

# INFLUENCE DES INTERACTIONS ATTRACTIVES NON LIEES SUR LES STABILITES RELATIVES D'ETHERS ET D'ACETATES D'ENOL RENFERMANT UN GROUPE STYRYLE

JACK HUET\*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette (Essonne), France

(Received in France 10 November 1977; Received in the UK for publication 13 January 1978)

**Abstract**—The measure of relative stabilities of  $\beta$ -alkoxystyrene isomers I:  $C_6H_5-CH=CH-OR$  shows that the *trans* compound is the most stable when  $R=CH_3$  and  $C_2H_5$  and the *cis* compound is the most stable when  $R=i-C_3H_7$  and  $t-C_4H_9$ . The orientation of the OR group can be determined by RMN  $^{13}C$ . The stabilities of these molecules are discussed in terms of non bounded attractive interactions. This interpretation is confirmed by the measure of relative stabilities of  $\alpha$ -methyl  $\beta$ -alkoxy (and acetoxy)-styrene isomers II:  $C_6H_5-C(CH_3)=CH-OR$ . ( $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$  et  $COCH_3$ ).

**Résumé**—La mesure des stabilités relatives de  $\beta$  alcoxystyrènes isomères I:  $C_6H_5-CH=CH-OR$ , montre que le composé *trans* est le plus stable pour  $R=CH_3$  et  $C_2H_5$  et le composé *cis* le plus stable pour  $R=i-C_3H_7$  et  $t-C_4H_9$ . La RMN  $^{13}C$  permet de préciser l'orientation du groupe OR au sein de ces molécules dont les stabilités sont discutées en termes d'interactions attractives non liées. La mesure des stabilités relatives d' $\alpha$  methyl- $\beta$  alcoxy (et acétoxy)-styrènes II:  $C_6H_5-C(CH_3)=CH-OR$  ( $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$  et  $COCH_3$ ) renforce cette interprétation.

La transposition, sous l'action d'une base forte, d'oléfines<sup>1</sup> et d'éthers allyliques<sup>2</sup> renfermant une double liaison terminale, conduit préférentiellement aux isomères *cis* qui se forment par l'intermédiaire de carbanions allyliques intrinsèquement plus stables dans la configuration *cis*<sup>3,4</sup> (Fig. 1).

Un phénomène analogue a été constaté pour les molécules neutres: de nombreux composés insaturés renfermant un hétéroatome (halogène, oxygène, soufre) en position vinylique sont thermodynamiquement plus stables dans la configuration *cis*.<sup>5</sup>

Les concepts classiques d'effets stérique et polaire,<sup>6</sup> à savoir que dans une molécule:

- deux groupes volumineux ne peuvent occuper simultanément le même site spatial,
- deux groupes de même polarité se repoussent,
- deux groupes de polarité inverse s'attirent, ne permettent pas d'expliquer ce phénomène.

Par exemple, on conçoit aisément que dans la molécule de dichloro-1,2 éthylène la répulsion électrostatique entre les atomes de chlore polarisés négativement, ainsi que leur encombrement stérique, puissent défavoriser le

dérivé *cis*. Or, les mesures de stabilités relatives montrent que l'isomère *cis* du dichloro-1,2 éthylène est précisément l'isomère le plus stable.<sup>5a</sup>

Hoffman et Olofson,<sup>7</sup> les premiers théoriciens à s'être intéressés à ce problème, ont calculé que l'anion *cis* dérivé du butène-1 (Fig. 1,  $X=CH_3$ ) est stabilisé par une interaction entre une orbitale C-H du méthyle et le carbone 1. Kloosterziel et Van Drunen,<sup>8</sup> au moyen de la RMN<sup>1</sup>H à basse température, ont réussi d'une part à mettre en évidence les carbanions dont l'existence était seulement postulée lors des transpositions allyliques en milieu basique<sup>9</sup> et, d'autre part, à montrer que les carbanions de configuration *cis* pouvaient effectivement être plus stables que leur isomère de configuration *trans*. Par analogie aux conclusions théoriques de Hoffman et Olofson,<sup>7</sup> nous avons supposé que l'anion *cis* dérivé des éthers allyliques (Fig. 1,  $X=OR$ ) est stabilisé par une interaction entre un doublet libre de l'oxygène et le carbone 1' et nous nous sommes demandé si une interaction de nature analogue n'était pas responsable des différences de stabilités observées dans le cas des molécules neutres. Pour répondre à cette question, nous avons entrepris l'étude des stabilités relatives de plusieurs couples d'éthers d'énol isomères.<sup>10</sup>

En 1973, Epiotis,<sup>11</sup> s'intéressant au cas des molécules neutres, a calculé que la stabilité intrinsèque de l'isomère *cis* du difluoro-1,2 éthylène pouvait être imputée à des

