

ETUDE SPECTROSCOPIQUE RMN ¹³C D'ARYL-1
METHYL-2 BENZO(e) INSOCYLES ET D'ARYL-1
METHYL-2 BENZO(e) INDOLES

M. RAMAH*, G. SCHMITT**, J. VEBREL** et B. LAUDE**

* Département de Chimie - Faculté des Sciences et Techniques 5000 Monastir (Tunisie)

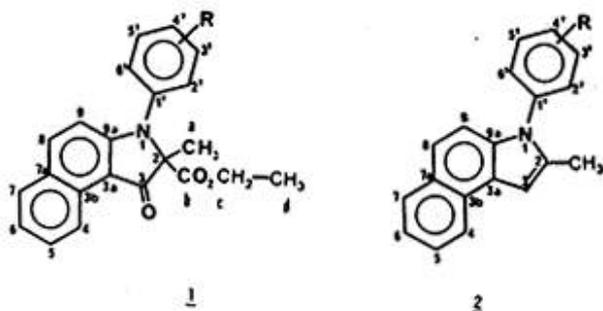
** Laboratoire de Chimie Organique - Université de Franche-Comté La Bouloie - 25030 Besançon Cedex (France).

RÉSUMÉ : Les spectres de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 de quelques N-aryl éthoxycarbonyl-2 benzo (e) indoxyles et de N-aryl méthyl-2 benzo(e) indoles ont été tracés et l'attribution de la plupart des signaux a pu être menée à bien.

Dans un article antérieur (1) nous avons décrit la synthèse et l'identification de cinq dérivés du N-phényl benzo(e) indoxyle **1** et des cinq N-aryl méthyl-2 benzo(e) indoles **2** correspondants.

Les structures de ces substances ont été établies sans ambiguïté par corrélation chimique et leurs caractéristiques de RMN protonique ont été publiées dans un autre mémoire (2).

Par la suite nous avons effectué une étude spectroscopique en RMN ¹³C de ces composés hétérocycliques et nous rendons compte ici des paramètres obtenus pour chacune de ces deux séries.



I. Paramètres RMN ¹³C des N-aryl méthyl-2 benzo(e) indoxyles carboxylate-2 d'éthyle **1.**

Les spectres de RMN enregistrés avec et sans découplage des protons permettent après examen de la multiplicité des signaux et de la valeur des constantes de couplage J ¹³C-H (¹J, ²J, ³J) de lever la majeure

partie des incertitudes relatives à l'attribution des signaux.

En s'appuyant sur les résultats publiés en série indolique (3,4), phénanthrénique (4, 5, 6, 7), les caractéristiques de la pyridine et de la quinoléine (8) d'une part, et en tenant compte, d'autre part, des effets des substituants observés en série aromatique (5, 9, 10, 11), nous avons réussi à attribuer complètement les signaux des différents carbones des produits **1** (une seule incertitude demeurant quant à l'attribution des carbones C⁵ et C⁶). Ces données sont rassemblées dans les tableaux I et II.

Les déplacements chimiques observés pour les atomes de carbone des restes aliphatiques sont en bon accord avec les valeurs proposées par Marr et Stothers (12).

L'attribution des signaux des carbones quaternaires nécessite par contre quelques commentaires.

Dans tous les spectres un signal apparaît vers 163 ppm. Il ne peut correspondre qu'au carbone 9a qui est à la fois déblindé par l'azote de l'hétérocycle et le groupe carbonyle en 3 (carbone en β d'un carbonyle dans un système conjugué).

On trouve également trois signaux, qui varient très peu d'un spectre à l'autre, respectivement vers 110 ± 2 ppm, 128 ± 0,3 ppm et 130,5 ± 0,3 ppm. Il s'agit des signaux des carbones 3a, 3b et 7a. Le carbone 3a est vraisemblablement le plus blindé des trois, l'effet qui justifie cette attribution étant celui de l'azote (blindage par une amine).

