

ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DE CINNAMYLIDENES CETONES BICYCLIQUES PAR RMN DU PROTON ET DU CARBONE 13

TAPSOBA Edouard¹, NEBIE H. Ch. Roger¹, BONZI / COULIBALY L. Yvonne¹,
NEDELEC Jean-Yves², LEONEL Eric², LACHAISE Isabelle², SIB Sié Faustin¹

¹Laboratoire de Chimie Organique ; Structure et Réactivité ; Département de Chimie ;
UFR-SEA ; Université de Ouagadougou, 03 BP 7021 Burkina Faso

²Laboratoire d'Electrochimie, de Catalyse et de Synthèse Organique
(LECSO) CNRS-THIAIS (France)

(Reçu le 15/02/2002 – Révisé le 04/03/ 2003 – Accepté le 25/01/ 2004)

Summary: Determination of bicyclic cinnamylidene ketone has been realised by RMN study of proton and carbon. Parameters analyses have permitted to establish the (E,E) configuration of vinylic double bond of these compounds.

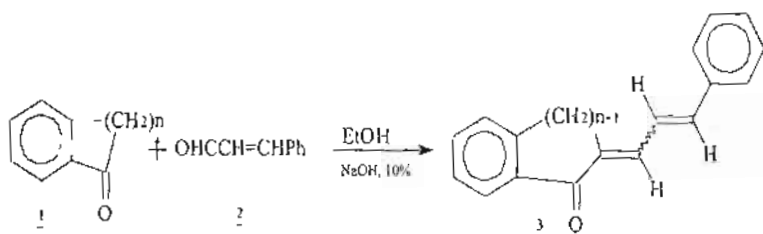
Key Words : bicyclic Cinnamylidene Ketone ; RMN¹H ¹³C; Configuration.

I – INTRODUCTION

La condensation aldolique des benzocétones **1** avec l'aldéhyde cinnamique **2** conduit à la diénone bicyclique **3** selon le schéma réactionnel ci-dessous⁽¹⁾; la diénone **3** est un homologue de la cinnamylidèneacétophénone **4** qui s'obtient par le même type de réaction.

* Auteur de correspondance

SCHEMA 1 : réaction de synthèse de cinnamylidènes cétones bicycliques



Avec $n = 2, 3, 4$

$n = 2$, **3a** : cinnamylidèneindan-1-one

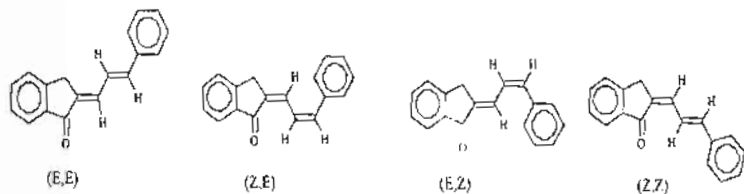
$n = 3$, **3b** : cinnamylidène tétralone-1

$n = 4$, **3c** : cinnamylidène benzosubérone-1

Ces composés sont des intermédiaires de diverses synthèses organiques^[2]. Certains de leurs dérivés présentent des activités antinéoplastiques et citotoxiques^[3]. L'étude de la structure de la cinnamylidèneacétophénone **4** a fait l'objet de quelques travaux^[4,5] ; ainsi des auteurs attribuent la configuration (E,E) autour des deux doubles liaisons éthyléniques.

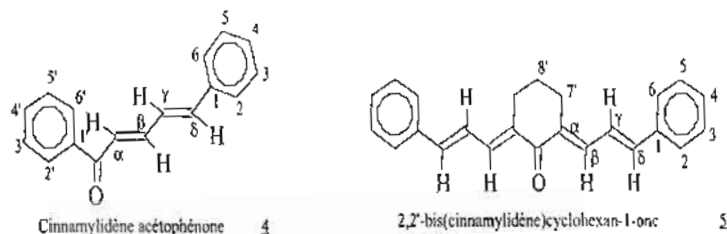
L'étude structurale des diénones **3** ci-dessus (à système bicyclique) a fait l'objet de peu de travaux à notre connaissance.