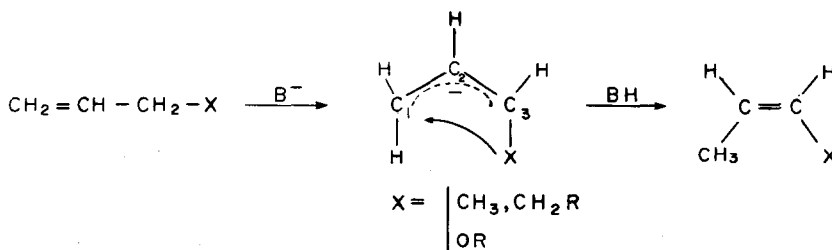


Fig. 1. Déroulement préférentiel de la transposition d'oléfines et d'éthers allyliques renfermant une double liaison terminale.

interactions attractives non liées entre les atomes de fluor par l'intermédiaire des orbitales antiliantes  $\sigma^+$  et  $\pi^+$  de la double liaison carbone-carbone. L'auteur propose en outre une généralisation de cet effet et suggère qu'une structure disposant six électrons en U, assimilables à des électrons  $\pi$ , possède un certain caractère aromatique qui confère une stabilité plus grande à la molécule.<sup>11,12</sup> De telles interactions peuvent se rencontrer dans les éthers d'énol et en particulier dans le méthyl-vinyl éther, où elles permettent d'expliquer que la conformation *s cis*, qui éclipse le méthyle avec la double liaison, soit privilégiée.<sup>12</sup> La séquence des stabilités relatives d'alkyl-propényl-éthers, d'autant plus favorable à l'isomère *cis* que le groupement alkyle est plus volumineux,<sup>13</sup> se comprend également en fonction de ce concept.<sup>12,14</sup>

Les conclusions d'Epiotis relatives à la stabilité du *cis* difluoro-1,2 éthylène ne semblent pas être admises par tous les théoriciens.<sup>15</sup> Par ailleurs, différents auteurs ont tenté d'expliquer la stabilité inattendue du *cis* dichloro-1,2 éthylène: Kreevoy et Mason,<sup>16</sup> en faisant appel à la notion de "forces de Van der Waals", Pitzer et Hollenberg<sup>5a</sup> en suggérant que les structures de résonance du type  $\dot{\text{Cl}}=\text{CH}-\text{CH}=\dot{\text{Cl}}$  stabilisent, par attraction électrostatique, davantage le composé *cis* que le composé *trans*. Récemment, Binkley et Pople,<sup>17</sup> à l'aide de la théorie Hartree-Fock, ont calculé qu'une partie de l'énergie de stabilisation du *cis* difluoro-1,2 éthylène proviendrait de l'interaction attractive des atomes de fluor, telle que la conçoit Epiotis. En ce sens, ils accèdent à l'idée selon laquelle six électrons, assimilables à des électrons  $\pi$ , possèdent un certain caractère aromatique dans les configurations en U. L'autre partie de l'énergie de stabilisation serait imputable à "l'énergie de corrélation" plus grande pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans*, celle-ci étant associée au phénomène de résonance évoqué par Pitzer et Hollenberg.<sup>5a</sup> Il apparaît donc que l'origine et la nature de ces interactions attractives entre substituants non directement liés au sein de l'édifice moléculaire soient particulièrement complexes.

Dans ce travail, nous rapportons nos résultats

expérimentaux concernant les stabilités relatives de  $\beta$  alcoxy-styrènes I dont nous précisons la conformation de l'alcoyle par RMN  $^{13}\text{C}$ . Nous mettons ainsi en évidence que des interactions attractives non liées, qui jusqu'ici n'avaient jamais été invoquées entre le noyau aromatique et l'oxygène, sont plausibles dans les isomères *cis* et nous les comparons aux interactions entre la liaison éthylénique et l'alkyle, qui stabilisent l'isomère *trans* dans la conformation *s cis*. Nous rapportons également les résultats concernant les stabilités relatives d' $\alpha$  méthyl  $\beta$  alcoxy (et acétoxy)-styrènes II qui permettent de comparer les interactions entre le méthyle et l'oxygène, d'une part, et le phényle et l'oxygène, d'autre part.

## RESULTATS

Les éthers d'énol I *cis* sont isomérisés en un mélange *cis-trans* qui est dosé par RMN  $^1\text{H}$ . Les pourcentages, la constante d'équilibre K des isomères et leur différence d'énergie libre  $\Delta G = -RT \ln K$  sont groupés dans le Tableau 1.

Dans le Tableau 2 sont rassemblés les glissements chimiques,  $\delta^{13}\text{C}$ , les plus caractéristiques des  $\beta$  alcoxy-styrènes isomères I.  $\delta\text{C}_\beta$  reste constant dans I *cis* mais offre dans I *trans* une corrélation linéaire avec les paramètres stériques Es de Taft, associés à R dans les esters  $\text{RCH}_2\text{COOR}'^{18}$  (graphe 1). La différence  $\Delta\delta\text{C}_\delta = \delta\text{C}_\delta \text{ I cis} - \delta\text{C}_\delta \text{ I trans}$  se corrèle également avec les Es de Taft (graphe 2). (La différence  $\delta\text{C}_\epsilon \text{ I cis} - \delta\text{C}_\epsilon \text{ I trans}$  donne également une excellente corrélation linéaire)

Dans le Tableau 3 nous rapportons les caractéristiques des équilibres entre les isomères des éthers et des acétates d'énol II. L'attribution des configurations E et Z, établie par RMN  $^1\text{H}$ , est corroborée pour II (R =  $\text{CH}_3$ , et  $\text{COCH}_3$ ) par RMN  $^{13}\text{C}$ .