Une étude plus exhaustive des couplages ³J a par ailleurs permis de préciser les attributions de ces trois

Produits	δ ppm											
	C ²	C ³	C ^{3a}	C ^{3b}	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ^{7a}	C ⁸	C ⁹	C ^{9a}
<u>1a</u> R = H	75,97	195,88	110,44	130,83	139,44	123,12	124,40	128,70	128,4	130,27	112,81	162,63
<u>1b</u> R = Me en 2' à T = 253 K	76,28	196,12	108,44	130,59	140,24	123,97	122,70	128,80	127,73	130,16	112,20	163,11
<u>1c</u> R = Me en 3'	75,85	195,76	110,20	130,77	139,39	122,94	124,28	128,64	128,28	130,04	112,81	162,63
<u>1d</u> R = Me en 4'	75,91	195,94	110,13	130,83	139,44	123,12	124,27	128,70	128,28	130,65	112,74	162,99
<u>1e</u> R = OMe en 4'	76,04	195,95	109,72	130,33	139,51	123,67	124,16	128,70	128,22	130,16	112,50	163,36

* L'indétermination n'a pu être levée pour ces deux atomes de carbone.

TABLEAU I : Paramètres RMN ¹³C des produits 1 - Appareil Bruker WP 80 DS (¹³C : 20,116 MHz) - Solvant CDCl₃ - Référence TMS.

Produits	δ ppm										
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ^a	C ^b	C ^c	C ^d	R
<u>1a</u> R = H	138,66	126,58	130,04	127,49	130,04	126,58	19,36	168,27	62,14	14,02	-
<u>1b</u> R = Me en 2' à T = 253 K	137,50	135,26	132,04	127,55	127,55	126,73	16,87	168,70	62,56	14,08	18,81
<u>1c</u> R = Me en 3'	138,42	126,77	139,93	127,13	129,80	123,61	19,24	168,21	62,01	13,96	21,36
<u>1d</u> R = Me en 4'	135,80	126,88	130,16	137,56	130,16	126,88	19,24	168,33	62,14	14,08	21,06
<u>1e</u> R = OMe en 4'	128,70	129,01	115,24	159,23	115,24	129,01	19,16	168,27	62,07	14,08	55,53

TABLEAU II : Paramètres RMN ¹³C des produits 1 - Appareil Bruker WP 80 DS (¹³C : 20,116 MHz) - Solvant CDCl₃ - Référence TMS.

carbones : C^{3b} est couplé avec H⁵ (J = 4,6 Hz) H⁷ (J = 6,2 Hz) et H⁸ (J = 4,2 Hz) ; C^{7a} est couplé avec H⁴ (J = 8 Hz), H⁶ (J = 4,2 Hz) H⁹ (J = 4,2 Hz) et C^{3a} avec H⁹ (J = 4 Hz) et avec H⁴ (J = 6 Hz).

Le dernier carbone quaternaire restant à attribuer est C¹. Il résonne à 138,66 ppm dans 1a et il est modifié par les effets des substituants méthyle en ortho, méta et para dans 1b, 1c et 1d et méthoxy en para dans 1e. Les variations observées sont en bon accord avec celles proposées par Dhami et Stothers (9), Wolfenden (10,

13) et Nelson et Levy (14) qui ont étudié l'influence de la substitution sur le noyau benzénique.

L'attribution des signaux des carbones tertiaires conduit aux valeurs consignées dans les tableaux I et II. Le carbone C⁴ est le plus déblindé ($\delta \sim 140$ ppm), ceci étant dû à l'effet du groupe carbonyle en 3. Au contraire le carbone C⁹ est certainement le plus blindé ($\delta C^9 = 112,5 \pm 0,3$ ppm) par suite de l'influence du reste aryle en 1.

