

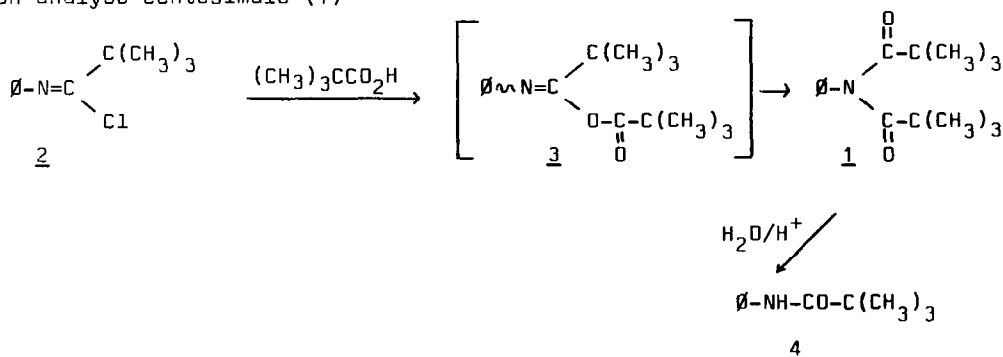
ETUDE DES CONFORMATIONS DU N-PHENYL N-PIVALOYL PIVALAMIDE

André LAURENT, Eliane LAURENT et Nicole PELLISSIER

Département de Chimie Organique - Faculté des Sciences de Lyon
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69 - VILLEURBANNE (France)

(Received in France 13 June 1970; received in UK for publication 19 June 1970)

Nous avons été amenés à reproduire la seule synthèse (schéma I) décrite pour le N-phényl N-pivaloyl pivalamide 1 qui n'avait été caractérisé que par son analyse centésimale (1)



SCHEMA I

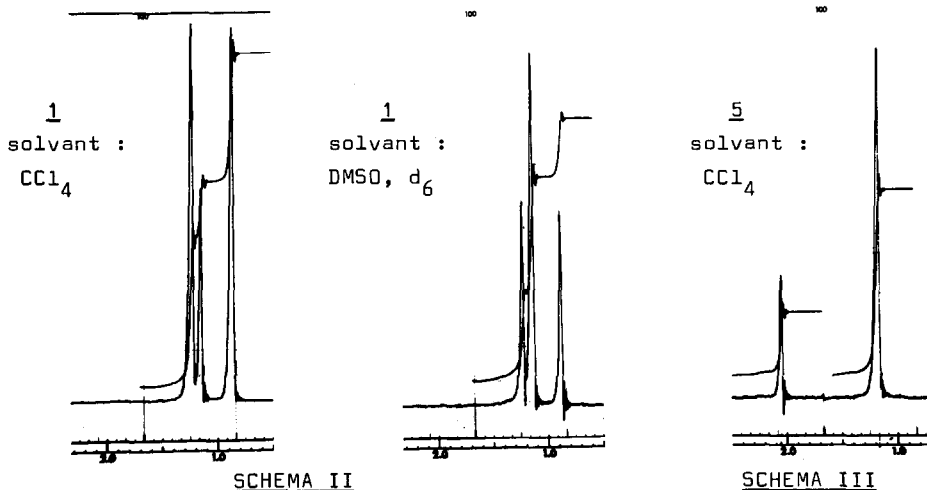
L'étude du spectre de R.M.N. (2) de ce composé nous a fait constater des anomalies (schéma II) que nous interprétons. En plus des signaux du phényle, il apparaît trois signaux attribuables aux deux groupements tertibutyles. Par contre, dans celui du N-phényl N-acétyl pivalamide 5, un seul pic aigu caractérise le groupement t-butyle (schéma III).

En outre, le spectre infra-rouge de 1 présente deux bandes intenses, l'une à 1700 cm^{-1} et l'autre à 1760 cm^{-1} alors que 5 n'en donne qu'une seule, intense, à 1700 cm^{-1} (3).