## DISCUSSION

L'interprétation des stabilités relatives des  $\beta$  alcoxy-styrènes I nécessite, au préalable, une discussion de l'orientation du groupe OR par rapport à la liaison éthylénique.

Tableau 1. Caractéristiques de l'équilibre entre les isomères des  $\beta$  alcoxy-styrènes I à 25°C

R	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{H}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{H}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{OR} \end{array} \end{array}$		$K = \frac{\% \text{trans}}{\% \text{cis}}$	$\Delta G \text{ en Kcal/mole}$ (précision $\pm 0,1$ )
	% I <i>cis</i>	% I <i>trans</i>				
$\text{CH}_3$	32	68	2,12			-0,40
$\text{C}_2\text{H}_5$	44	56	1,27			-0,17
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	57	43	0,75			+0,14
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	64	36	0,56			+0,34

Tableau 2.  $\delta^{13}\text{C}$  (en ppm relativement au TMS) de  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_\beta\text{H}=\text{C}_\alpha\text{H}-\text{OR}$  en solution molaire dans  $\text{CCl}_4$  (précision  $\pm 0,10$ )

R	I <i>cis</i>			I <i>trans</i>		
	$\delta\text{C}_\beta$	$\delta\text{C}_\delta$	$\delta\text{C}_\epsilon$	$\delta\text{C}_\beta$	$\delta\text{C}_\delta$	$\delta\text{C}_\epsilon$
$\text{C}_6\text{H}_3$	106,25	60,0	-	104,8	55,6	-
$\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_3$	106,1	68,4	15,3	105,6	64,5	14,6
$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2$	105,95	75,2	22,5	107,3	72,6	22,1
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_3$	106,4	76,5	28,0	109,6	75,9	28,0

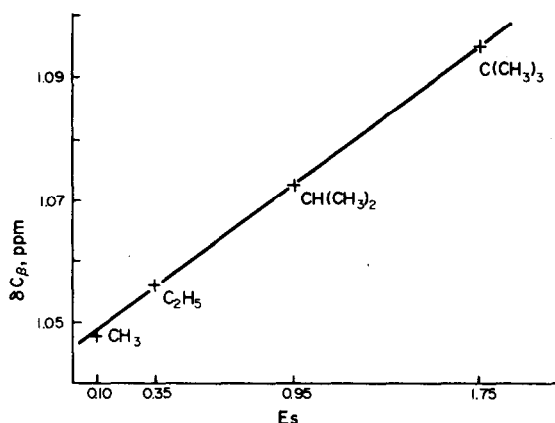
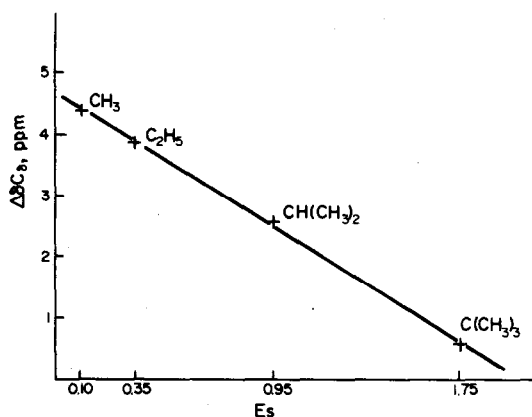
Tableau 3. Caractéristiques de l'équilibre entre isomères E et Z des dérivés énoliques II

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OR} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ | \\ \text{OR} \end{array}$$

---

R	% II Z	% II E	K= $\frac{\% \text{ E}}{\% \text{ Z}}$	ΔG en Kcal/mole (précision ± 0,20)
CH <sub>3</sub> (à 25°C)	13	87	5,9	- 1,15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (à 25°C)	13	87	5,9	- 1,15
COCH <sub>3</sub> (à env. 100°C)	33	67	2,0	- 0,50

Graphe 1. Relation de linéarité entre  $\delta C_\beta$  et les paramètres stériques de Taft dans I *trans*.Graphe 2. Relation de linéarité entre  $(\delta C_\beta \text{ I cis} - \delta C_\beta \text{ I trans})$  et les paramètres stériques de Taft.

Discussion de la conformation du groupe OR dans les éthers d'énol I. L'enchaînement C=C-OR conduit à trois conformations possibles (Fig. 2).

On peut penser que la conformation de OCH<sub>3</sub> dans I *trans* (R = CH<sub>3</sub>) est préférentiellement *s cis* comme elle l'est dans le méthyl-vinyl-éther.<sup>12,19-21</sup> Par contre, la conformation *s cis* de OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dans I *trans* (R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) et surtout du groupe OR dans les dérivés I *cis* est très peu probable pour des raisons d'encombrement stérique.

