLIOGRAPHIE.

1. W. D. Phillips, Ann. N.Y. Acad. Sci., 70, 817 (1958).
2. E. Lustig, J. Phys. Chem., 65, 491 (1961).
3. G. Slomp et W. J. Wechter, Chem. Ind., 41 (1962).
4. R. H. Mazur, J. Org. Chem., 28, 248 (1963).
5. H. Saitô, K. Nukada et M. Ohno, Tetrahedron Letters, 2124 (1964).
6. H. Saitô, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect., 85, 724 (1964).
7. W. Benson et A. E. Pohland, J. Org. Chem., 30, 1129 (1965).
8. H. Saitô et K. Nukada, Tetrahedron Letters, 2117 (1965).
9. H. Saitô et K. Nukada, J. Mol. Spectry., 18, 1 (1965).
10. W. F. Trager et A. E. Huitric, Tetrahedron Letters, 825 (1966).
11. A. Daniel et A. A. Pavia, C. R. Acad. Sci., 263, 643 (1966).
12. A. A. Pavia et G. Roussel et R. Wylde, (résultats non publiés).
13. E. W. Garbisch, J. Am. Chem. Soc., 85, 1696 (1963).