

ETUDE CONFORMATIONNELLE DANS LA SERIE

DE L'oxa-1 SPIRO[4.5]DECANE

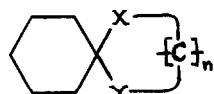
P. PICARD et J. MOULINES

Laboratoire de Chimie Appliquée

Faculté des Sciences de Bordeaux, 33 - TALENCE, France.

(Received in France 14 November 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

L'équilibre conformationnel des composés spiranniques du type :

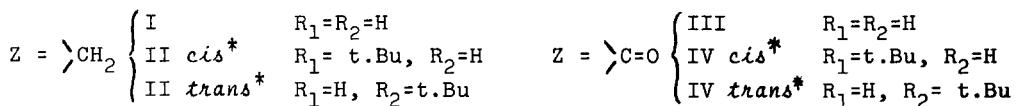
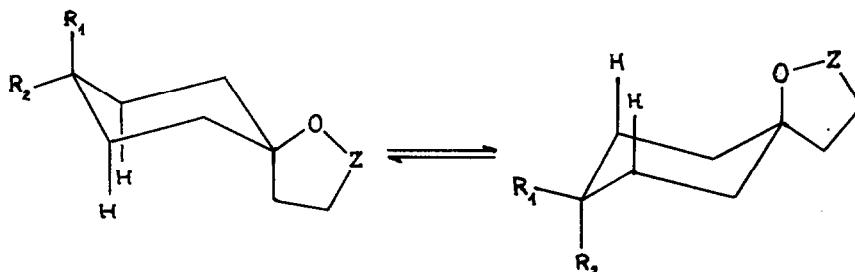


X = hétéroatome

Y = atome de carbone ou  
hétéroatome ( $\neq$  X)

a été relativement peu étudié. Les principaux résultats concernent les oxa-1 thia-5 spiro[5.5]undécane (1), oxa-1 thia-4 spiro[4.5]décane (1) et oxa-1 spiro[2.5]octane (2). Nous avons entrepris l'étude des systèmes où X = O, N et Y=C avec n = 1, 2 et 3. Nous rapportons ici les premiers résultats obtenus dans la série de l'oxa-1 spiro[4.5]décane\*\* (X=O, n=2).

1 - Oxa-1 spiro[4.5]décane ( $Z = \text{CH}_2$ )



\*\* La synthèse des composés nouveaux utilisés sera décrite dans un mémoire ultérieur.

\* cis et trans : position relative de l'oxygène et du groupement t-butyle.

Nous avons estimé l'équilibre conformationnel de l'oxyde I par spectroscopie IR en procédant à des déterminations dans le domaine des vibrations d'elongation  $\nu_{C-O-C}$  ( $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ ). Les bandes de vibration C-O-C ont été localisées par l'étude des effets de solvant.

OXYDE	$\nu_{C-O-C} (\text{CS}_2)$ en $\text{cm}^{-1}$		$\nu_{C-O-C} (\text{CHCl}_3)$ en $\text{cm}^{-1}$		$\varepsilon^a (\text{CS}_2)$ en $1.\text{mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$
	ax.	équ.	ax.	équ.	
II <i>cis</i>	1050	-	1039	-	$200 \pm 5$
II <i>trans</i>	-	1080	-	1074	$195 \pm 5$
I	1052	1076	1044	1069	-

En supposant que dans un solvant donné, le rapport des  $\varepsilon^a$  des deux conformations de l'oxyde I est égal au rapport de ces mêmes  $\varepsilon^a$  pour les oxydes *t*-butylés correspondants, nous avons évalué à 68 % la proportion de conformère à oxygène axial. Cette valeur conduit à :

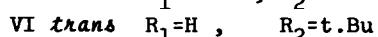
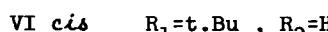
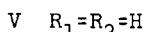
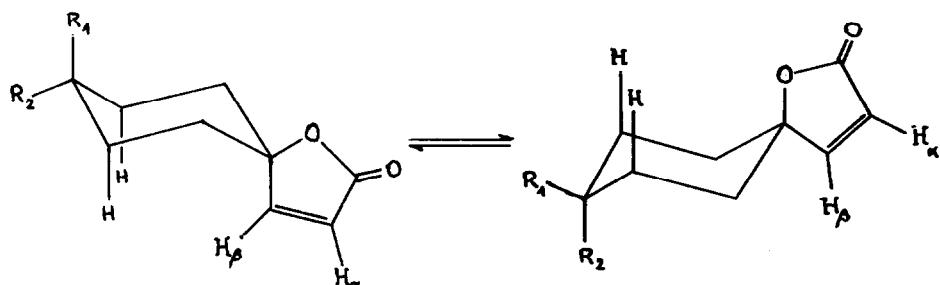
$$\Delta G_{35^\circ} = -0,46 \pm 0,06 \text{ kcal/mole.}$$