Le second rotamère décelable du méthyl-vinyl-éther est, selon les travaux, gauche<sup>19</sup> ou *s trans*.<sup>12,20,21</sup> Les auteurs qui ont étudié en RMN <sup>13</sup>C une série d'alkyl-vinyl-éthers, considèrent que, d'une part, seules les conformations planes permettent une résonance efficace de l'oxygène et de la double liaison ( $\bar{C}_\beta - C_\alpha = \bar{O} - R$ ) et que, d'autre part,  $\delta C_\beta$  constitue une mesure de la densité électronique sur C<sub>β</sub>.<sup>22</sup> Ils expliquent donc les valeurs croissantes de  $\delta C_\beta$  (en ppm par rapport au TMS) en fonction de la taille de l'alkyle, par une augmentation en

poids du conformère gauche. Nous estimons que pour le conformère *s cis* de I *trans*,  $\delta C_\beta$  reflète non seulement la densité de charge transmise par les liaisons mais aussi la polarisation électronique stériquement induite par l'alkyle de OR,<sup>23</sup> ou effet  $\gamma$ .<sup>24</sup> Selon Katritzky,<sup>20</sup> l'efficacité des conformations *s cis* et *s trans*, quant à la résonance, est la même; par conséquent, aux valeurs les plus élevées de  $\delta C_\beta$  correspond non pas une diminution substantielle de la résonance mais une diminution de l'effet  $\gamma$  au niveau de C<sub>β</sub>. Ce point de vue trouve une confirmation dans le fait que la corrélation linéaire observée entre  $\delta C_\beta$  et les Es de Taft<sup>18</sup> dans les composés I *trans* (graphe 1) (également observée dans le cas des alkyl-vinyl-éthers<sup>22</sup>), s'accompagne d'une corrélation linéaire entre  $\Delta \delta C_\beta$  et les mêmes Es (graphe 2). Cette seconde relation illustre l'affaiblissement de l'effet  $\gamma$  ressenti par C<sub>β</sub> de I *trans* lorsque la taille de R augmente et renforce donc l'idée selon laquelle la diminution de  $\delta C_\beta$  (de R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, à R = CH<sub>3</sub>) dans I *trans* est d'origine stérique. Le fait, d'autre part, que la conformation *s trans*, et non gauche,

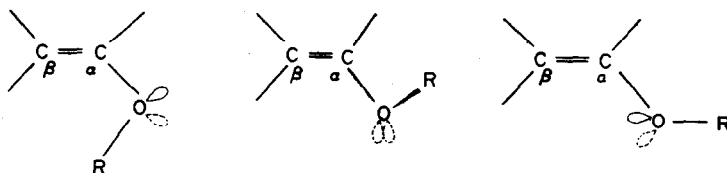


Fig. 2. Conformation du groupe OR dans un éther d'énol.

prédomine lorsque la conformation *s cis* devient trop encombrée, est confirmé par des mesures d'effet Overhauser nucléaire et de réactivité de la fonction éther vis-à-vis d'un chélate de lanthanide qui ont montré que le seul conformère décelable de I *cis* ( $R = CH_3$ ) est bien *s trans* et que le second conformère de I *trans* ( $R = CH_3$ ) est bien *s trans* également (le conformère privilégié étant *s cis*).<sup>25</sup> Par ailleurs, l'énergie de conjugaison particulièrement importante dans les  $\beta$  méthoxystyrènes,<sup>26</sup> permet de penser que le poids du conformère gauche dans les éthers d'énol I est négligeable.

L'interconversion rapide, par rapport à l'échelle de temps de la RMN, des conformères *s cis* et *s trans* explique que l'on observe un signal unique pour chaque carbone (et en particulier pour  $C_\beta$  et  $C\delta$ ) de I *trans*.

**Discussion des stabilités relatives des composés I et II.** La stabilité de l'éther I *cis*, par rapport à I *trans*, croît régulièrement en fonction de la taille de R du groupe OR. Alors que pour  $R = CH_3$  et  $C_2H_5$ , I *cis* est moins stable que I *trans*, au contraire pour  $R = CH(CH_3)_2$  et  $C(CH_3)_3$ , I *cis* devient l'isomère prépondérant (Tableau 1).

D'après ce qui précède, la stabilité relative des isomères I ( $R = C(CH_3)_3$ ) permet de comparer des structures de même conformation *s trans*. La prédominance de l'éther *cis*, incompatible avec l'encombrement stérique, n'est pas imputable à une éventuelle attraction électrostatique entre les substituants de la double liaison lorsque la molécule est en résonance (Fig. 3), comme Pitzer et Hollenberg<sup>2a</sup> l'ont proposé pour le *cis* dichloro-1,2 éthylène ainsi que Crump<sup>27</sup> pour d'autres dérivés éthyléniques.

Il a, en effet, été constaté que la préparation du  $\beta$  acétoxystyrène en milieu isomérisant, conduit à une majorité de produit *cis*<sup>28</sup> (Fig. 4).

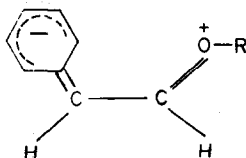


Fig. 3. Forme limite de résonance dans I *cis*.