SCHEMA 2 : Configurations possibles autour des doubles liaisons des polyénones étudiées (cas de **3a**)



Dans le présent travail, nous rapportons les résultats de l'étude de la structure des composés 3. La configuration la plus probable autour des deux doubles liaisons vinyliques est proposée ; l'étude a été menée essentiellement par la spectrométrie RMN du proton et du carbone-13. A titre de comparaison l'étude structurale de la cinnamylidène acétophénone 4 et de la 2,2'-bis(cinnamylidène)cyclohexan-1-one 5 a été également menée.

SCHÉMA 3 : structure de la cinnamylidène acétophénone 4 et de la bis(cinnamylidène)cyclohexan-1-one 5



II - PARTIE EXPERIMENTALE

2-1 Synthèse

- Les diénones 3e, 3b, 3c, 4 et 5 ont été obtenues par condensation aldolique en milieu basique (NaOH, 10 %) entre la cinnamaldéhyde et la benzocétone appropriée^{12b1}. Le rendement de la réaction le point de fusion et les résultats de l'analyse centésimale des diénones sont regroupés dans le tableau I.

TABLEAU 1 : Résultats expérimentaux de synthèse des cinnamylidènes cétones bicycliques

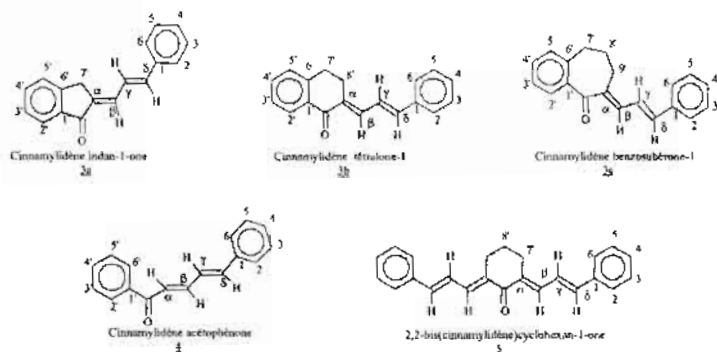
Composés	Rdt (%)	P. F. (°C)	Analyse centésimale % Trouvé, (% calculé)
cinnamylidène indan-1-one 3a	60	120	C : 87 (87,4) H : 5,72 (5,73) O : 6,6 (6,8)
cinnamylidène- α -tétralone 3b	73	129	C : 87,66 (87,67) H : 6,19 (6,21) O : 6,15 (6,12)
cinnamylidène- α -benzosubérone 3c	70	133	C : 87,55 (87,57) H : 6,61 (6,67) O : 5,84 (5,79)

2.2 - Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre AMX BRUCKER en solution dans le chloroforme deutérié à 400 MHz pour le proton et à 100 MHz pour le carbone 13.

La numérotation adoptée pour les différents composés est faite de manière à décrire les carbones et les protons du système vinylique avec les mêmes numéros.

SCHEMA 4 : Numérotation des atomes des molécules étudiées



III- RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 - Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

Les attributions des déplacements chimiques des carbones ont été faites grâce d'une part, à la technique d'exaltation du signal par transfert de polarisation non sélectif (DEPT) et d'autre part, aux spectres de corrélation.

Le tableau II ci-dessous regroupe les résultats expérimentaux des paramètres ^{13}C des diénones 3a, 3b et 3c de même que ceux des composés 4 et 5.