Le carbone C⁷ très peu soumis aux influences des

Produits	ppm											
	C ²	C ³	C ^{3a}	C ^{3b}	C ⁴	C ^{5*}	C ^{6*}	C ⁷	C ^{7a}	C ⁸	C ⁹	C ^{9a}
<u>2a</u> R = H	134,47	100,79	129,62	123,30	121,85	123,13	125,61	128,60	127,80	129,62	112,02	135,14
<u>2b</u> R = Me en 2'	134,70	100,12	129,50	123,30	121,93	123,18	125,65	128,60	127,98	129,50	112,10	135,32
<u>2c</u> R = Me en 3'	134,59	100,55	129,68	123,25	121,79	123,25	125,55	128,59	127,80	129,68	112,14	135,20
<u>2d</u> R = Me en 4'	134,59	100,49	129,62	123,25	121,89	123,12	125,55	128,60	127,92	129,62	112,14	135,32
<u>2e</u> R = OMe en 4'	134,84	100,31	129,68	123,19	121,79	123,00	125,61	128,65	127,76	130,65	112,14	135,57

* L'indétermination n'a pu être levée pour ces deux carbones.

TABLEAU III : Paramètres RMN ¹³C des produits 2 - Appareil Bruker WP 80 DS (¹³C : 20,116 MHz) - Solvant CDCl₃ - Référence TMS.

Produits	ppm							
	C ^{1'}	C ^{2'}	C ^{3'}	C ^{4'}	C ^{5'}	C ^{6'}	Me en 2	R
<u>2a</u> R = H	137,99	128,04	129,50	128,04	129,50	128,04	13,23	
<u>2b</u> R = Me en 2'	136,70	137,64	131,32	127,98	127,19	127,98	12,86	17,11
<u>2c</u> R = Me en 3'	135,20	127,80	137,81	127,80	130,16	125,55	13,23	21,00
<u>2d</u> R = Me en 4'	135,08	127,92	130,16	137,93	130,16	127,92	13,29	21,12
<u>2e</u> R = OMe en 4'	127,86	129,25	114,75	159,41	114,75	129,25	13,23	55,40

TABLEAU IV : Paramètres RMN ¹³C des produits 2 - Appareil Bruker WP 80 DS (¹³C : 20,116 MHz) - Solvant CDCl₃ - Référence TMS.

autres parties de la molécule a un déplacement chimique proche de celui d'un carbone de type "aromatique" (8 ~ 128 ppm). Cette attribution est confortée par l'examen des constantes de couplage ¹J, ²J et ³J. Le carbone C⁸ résonne vers 130 ± 0,3 ppm, dans ce cas encore, l'attribution est confirmée par l'existence de deux constantes de couplage ¹J et ²J avec H⁸ et H⁹. Il n'a pas été possible d'affecter les carbones C⁵ et C⁶.

L'attribution des signaux des carbones du reste aryle isolé est sans ambiguïté et repose sur des observations classiques tenant compte notamment des effets des substituants (9, 13, 14, 15).

II. Paramètres RMN ¹³C des aryl-1 methyl-2 benzo (e) indoles 2

La démarche qui permet d'attribuer les signaux correspondants à chacun des carbones est similaire à celle utilisée dans le cas des produits 1. Les valeurs caractéristiques ont été consignées dans les tableaux III et IV. Les deux carbones quaternaires les plus déblindés sont C^{1'} et C^{9a}.

Pour plus de précision, on examine le spectre de 2e. On doit s'attendre à un blindage de - 10 ppm pour C^{1'}. Ceci permet d'attribuer les déplacements δ C^{1'} = 137,99 ppm et δ C^{9a} = 135,14 ppm dans le composé

2a. Un examen de l'influence du substituant méthyl en position 2', 3' et 4' dans les composés 2b, 2c et 2d confirme cette attribution.

Pour les autres carbones quaternaires du système benzo (e) indole nous avons utilisé les paramètres de la série indolique (3,4) qui permettent d'attribuer $\delta C^2 = 134,65 \pm 0,19$ ppm.

Par ailleurs le déplacement chimique $\delta = 127,87 \pm 0,11$ ppm est celui qui reste le plus proche de δC^{7a} des composés 1. C'est le carbone qui est le moins perturbé en passant des composés 1 à ceux de la série 2. Nous affecterons donc cette valeur à δC^{7a} des composés 2. Par contre, les valeurs de δC^{3a} ont été attribuées sur la base des paramètres relevés dans la littérature en série indolique (3,4).