<sup>a</sup>Katritzky<sup>20</sup> estime que le poids du conformère *s cis* du tertiobutyl-vinyl-éther, pour faible qu'il soit, n'est pas nul. Si on estime que 10% de I *trans* ( $R = C(CH_3)_3$ ) se trouve dans la conformation *s cis*, on trouve respectivement pour le conformère *trans* (*s trans*): 16%, 22%, 29% et 32.5%, c'est-à-dire des valeurs peu différentes de celles du Tableau 4.

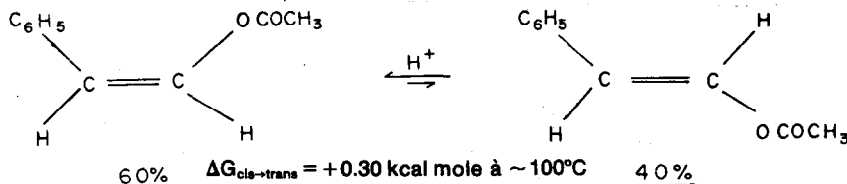


Fig. 4. Stabilité relative des *cis* et *trans*  $\beta$  acétoxy-styrènes.<sup>28</sup>

Tableau 4. Pourcentages des conformères des  $\beta$  alcoxy-styrènes I à l'équilibre (25°C)

R	I <i>cis</i> ( <i>s trans</i> )	I <i>trans</i> ( <i>s cis</i> )	I <i>trans</i> ( <i>s trans</i> )
$CH_3$	32	50	18
$C_2H_5$	44	31,5	24,5
$CH(CH_3)_2$	57	11	32
$C(CH_3)_3$	64	0	36

Or, des travaux de thermochimie et de RMN <sup>13</sup>C, effectués sur des éthers et des acétates d'énol, ont permis de conclure que l'aptitude de l'oxygène à la résonance est importante pour OR et pratiquement nulle pour  $OCOCH_3$ .<sup>29,30</sup> C'est-à-dire qu'un effet de résonance ne peut expliquer que les différences d'énergie libre entre les isomères de I ( $R = C(CH_3)_3$ ) et ceux du  $\beta$  acétoxy-styrène soient voisines. Par ailleurs, la conformation de  $OCOCH_3$  dans les  $\beta$  acétoxy-styrènes est très probablement *s trans*, comme dans l'acétate de vinyle<sup>31</sup> (Fig. 5).

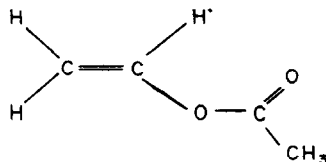


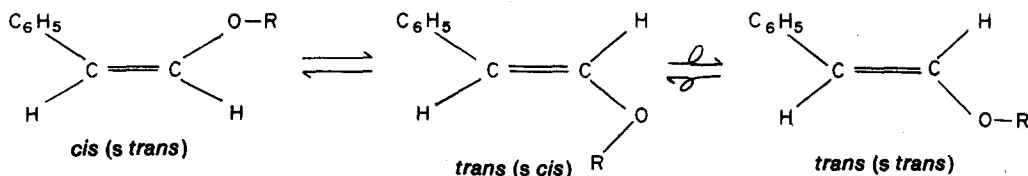
Fig. 5. Conformation préférentielle de l'acétate de vinyle.<sup>31</sup>

Il existe donc une analogie conformationnelle entre les éthers et les acétates. Ces considérations suggèrent que des interactions attractives non liées entre le phényle et l'oxygène pourraient stabiliser l'isomère *cis* des  $\beta$  acétoxy et  $\beta$  alcoxy-styrènes. Cette propriété permettrait d'expliquer que le  $\beta$  acétoxy-styrène et les éthers I ( $R = CH(CH_3)_2$  et  $C(CH_3)_3$ ) soient plus stables dans la configuration *cis*.

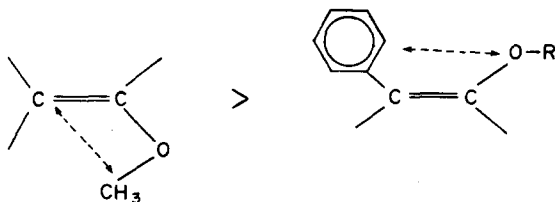
L'équilibre entre les isomères I est en réalité un équilibre entre trois entités distinctes puisque l'éther *trans* existe sous forme de deux conformères (Fig. 6).

Dans la mesure où la conformation de OR dans I *cis* ( $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH(CH_3)_2$ ,  $C(CH_3)_3$ ) et I *trans* ( $R = C(CH_3)_3$ ) est exclusivement *s trans*<sup>a</sup> d'une part, et où le rapport isomère *cis*/conformère *trans* (*s trans*) est le même quel que soit R (celui-ci étant donné par la constante d'équilibre du couple I ( $R = C(CH_3)_3$ ) d'autre part, on peut estimer la contribution de chacun des conformères de I *trans* à l'équilibre (Tableau 4).