TABEAU II: Paramètres RMN du ^{13}C de cinnamylidènes cétones bicycliques **3**, et des cinnamylidènes acétophénonés **4** et **5**

Composé	3a	3b	3c	4	5
C=O	193,64	187,16	197,73	190,10	188,72
C _α	136,30	136,52	139,50	125,24	136,60
C _β	133,21	135,82	136,74	144,68	140,54
C _γ	124,32	123,32	123,30	126,86	123,45
C _δ	141,97	140,85	141,22	141,79	136,20
C1	136,09	133,70	129,04	135,99	135,29
C2 et C6	126,23	127,97	127,20	128,77	126,58
C3 et C5	128,71	127,08	128,95	128,66	128,39
C4	129,20	126,87	127,03	129,14	123,58
C1'	139,23	134,31	137,86	136,23	-----
C2'	124,14	128,22	128,88	128,52	-----
C3'	134,37	132,93	132,25	132,58	-----
C4'	128,84	128,71	128,66	127,26	-----
C5'	127,52	128,11g	128,9	132,5	-----
C6'	148,89	143,30	139,15	128,52	-----
C7'	30,38	28,63	31,62	-----	26,68
C8'	-----	25,88	26,51	-----	22,05
C9'	-----	-----	24,51	-----	-----

Observations

- *Les carbones cétoniques* : Le déplacement chimique de la fonction carbonyle des diénones se situe entre 187 et 198 ppm, ce qui correspond à la fréquence des carbonyles des cétones aromatiques α,β -insaturées^[6].

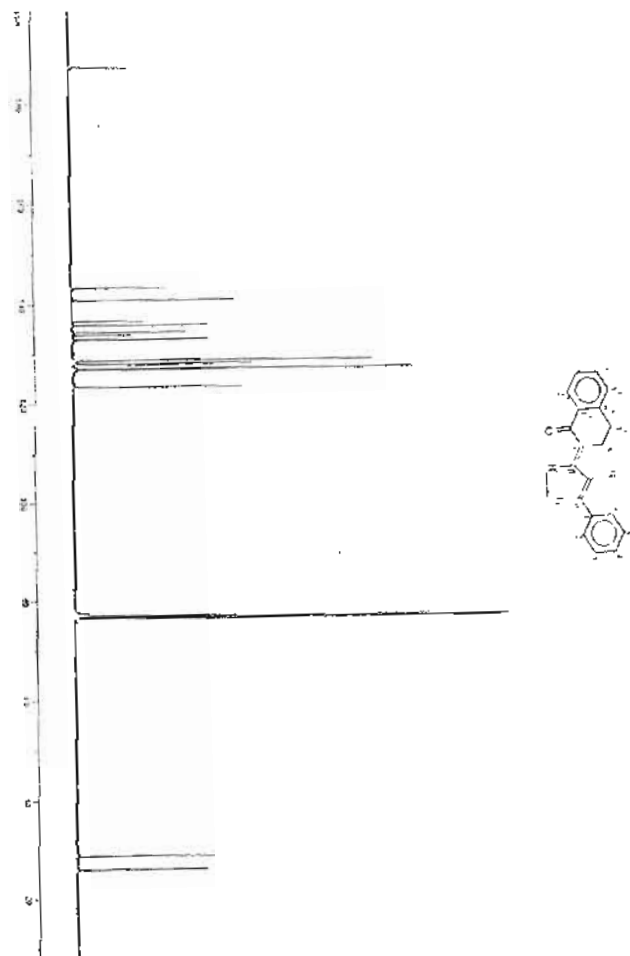
- *Les carbones aromatiques* : Les carbones aromatiques des composés résonnent entre 124 et 149 ppm.

- *Les carbones éthyléniques* : résonnent entre 123 et 145 ppm selon le cas. Les carbones C_γ sont les plus blindés avec une fréquence de résonance comprise entre 123 et 126 ppm tandis que les carbones C_δ sont les plus déblindés (136 – 142 ppm).

- *Les carbones méthyléniques* : Les déplacements chimiques de ces carbones sont compris entre 22 et 32 ppm. Les carbones C_γ présentent les déplacements chimiques les plus élevés (26 à 32 ppm).

Le figure 1 ci-dessous présente le spectre RMN ¹³C du composé 3b, le signal à 77 ppm est dû au chloroforme.