Les caractéristiques spectrales du composé isolé peuvent s'interpréter à l'aide de l'une des deux hypothèses suivantes :

1/ Le corps isolé n'est pas le N-acylamide 1, mais l'isoimide intermédiaire 3. En effet, de tels composés ont été obtenus au cours de synthèses identiques (4). Les trois signaux observés en R.M.N. pour les groupements tertibutyles résulteraient alors d'un mélange des deux isomères syn et anti ; les deux bandes d'absorption observées en infra-rouge correspondraient l'une à la vibration du groupement carbonyle et l'autre à celle de la double liaison carbone-azote (4).

L'hypothèse d'une telle structure 3 a pu être écartée en faisant réagir de

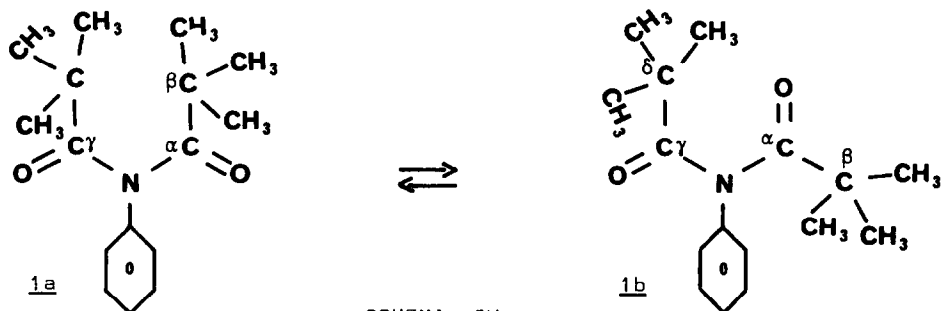


l'acide pivalique carboxyle ^{14}C sur le chlorure d'imidoyle 2 et en hydrolysant le composé obtenu en N-phényl pivalamide 4. L'amide 4 possède une radioactivité spécifique moitié de celle du composé hydrolysé. Ce résultat n'est compatible qu'avec la structure 1 ; en effet, l'hydrolyse de l'isoimide 3 ne peut pas conduire à la formation de 4 radioactif (5).

2/ Le corps isolé est bien le N-acylamide 1. Les deux bandes IR précédemment mentionnées résulteraient d'un couplage vibrationnel des deux carbonyles (6). Le spectre de R.M.N. s'interprète en admettant l'existence d'un équilibre lent entre rotamères.

Quel que soit le solvant utilisé pour enregistrer le spectre de R.M.N. de 1, les intensités des deux signaux extrêmes ($\delta \neq 0,88$ et $1,27$ ppm) restent égales entre elles. Par contre, le rapport entre l'intensité du signal intermédiaire ($\delta \neq 1,18$ ppm) et l'intensité des deux autres augmente avec la polarité du solvant (schéma II) (7). L'augmentation de la température (solvant benzonitrile) provoque la coalescence des trois signaux aux environs de 160°C (les trois signaux réapparaissent par refroidissement).

A partir de ces observations, nous pensons pouvoir conclure à l'existence d'un équilibre lent, à température ambiante, entre deux rotamères. L'un des deux rotamères a ses deux groupements t-butyles équivalents en R.M.N. ($\delta = 1,18$ ppm ; CCl₄). Il a vraisemblablement la structure 1a non plane (schéma IV) qui parmi toutes les conformations symétriques présente les interactions de non-liaison phényle-t.butyles et t.butyle-t.butyle minimales. L'autre rotamère est dissymétrique puisque ses deux groupements t-butyles donnent deux signaux distincts. Il doit correspondre à une conformation moins polaire que 1a puisqu'il intervient pour 82% dans le tétrachlorure de carbone et 50% seulement dans le DMSO. Nous lui attribuons la conformation 1b dont nous représentons (schéma IV) une projection sur le plan $\text{C}_\gamma\text{NC}_\alpha$. L'étude des moments dipolaires montrera que les interactions phényle t-butyle C_δ et $\text{C}_\gamma=\text{O}$ t-butyle C_β obligent la molécule à adopter



Conformations du N-phényl N-pivaloyl pivalamide: projections sur le plan $C_{\alpha}, N, C_{\gamma}$ une conformation non plane (la liaison $C_{\alpha}=\overset{O}{\parallel}$ est située légèrement au-dessous du plan de la figure, tandis que la liaison $C_{\gamma}=\overset{O}{\parallel}$ est au-dessus). Le tertio-butyle C_{δ} et les deux t-butyles du rotamère 1a ayant des environnements chimiques voisins résonnent pour des valeurs voisines du champ ($\delta = 1,27$ et $1,18$ ppm).