I *trans* est donc plus stable dans la conformation *s cis* non seulement pour  $R = CH_3$  mais encore pour  $R = C_2H_5$ , en accord avec ce qui a été trouvé expérimentalement pour le méthyl<sup>19-21</sup> et l'éthyl-vinyl-éther.<sup>20,21,32</sup> Par contre, pour  $R = CH(CH_3)_2$ , la conformation *s trans* de I *trans* devient prépondérante, c'est-à-dire que la stabilité relative des conformères *trans* (*s cis*) et *trans* (*s trans*) pour I ( $R = CH(CH_3)_2$ ), et à plus forte raison pour

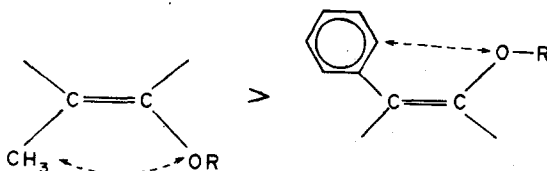
Fig. 6. Equilibre entre éthers I *cis* et I *trans* considéré du point de vue conformationnel.

I ( $R = C(CH_3)_3$ ), est principalement contrôlée par l'effet stérique. Le Tableau 4 indique en outre que I *trans* ( $R = CH_3$ ) dans la conformation *s cis* est plus stable que l'isomère *cis*, ce qui suppose que les interactions attractives non liées entre le  $CH_3$  et la double liaison sont plus fortes que celles qui peuvent exister entre  $C_6H_5$  et l'oxygène dans ces éthers (Fig. 7).

Fig. 7. Interactions attractives non liées dans I *trans* ( $R = CH_3$ ) et I *cis*.

Considérons maintenant les résultats du Tableau 3. La prépondérance à l'équilibre de l'isomère II *E* peut paraître surprenante en regard des stabilités relatives des éthers I ( $R = CH(CH_3)_2$  et  $C(CH_3)_3$ ) (Tableau 1) et des  $\beta$  acétoxy-styrènes (Fig. 4). En effet, par rapport à ces composés, II *E* renferme une interaction stérique supplémentaire inhérente aux groupes  $CH_3$  et OR en position vicinale, qui n'existe pas dans II *Z*. On s'attendrait donc à ce que, non seulement l'isomère II *Z* soit le plus stable, mais encore à ce que la différence d'énergie libre  $\Delta G_{E \rightarrow Z}$  soit plus élevée que la différence d'énergie libre  $\Delta G_{cis \rightarrow trans}$  dans I ( $R = CH(CH_3)_2$  et  $C(CH_3)_3$ ) et les  $\beta$  acétoxy-styrènes. Le fait qu'il n'en soit rien montre que les stabilités relatives des dérivés II ne sont pas non plus contrôlées par les facteurs stérique et polaire tels qu'ils ont été définis ci-dessus. Un poids non négligeable de conformères *s cis* dans II ( $R = CH_3$  et  $C_2H_5$ ) paraît exclu, ce qui explique qu'il n'y ait pas plus, contrairement à la série précédente, d'isomère *E* avec  $R = CH_3$  que d'isomère *E* avec  $R = C_2H_5$ , à l'équilibre. Des interactions attractives non liées entre  $CH_3$  et l'oxygène sont susceptibles de stabiliser les alkénylpropényl-éthers *cis*<sup>12,14</sup> et par conséquent aussi les composés II *E*. Il est vraisemblable que la conformation de  $C_6H_5$  ne soit pas rigoureusement identique dans I et dans II. La présence en position géminal des groupes  $CH_3$  et  $C_6H_5$ , entraîne pour ce dernier un écart à la coplanarité avec la double liaison d'une trentaine de degrés dans l' $\alpha$ -méthyl-styrène.<sup>33</sup> D'autre part, un  $CH_3$  en  $\beta$  sur la liaison éthylénique d'un éther vinylique restreint l'efficacité de la

conjugaison énoïque,<sup>25</sup> d'où l'éventualité d'un poids non négligeable de OR gauche dans II ( $R = CH_3$  et  $C_2H_5$ ).<sup>b</sup> Il est cependant logique d'admettre que ces modifications structurales se manifestent de la même façon dans les deux isomères<sup>c</sup> et qu'elles n'ont pas d'incidence sur les stabilités relatives. Dans la mesure où les interactions favorables  $C_6H_5$ -oxygène dans I *cis* et les  $\beta$  acétoxy-styrènes *cis* se retrouvent dans II *Z*, la différence d'énergie libre entre les isomères *E* et *Z* montre que leur force est bien inférieure à celle des interactions  $CH_3$ -oxygène (Fig. 8).

Fig. 8. Interactions attractives non liées dans II *E* et II *Z*.

## CONCLUSIONS

Nos résultats expérimentaux concernant les stabilités relatives de  $\beta$  alcoxy (et acétoxy)-styrènes et d' $\alpha$  méthyl  $\beta$  alcoxy (et acétoxy)-styrènes viennent s'ajouter à tout un ensemble de résultats connus dont l'interprétation, pour faire appel à des notions autres que la notion classique d'effets stérique et polaire, demeure encore incertaine. Des interactions attractives méthyle-liaison éthylénique et méthyle-oxygène calculées ou suggérées, par Epitotis dans des éthers d'énol simples se retrouvent dans nos composés. Cependant, pour interpréter pleinement nos résultats, il est nécessaire de prendre aussi en considération une interaction stabilisante entre le phényle et l'oxygène dans ces molécules renfermant un groupe styryle. Plus faible que les précédentes, celle-ci se conçoit sur la base du critère favorable des six électrons  $\pi$  dans la configuration en *U*. Il s'agit là d'une tentative de rationalisation plutôt que d'une explication fondée; la nature de cette interaction restant pour nous tout à fait obscure.