FIGURE 1 : Spectre de RMN ^{13}C de la cinnamylidène trétralone-1 **3b**



3.2 - Résonance Magnétique du Proton

Les paramètres RMN du proton des cinnamylidènes cétones bicycliques sont résumés dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III : Paramètres RMN ¹H (déplacements chimiques, constantes de couplage) des protons méthyléniques et aromatiques des composés étudiés

composés	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
H ₂ (H _c)	δ = 7,52(dd) J _{H2-H3} = 7,20 J _{H2-H4} = 1,00	δ = 7,51(dd) J _{H2-H3} = 7,95 J _{H2-H4} = 1,30	δ = 7,51(dd) J _{H2-H3} = 7,75 J _{H2-H4} = 1,30	δ = 7,42 (dd) J _{H2-H3} = 6,8 J _{H2-H4} = 1,4	δ = 7,47(dt) J _{H2-H3} = 7,70 J _{H2-H4} = 1,70 J _{H2-H5} = 1,40
H ₃ (H _s)	δ = 7,40(tt) J _{H3-H4} = 7,00 J _{H3-H5} = 1,40 J _{H3-H6} = 1,00	δ = 7,36 J _{H3-H4} = 7,00 J _{H3-H5} = 1,70 J _{H3-H6} = 1,00	δ _a = 7,36 J _{H3-H4} = 6,80 J _{H3-H5} = 1,40 J _{H3-H6} = 1,00	δ = 7,30(tt) J _{H3-H4+H2} = 6,80 J _{H3-H5} = 1,80 J _{H3-H6} = 1,30	δ _a = 7,34 J _{H3-H4} = 7,80 J _{H3-H5} = 1,80 J _{H3-H6} = 1,00
H ₄	δ = 7,32(tt) J _{H4+H3+H5} = 8,40 J _{H4+H2+H6} = 1,10	δ = 7,30(tt) J _{H4} J _{H4+H5} = 7,30 J _{H4} J _{H2+H6} = 1,00	δ = 7,31(tt) J _{H4+H3+H5} = 7,40 J _{H4+H2+H6} = 1,20	δ = 7,25(tt) J _{H4+H3+H5} = 6,0 J _{H4+H2+H6} = 1,6	δ = 7,28(tt) J _{H4+H3+H5} = 6,95 J _{H4+H2+H6} = 1,50
H ₂	δ = 7,87(d) J _{H2+H3} = 7,80	δ = 8,11(dd) J _{H2+H3} = 7,30 J _{H2+H5} = 1,10	δ = 7,75 J _{H2+H3} = 7,50 J _{H2+H5} = 1,30 J _{H2+H6} = 1,0	δ = 7,95(dt) J _{H2+H5} = 1,00 J _{H2+H4} = 1,50 J _{H2+H3} = 6,95	-----
H ₃	δ = 7,60(td) J _{H3+H2+H4+5} = 7,30 J _{H3+H5} = 0,90	δ _a = 7,46(td) J _{H3} J _{H3+H2} = 7,85 J _{H3+H5} = 0,90	δ = 7,48(td) J _{H3+H4+H2} = 7,30 J _{H3+H5} = 1,40	δ = 7,49(tt) J _{H3+H4+H2} = 6,80 J _{H3+H5+H6} = 1,30	-----