Nous confirmons ces résultats par une étude des moments dipolaires de quatre N-acylamides (8) (tableau I). Il est connu que les N-méthyl et N-phényl diacétamides 6a et 6b ont une conformation plane cis-trans (9). Le remplacement d'un des groupements acétyles par un groupement pivaloyle 5 augmente la valeur du moment dipolaire. Parmi les conformations planes, seule la conformation trans-trans pour-

TABLEAU I

	<p style="text-align: center;"><u>6</u></p>	<p style="text-align: center;"><u>5</u></p>	<p style="text-align: center;"><u>1</u></p>
μ Debyes	<u>a</u> R = CH ₃ 2,86 <u>b</u> R = Ø 2,96	3,59	3,06

rait justifier cette augmentation. Or, cette conformation est peu probable par suite des interactions stériques et des interactions dipole-dipole (10). Seule une conformation non plane 5, diminuant les interactions stériques dues au groupement tertio-butyle, peut justifier la variation constatée pour le moment dipolaire.

Le calcul montre qu'un moment dipolaire de 3,6 D nécessite un angle d'environ 60° entre les plans $OC_{\alpha}N$ et $OC_{\gamma}N$ (la conformation cis-trans étant prise pour ré-

férence et les liaisons $C_\beta C_\alpha O$ restant dans le plan de la figure). Le remplacement des trois hydrogènes du méthyle C_β par trois groupes méthyles ($tBuC_\beta$), 1, abaisse la valeur du moment dipolaire. Les interactions entre le t.butyle C_β et le phényle sont diminuées par une rotation autour de la liaison $N-C_\alpha$; cette rotation conduit soit à la forme symétrique 1a, soit à la forme dissymétrique 1b; 1b, qui est la conformation majoritaire dans le benzène, a un moment dipolaire inférieur à celui de 5, ce qui explique la variation constatée.

Nous pensons que l'ensemble de ces résultats permet bien d'interpréter le spectre de R.M.N. de 1 par une interconversion lente de deux conformères en équilibre et confirme la structure de ce composé.

Nous remercions MM. DELMAU et DUPLAN pour leur participation à l'interprétation des spectres de R.M.N.

REFERENCES

- 1 - F. CRAMER et K. BAER - Ber., 93, 1231 (1960).
- 2 - Tous les spectres de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) ont été enregistrés avec un spectrographe Varian A 60 - référence interne TMS.
- 3 - Les spectres U.V. de 1 et 5 présentent les caractéristiques suivantes :
1 $\lambda_{\max} = 226 \text{ nm}$ $\epsilon = 6370$; 5 $\lambda_{\max} = 226 \text{ nm}$ $\epsilon = 4798$ (solvant CH_3CN).
- 4 - D.Y. CURTIN et L.L. MILLER - Tetrahedron letters, 23, 1869 (1965).
- 5 - une expérience complémentaire (action de l'acide pivalique sur le composé étudié ^{14}C , solvant CH_3CN) a confirmé ce résultat (formation d'anhydride pivalique et de N-phényl pivalamide ^{14}C) en éliminant l'hypothèse d'une isomérisation (3 \rightarrow 1) préalable à l'hydrolyse (résultat non publié).
- 6 - R.A. ABRAMOVITCH - J. Chem. Soc., 1413 (1957).
- 7 - Les solvants utilisés sont : CCl_4 , $\emptyset H$, $\emptyset CN$, CD_3COCD_3 , CH_3CN , et $DMSO, d_6$.
- 8 - Les moments dipolaires ont été mesurés dans le benzène à $20^\circ C$ (dipolmètre WTW, type DMD1).
- 9 - C.M. LEE et W.D. KUMLER - J. Amer. Chem. Soc., 84, 571 (1962).
- 10 - C.M. LEE et W.D. KUMLER, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4586 (1961).