Pour les carbones tertiaires, nous avons attribué au carbone C³ la valeur $\delta = 100,46 \pm 0,34$ ppm en tenant compte des paramètres de la série indolique d'une part et en observant, d'autre part, le couplage allylique ($J = 2,1$ Hz). Le signal situé à $112,08 \pm 0,6$ ppm peut être attribué valablement au Carbone C⁹. C'est en effet une valeur proche de celle relevée également pour le C⁹ des composés 1.

Les déplacements chimiques des atomes C⁵, C⁶, C⁷ et C⁸ sont en tout point comparables aux valeurs correspondantes de la série phénanthrénique (4-7). Un déplacement $\delta = 121,86 \pm 0,07$ ppm a été attribué au carbone C⁴. Ce dernier est blindé comme les atomes C⁴ et C⁵ du phénanthrène (6, 16).

Les attributions des déplacements chimiques des atomes de carbone du reste N-aryle se font aisément en tenant compte d'une part de l'axe de symétrie N-

Type de couplage	Carbones	Valeurs en Hz
$^2J_{13C-H}$	CH ₂ -CH ₃ du groupe ester	5
	C-CH ₃ sur le reste N-aryle	3-4
$^3J_{13C-H}$	C ¹⁰ -H ⁵	4,6
	C ¹⁰ -H ⁷	6,2
	C ¹⁰ -H ⁸	4,2
	C ^{7a} -H ⁴	8
	C ^{7a} -H ⁶	4,2
	C ^{7a} -H ⁹	4,2
	C ^{3a} -H ⁹	4
	C ^{9a} -H ⁴	6
C ^{9a} -H ⁸	10	

TABLEAU V : Constantes de couplage $^nJ_{13C-H}$ dans les composés 1.

Type de couplage	Carbones	Valeurs en Hz
$^2J_{13C-H}$	C-CH ₃ sur le reste N-aryle	3-4
	C ⁶ -H ⁹	2,5-3
	C ⁹ -H ⁸	2,5-3
$^3J_{13C-H}$	C ³ C ² -CH ₃ Les autres valeurs sont analogues à celles répertoriées dans le tableau V.	2,1

TABLEAU VI : Constantes de couplage $^nJ_{13C-H}$ dans les composés 2.

C⁴ et d'autre part des effets des substituants comme il a été indiqué dans le cas des composés 1.

Les tableaux V et VI regroupent les principaux couplages 2J et 3J de quelques atomes de carbone soit avec les hydrogènes aromatiques soit avec les hydrogènes méthyliques, respectivement pour les composés 1 et 2.

soumis en septembre 1985
accepté en septembre 1986

RÉFÉRENCES

- M. Ramah, G. Schmitt, J. Vebrel, B. Laude, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1984, **298**, Série 11, 279.
- M. Ramah, J. Vebrel, B. Laude et E. Cerutti, *Spectrochimica Acta*, 1985, **41A**, 893.
- R.G. Parker, et J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 996.
- E. Breitmaier et W. Voelter, *¹³C NMR Spectroscopy*, Verlag Chemie Ed., 1974, p. 182.
- J.B. Stothers, *Carbon-¹³ NMR Spectroscopy*, Academic Press, New-York, 1972, pp. 90, 197, 266.
- T.D. Alger, D.M. Grant et E.G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5397.
- R.H. Martin, J. Moriau et N. Defay, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 179.
- G.C. Levy, R.L. Lichter et G.L. Nelson, *¹³C NMR Spectroscopy*, 2nd. Ed. John Wiley and Sons Ed., 1980, pp. 121, 125.
- K.S. Dhama et J.B. Stothers, *Can. J. Chem.*, 1966, **44**, 2855.
- W.R. Woolfenden, Ph. D. Thesis, University of Utah, 1965.
- J.B. Stothers et P.C. Lauterbur, *Can J. Chem.*, 1964, **42**, 1563.
- D.H. Marr et J.B. Stothers, *Can J. Chem.*, 1965, **43**, 596.
- W.R. Woolfenden et D.M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1496.
- G.L. Nelson, G.C. Levy et J.D. Carglioli, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3089.
- H. Spiess et W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 731.
- B.V. Cheney, Ph.D. Thesis, University of Utah, 1966.