H _{4'}	$\delta = 7,42(\text{td})$ $J_{\text{H4}'\text{-H3+H5}} = 7,80$ $J_{\text{H4}'\text{-H2}} = 1,00$	$\delta = 7,32(\text{td})$ $J_{\text{H4}'\text{-H5}} = 7,40$ $J_{\text{H4}'\text{-H2}} = 1,40$	$\delta = 7,34(\text{td})$ $J_{\text{H4}'\text{-H3}} = 8,00$ $J_{\text{H4}'\text{-H2}} = 1,40$	$\delta = 7,38(\text{tt})$ $J_{\text{H4}'\text{-H3+H5}} = 6,84$ $J_{\text{H4}'\text{-H2}} = 1,40$
H _{5'}	$\delta = 7,53(\text{d})$ $J_{\text{H5}'\text{-H4}} = 7,30$	$\delta = 7,25(\text{d})$ $J_{\text{H5}'\text{-H2}} = 7,50$	$\delta = 7,19(\text{d})$ $J_{\text{H5}'\text{-H2}} = 7,40$	$\delta = 7,49(\text{tt})$ $J_{\text{H5}'\text{-H4+H6}} = 6,80$ $J_{\text{H5}'\text{-H2+H3}} = 1,30$
H ₇	$\delta = 3,86(\text{s})$	$\delta = 3,00(\text{m})$	$\delta = 2,25(\text{t})$ $J_{\text{H7}'\text{-H8}} = 6,80$		$\delta = 2,77(\text{td})$ $J_{\text{H7}'\text{-H8}} = 6,30$ $J_{\text{H7}'\text{-H6}} = 1,60$
H _{8'}	-	-	$\delta = 1,98(\text{qint})$ $J_{\text{H8}'\text{-H7+H9}} = 6,90$		$\delta = 1,85(\text{q})$ $J_{\text{H8}'\text{-H7}} = 6,40$
H _{9'}	-	-	$\delta = 2,80(\text{t})$ $J_{\text{H9}'\text{-H8}} = 6,90$	-	-

Abréviations :

(dd) : doublet dédoublé ; (tt) triplet de triplet ; (td) triplet dédoublé ; (dt) : doublet de triplet ; (t) : triplet ; (d) : doublet ; (m) : massif ; (s) : singlet

3.1.1 - Les protons méthyléniques

Le composé **3a** a un seul groupement méthylène dont le signal apparaît en singlet à 3,86 ppm. Sur le spectre RMN du proton du composé **3b** (2-cinnamylidène α -tétalone) réalisé dans le chloroforme, les protons des deux groupements méthyléniques se présentent sous forme d'un singlet situé à 3 ppm. Dans le benzène, le même signal devient un massif non analysable mais qui apparaît à la même fréquence que précédemment.

Pour le composé **3c**, les trois protons méthyléniques apparaissent sous forme d'un quintuplet et de deux triplets. Le quintuplet à 1,98 ppm est attribué au proton central H_{8'}, ceux-ci étant couplés avec les quatre protons méthyléniques voisins qui sont H_{7'} et H_{9'}.

Les deux triplets à 2,55 ppm et 2,80 ppm sont attribués aux protons H_{7'} et H_{9'} qui sont couplés chacun avec les deux protons H_{8'}.

3.1.2 - Protons aromatiques

De tous les protons aromatiques, le proton H₂ est le plus déblindé ; son signal se situe entre 7,75 et 8,11 ppm selon le cas. Le déblindage de ce proton met en évidence l'influence du groupement « cycloalcadiénoïque ». La structure quasi-coplanaire du groupe cyclohexadiénone^[7] place ce proton dans un champ d'anisotropie paramagnétique du groupement CO ce qui se traduit par le fort déblindage observé de ce proton H₂ (δ = 8,11 ppm pour le composé **3b**).

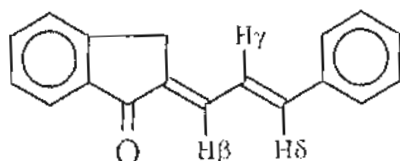
3.1.2 - Les protons vinyliques

TABLEAU IV : Paramètres RMN ¹H (déplacements chimiques et constantes de couplage) des protons vinyliques de cinnamylidènes cétones étudiées