Les effets mesurés sont petits, mais il a néanmoins été possible de les mettre en évidence grâce à la structure particulière des composés choisis qui peuvent minimiser les tensions stériques sans altérer pour autant la conjugaison énoïque. Celle-ci se manifestant par ailleurs de la même façon dans les deux isomères n'influe pas sur la détermination de leur stabilité relative qui permet ainsi d'extérioriser des effets de faible énergie.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN<sup>1</sup>H ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R-12 et ceux de RMN<sup>13</sup>C sur un appareil HX90E, équipé d'un accessoire pour transformation de Fourier. (Les glissements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane, les constantes de couplage en hertz et nous ne rapportons que les  $\delta^{13}C$  non mentionnés dans la partie générale).

<sup>b</sup> L'argument ne prévaut pas pour II ( $R = COCH_3$ ) puisque la conformation *s trans* de  $OCOCH_3$  dans les acétates vinyliques n'est pas subordonnée à la conjugaison énoïque.<sup>29</sup>

<sup>c</sup> Ainsi que le suggère la RMN<sup>13</sup>C:  $\delta OCH_3(CDCl_3) = 59.7$  ppm pour chacun des isomères de II ( $R = CH_3$ ) alors que  $\delta OCH_3(CDCl_3) = 60.4$  ppm pour I *cis* ( $R = CH_3$ ) et  $\delta C_\beta E - \delta C_\beta Z$  dans II ( $R = CH_3$ ) vaut 3.7 ppm, soit une valeur peu différente de  $\delta C_\beta trans - \delta C_\beta cis = 3.2$  ppm dans I ( $R = C(CH_3)_3$ ).

### Préparation, description, et équilibration des composés I

Les éthers *cis* ( $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$  et  $CH(CH_3)_2$ ) sont obtenus par synthèse stéréospécifique selon Baldwin et Walker<sup>34</sup> qui ont également décrit leur spectre RMN<sup>1</sup>H. En employant le diméthylsulfoxyde comme solvant, la synthèse du dérivé pour  $R = C(CH_3)_3$  est également réalisable. Par chromatographie sur alumine basique (élution au pentane), l'éther est séparé d'un composé réactionnel secondaire non identifié. Dist. 127–128°C/43 mmHg (Rdt 20%).

RMN<sup>1</sup>H:  $C_6H_5$  6.9–7.7(m);  $=C_aH-O$  6.28 (d,  $J = 7$ );  $C_\beta H$  5.15 (d,  $J = 7$ );  $C(CH_3)_3$  1.32(s).

### RMN<sup>13</sup>C (CCl<sub>4</sub>) des éthers I *cis*.

$R = CH_3$ :  $C_a$  147.1; C benz. quat. 135.6; C *para* 125.3; C *ortho*, *méta* 127.75–128.25.

$R = C_2H_5$ :  $C_a$  145.75; C benz. quat. 135.9; C *para* 125.3; C *ortho*, *méta* 125.75–128.2.

$R = CH(CH_3)_2$ :  $C_a$  144.5; C benz. quat. 136.0; C *para* 125.2; C *ortho*, *méta* 127.7–128.0.

$R = C(CH_3)_3$ :  $C_a$  139.9; C benz. quat. 136.2; C *para* 125.05; C *ortho*, *méta* 127.7–128.1.

Les éthers *trans* sont obtenus sous forme d'un mélange *cis-trans* après isomérisation des éthers *cis* et ne sont pas séparés de ces derniers. Pour  $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$  et  $CH(CH_3)_2$ , on opère respectivement dans le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol, en présence de quantité catalytiques d'acétate mercurique.<sup>13,35</sup> Pour  $R = C(CH_3)_3$ , on opère dans CCl<sub>4</sub>, avec l'iode comme catalyseur.<sup>36</sup> La comparaison des spectres RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de chaque mélange avec les spectres correspondants des éthers *cis* permet l'attribution des signaux de résonance des isomères *trans*.

### RMN<sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) des éthers I *trans*.

$R = CH_3$ :  $C_6H_5$  7.15 (s, large);  $C_aH$  6.98 (d,  $J = 13$ );  $C_\beta H$  5.70 (d,  $J = 13$ ) OCH<sub>3</sub> 3.62 (s).

$R = C_2H_5$ :  $C_6H_5$  7.13 (s, large);  $C_aH$  6.90 (d,  $J = 13$ );  $C_\beta H$  5.72 (d,  $J = 13$ ) OCH<sub>3</sub> 3.81 (quad,  $J = 7$ ); OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1.29 (t,  $J = 7$ ).