## 2 - Oxa-1 spiro[4.5]décanone-2 ( Z = >C=O )

Le  $\Delta G$  de l'équilibre conformationnel propre à la lactone III a été assimilé, comme il est d'usage, à celui relatif à l'équilibre lactone IV *trans*  $\rightleftharpoons$  lactone IV *cis*. Celles-ci ont été équilibrées indépendamment, à différentes températures, au moyen d'acide sulfurique à 50 % en solution dans l'oxyde de bis (méthoxy-2 éthyle). Nous avons analysé par chromatographie en phase vapeur (colonne de QF<sub>1</sub> à 5 % sur Aeropak) le mélange des lactones épimères ; le pourcentage de chacune d'elles a été déterminé par découpage et pesée des pics, en tenant compte de chromatogrammes d'étalonnage\*.

\* Chaque lactone épimère a fait l'objet de deux essais distincts ; toutes les analyses ont été répétées au moins quatre fois.

Température ± 1°	% à l'équilibre		K	-ΔG kcal/mole ± 0,03
	cis	trans		
55	60,5	39,5	1,532	0,27 8
65	60,2	39,8	1,519	0,28 1
80	59,7	40,3	1,481	0,27 5
100	59,3	40,7	1,457	0,27 9

3 - Oxa-1 spiro[4.5]décène-3 one-2

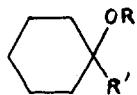
Nous avons également déterminé l'équilibre conformationnel de la lactone insaturée V en nous basant sur le déplacement chimique en RMN du proton  $H_\beta$ . Ce dernier se présente à  $\delta = 464,0$  Hz\* sous la forme d'un doublet très fin ( $J = 6$  Hz) pouvant se réduire en un singulet par remplacement de  $H_\alpha$  par un atome de deutérium. Ce signal apparaît respectivement à 454,7 Hz\* et à 484,0 Hz\* dans les spectres des isomères t-butylés VI cis et VI trans. L'équation d'ELIEL (3) conduit à l'estimation de la constante d'équilibre K puis de  $\Delta G$ .

$\delta_{\text{trans}} - \delta$	$\delta - \delta_{\text{cis}}$	K	$\Delta G_{38^\circ}$ kcal/mole
20,0	9,4	2,14	-0,47 ± 0,02

\* spectres enregistrés à 60 MHz dans  $CD_3COCD_3$

Dans tous les cas, les valeurs de  $\Delta G$  traduisent la préférence de l'oxygène pour la position axiale. Ce résultat est qualitativement explicable dans la mesure où l'oxygène donne lieu à des interactions syn-axiales moins fortes que le groupement  $-\text{CH}_2-$  ou  $-\text{CH}_\beta=$ .

Dans le dessein de mettre en évidence un éventuel effet de la géométrie de l'hétérocycle sur la position de l'équilibre conformationnel, des mesures comparatives sont actuellement effectuées sur des modèles "ouverts" du type :



R = éthyle ou acétyle  
R' = éthyle ou vinyle

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1) E.L. ELIEL, L.A. PILATO, Tetrahedron Letters, 1962, 103  
M.P. MERTES, J. Org. Chem., 28, 2320 (1963)  
E.L. ELIEL, E.N. DELLA, M. ROGIC, J. Org. Chem., 30, 855 (1965)  
M.P. MERTES, HYUK-KOO LEE, R.L. SCHOWEN, J. Org. chem., 34, 2080 (1969)
- 2) J.J. UEBEL, Tetrahedron Letters, 1967, 4751  
R.G. CARLSON, N.S. BEHN, Chem. Commun., 1968(6), 339
- 3) E.L. ELIEL, Angew. chem. (Int. Engl. Edit.) 4, 761 (1965)