N°	3a	3b	3c	4	5
H _α	----	----		δ _α =7,04 (d) J _{H_α-H_β} = 14,88	
H _β	δ _β =7,38(d) J _{H_β-H_γ} =10,40	δ _β =7,57 (d) J _{H_β-H_γ} =11,40	δ _β =7,48 (d) J _{H_β-H_γ} =10,80	δ _β =7,56(dd) J _{H_β-H_α} =14,95 J _{H_β-H_γ} =9,99	δ _β =7,47(d) J _{H_β-H_γ} =11,80 J _{H_β-H_δ} =1,60
H _γ	δ _γ =7,06 (dd) J _{H_γ-H_β} =10,85 J _{H_γ-H_δ} =15,40	δ _γ =7,15(dd) J _{H_γ-H_β} =10,85 J _{H_γ-H_δ} =15,40	δ _γ =7,09 (dd) J _{H_γ-H_β} =11,15 J _{H_γ-H_δ} =15,4	δ _γ =6,95 (d) J _{H_γ-H_β} =9,85 J _{H_γ-H_δ} =15,60	δ _γ =7,04 (dd) J _{H_γ-H_β} =11,08 J _{H_γ-H_δ} =15,40
H _δ	δ _δ =7,03(d) J _{H_γ-H_δ} = 15,40	δ _δ =7,01(d) J _{H_γ-H_δ} = 15,40	δ _δ =7,03 (d) J _{H_γ-H_δ} = 15,40	δ _δ =6,87 (d) J _{H_γ-H_δ} 14,78	δ _δ =6,94 (d) J _{H_γ-H_δ} = 15,40

Les protons H_β, H_γ, H_δ des cinnamylidènes cétones **3a**, **3b** et **3c** constituent un système de couplage du type ABX^[8]. les protons H_β représentant la partie X.

SCHEMA 5 : Système de couplage ABX formé par les protons éthyléniques de **3a**



Le proton H β (X) résonne autour de 7,5 ppm et son signal se présente sous forme d'un doublet, la constante de couplage $J_{AX}=J_{H\beta-H\gamma}$ varie entre 10,4 et 11,4 Hz.

Le proton H γ (A) résonne sous forme d'un doublet de doublet entre 7,06 et 7,15 ppm. La constante de couplage ${}^3J_{H\gamma-H\delta}$ présente une valeur unique de 15,4 Hz.

Le proton H δ (B) est un doublet de très forte intensité due à la superposition deux à deux des quatre raies de la partie B du spectre ABX, la constante de couplage $J_{H\gamma-H\delta}$ de 15,4 Hz.

Les résultats du tableau IV montrent que les protons vinyliques sont fortement déblindés (figure 2). Cela résulte de la conjugaison et de l'anisotropie qu'exercent les groupements carbonyle, phényle et les doubles liaisons éthyléniques sur ces protons. En effet, l'examen des spectres montre que leur déplacement chimique se situe en général dans le domaine de résonance des protons aromatiques. L'exploitation des spectres de corrélation proton-proton (figure 3 spectre COSY du **3c**) et proton-carbone ont permis de distinguer les protons vinyliques des protons aromatiques. On distingue la séquence suivante des déplacements chimiques : $\delta_{H\beta} > \delta_{H\alpha} > \delta_{H\gamma} > \delta_{H\delta}$.

Le proton H β résonne autour de 7,5 ppm dans le cas des composés **3a**, **3b**, **3c** et **4** ; dans le cas du composé **5** l'absence du groupement aromatique voisin (remplacé par un groupement vinylique) expliquerait le déplacement chimique inférieur à 7,5 ppm.

Figure 2 : Spectre RMN du proton du composé **3a**

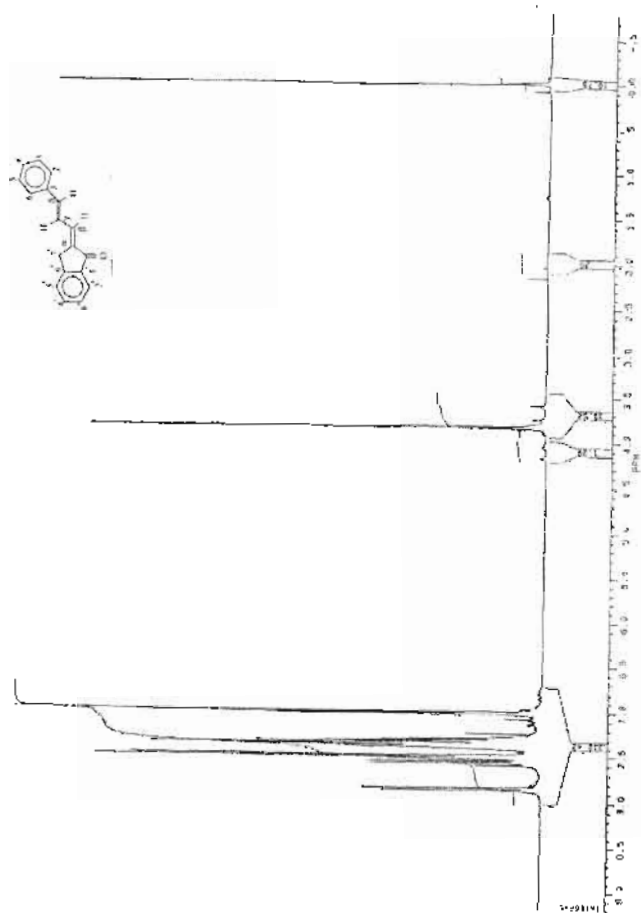
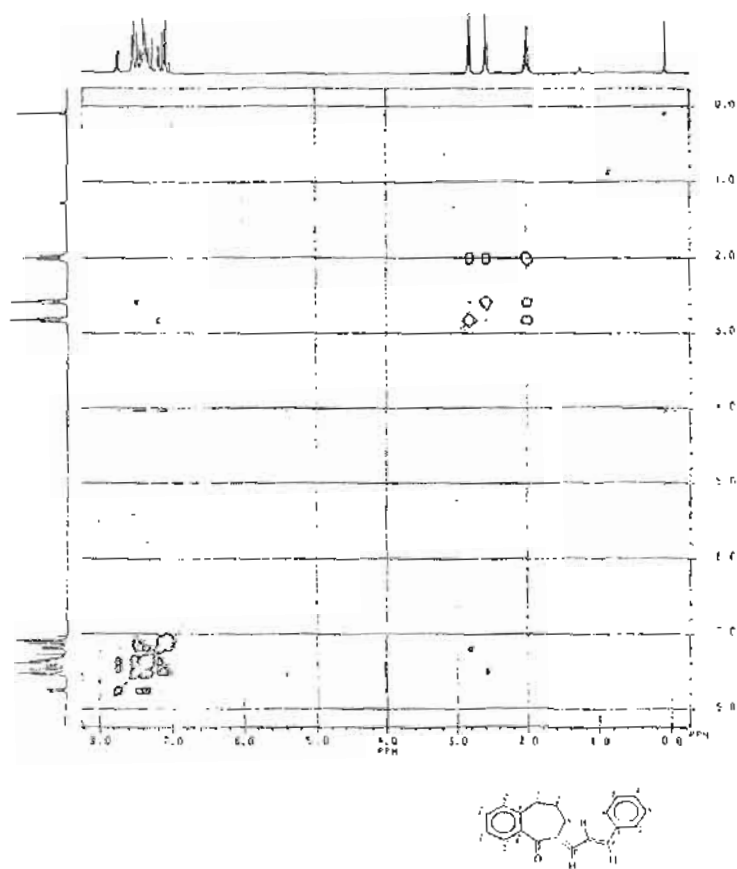


Figure 3 : Spectre de corrélation proton-proton (COSY) du composé 3c



3.1.4 - Conséquence stéréochimique

La configuration des deux doubles liaisons a été établie en considérant d'une part les constantes de couplage des protons vinyliques et d'autre part le fort déplacement chimique du protons H_β . En effet, le déplacement chimique du proton H_β situé, pour ces composés, autour de 7,5 ppm indique pour celui-ci une position syn par rapport au groupe $CO^{(9)}$ d'où une configuration E pour la double liaison $C_\alpha=C_\beta$. En considérant la double liaison $C_\gamma=C_\delta$, la constante de couplage J_{H_γ, H_δ} dont la valeur est de 15,4 Hz indique une configuration trans des deux protons H_γ et H_δ , d'où une configuration (E,E) pour les deux doubles liaisons vinyliques $C_\alpha=C_\beta$ - $C_\gamma=C_\delta$.

Pour ce qui concerne les composés **3b** et **3c**, nos résultats sont en accord avec ceux proposés par d'autres auteurs ⁽¹⁰⁾ à partir des spectres d'absorption infrarouge et U.V./Visible de ces composés. Par contre, la configuration (E,E) des deux doubles liaisons vinyliques que nous proposons pour le composé **3a** diffère de celle proposée par un autre auteur (Z,E)⁽¹¹⁾.

IV - CONCLUSION

Le travail rapporté ici, est une étude par RMN du proton et du carbone 13 de cinnamylidènes cétones bicycliques. Les déplacements chimiques des protons et des carbones de ces composés ont été attribués grâce aux spectres de corrélation homo et hétéronucléaire et aux techniques de transfert de polarisation (DEPT). L'interprétation des déplacements chimiques des protons vinyliques et des valeurs de leurs constantes de couplage ont permis de déterminer la configuration autour des deux doubles liaisons vinyliques des diénones étudiées qui serait du type (E,E).

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Ministère Français de la Coopération et du Développement pour avoir soutenu financièrement ce travail. Nos remerciements vont au service commun RMN de Marseille, à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris (ESPCI) au Laboratoire d'Electrochimie, de Catalyse et de Synthèse Organique du CNRS à THIAIS pour l'enregistrement des spectres RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - a - DOROFEEENKO G.N , KOBlick A.V. ; TERTOV B.A. et POLYAKOVA TI ;
Khim Geterotsikt Soedin. (1972) ; 1580.
b - WATTANASSIN S. ; MURPHY, W.S; *Synthesis*, (1980) ; 647
c - DUHAMEL, L. CONTRERAS, B. ; *Synth. Commun*, (1990) ; 20,
2983.
- [2] - a-BARRY-KONÉ, N. , FOSSEY J.; LOUPY A.; SIB S. F., SIMALTY M.,
SORBA J. ; *Bull. Soc. Chim. Fr.* ; (1993) ; 130, 2, 218.
b - TAPSOBA E. ; *Thèse de 3^e Cycle Université de Ouagadougou*,
(1993)
- [3] - a- J.R DIMMOCK, G.B. BAKER R. G. *Suther. Can. J. Pharm. Sci.*,
(1975) ; 10, N°2, 53.
- [4] - GRUNFEST ; *Bull. Acad. Sci.; USSR Div. Chem. Sci.*, (1972) ; 21,
2594.
- [5] - HAMMANN A.H. ; *J. Chem. Eng. Data*, (1978) ; 23, 91.
- [6] - BRAITMAIER E. ; VOELTER W. ; *Carbon-13 NMR spectroscopy*,
Third completely edition VCH, 1987.
- [7] - CHIANG J. F. et BAUER S.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1966) ; 83, 3, 420.
- [8] - a - KLEIN R.F.X; SVORONOS P.D.N.; HAMMER C.H.; . *J. Chem.*
Educ., (1989) ; 70,10, 870.
b - YODER B. ; SCHAEFFER C.H.; *Introduction to Multinuclear NMR*
Benjamin/Cummings , Menlo CA., (1987) ; p 163.

- [9] - a)- MARTIN G J.; *Progress in Magnetic Resonance Spectroscopy*
Vol. 8 Part3 "The Stereochemistry of Double bonds " Pergamon
press First Ed. (1972).
- b) - KEVILL D N, WELLER E.D et CROMWELL N. H. ; *J.Org.*
Chem., (1964) ; 27, 1276.
- c) - FRASCA A. R., DENNLER E.B.; *Chem. Ind.*, (1967) ; 509.
- [10] - KLUGE, A. F.; LILLYA C. P. ; *J. Org. Chem.*, (1971) ; 36, 1977.
- [11] - a) - BRAUN V., MAN Z.; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 468, (1929);
270.
- b) - TREIBS, W ; SCHROTH W ; *Justus Liebigs Ann.Chem* : GE,
639, (1961) ; 204.