$R = CH(CH_3)_2$ :  $C_6H_5$  7.05 (s, large);  $C_aH$  6.70 (d,  $J = 13$ );  $C_\beta H$  5.75 (d,  $J = 13$ ); OCH 3.90 (sept,  $J = 6$ ); OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1.22 (d,  $J = 6$ ).

$R = C(CH_3)_3$ :  $C_6H_5$  7.10 (s, large);  $C_aH$  6.9 (d,  $J = 12.5$ );  $C_\beta H$  5.88 (d,  $J = 12.5$ ); OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1.27 (s).

### RMN<sup>13</sup>C (CCl<sub>4</sub>) des éthers I *trans*.

$R = CH_3$ :  $C_a$  148.5; C benz. quat. 136.1; C *para* 125.3; C *ortho*, *méta* 125.0–128.3.

$R = C_2H_5$ :  $C_a$  147.5; C benz. quat. 136.4; C *para* 125.3; C *ortho*, *méta* 124.8–128.2.

$R = CH(CH_3)_2$ :  $C_a$  146.3; C benz. quat. 136.5; C *para* 125.2; C *ortho*, *méta* 124.8–128.1.

$R = C(CH_3)_3$ :  $C_a$  141.6; C benz. quat. 136.7; C *para* 125.1, C *ortho*, *méta* 124.8–128.1.

**Équilibration.** Les éthers *cis* en solution dans CCl<sub>4</sub>, dans le tube de RMN<sup>1</sup>H, sont isomérisés par quelques mmg d'acétate mercurique ou d'iode selon la nature de R. Les signaux de l'isomère *trans* apparaissent rapidement et l'intensité des pics n'évolue plus au bout de quelques minutes. Le dosage est effectué sur la courbe d'intégration des H vinyliques.

### Préparation, description, et équilibration des composés II

Les éthers II ( $R = CH_3$  et  $C_2H_5$ ) sont synthétisés par pyrolyse acide de l'acétal selon la méthode décrite par House et Kramer.<sup>37</sup> Pour  $R = CH_3$ : dist. 92–102°C/20 mmHg (Rdt 77%). Pour  $R = C_2H_5$ : dist. 109–111°C/19 mm Hg (Rdt 66%). La chromatographie sur alumine basique (élution au pentane) permet une séparation partielle des composants du mélange de pyrolyse. On recueille deux fractions respectivement enrichies (par rapport aux proportions de l'équilibre) en isomères *E* (élué en premier) et *Z*.

### RMN<sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) des éthers II

$R = CH_3$ : Isomère *E*:  $C_6H_5$  7.18 (s, large); H vinyl. 6.29 (quad,  $J = 1.5$ ) OCH<sub>3</sub> 3.65 (s); CH<sub>3</sub> vinyl. 1.95 (d,  $J = 1.5$ ).

Isomère *Z*:  $C_6H_5$  7.0–7.65(m); H vinyl. 6.03 (quad,  $J \approx 1.5$ ); OCH<sub>3</sub> 3.61 (s); CH<sub>3</sub> vinyl. 1.88 (d,  $J = 1.5$ ).

$R = C_2H_5$ : Isomère *E*:  $C_6H_5$  7.16 (s, large); H vinyl. 6.34 (quad,  $J = 1.5$ ) OCH<sub>2</sub>- 3.80 (quad,  $J = 7$ ); OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1.25 (t,  $J = 7$ ).

Isomère *Z*:  $C_6H_5$  6.95–7.65(m); H vinyl. 6.03 (quad,  $J = 1.5$ ) OCH<sub>2</sub>- 3.77 (quad,  $J = 7$ ); OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 1.25 (t,  $J = 7$ ).

L'attribution des structures *E* et *Z* aux isomères est effectuée d'après la règle d'additivité des incréments, proposée par Matter, Pascual et al.<sup>38</sup> qui prévoit que le H vinylique résonne à champ plus faible dans *E* que dans *Z*. La RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) d'un mélange provenant de la pyrolyse confirme cette attribution pour  $R = CH_3$ :

Isomère *E*:  $C_a$  145.2;  $C_\beta$  114.3; OCH<sub>3</sub> 59.7; CH<sub>3</sub> vinyl. 12.5 C benz. quat. 140.6.

Isomère *Z*:  $C_a$  144.7;  $C_\beta$  110.6; OCH<sub>3</sub> 59.7; CH vinyl. 18.2 C benz. quat. 140.6.

(la complexité des signaux des carbones benzéniques entre 125 et 128.3 ppm ne permet pas leur attribution). CH<sub>3</sub> vinylique résonne à champ plus fort dans *E* que dans *Z*, en accord avec l'effet de blindage consécutif à la compression stérique de l'oxygène et du CH<sub>3</sub> vinylique en position vicinale dans *E*.<sup>34,39</sup>

A chacune des fractions ci-dessus, en solution dans CCl<sub>4</sub>, dans un tube RMN <sup>1</sup>H, on ajoute quelques mmg d'acide paratoluènesulfonique. Au bout de quelques minutes l'équilibre entre les isomères est atteint et le dosage s'effectue sur la courbe d'intégration de leur proton vinylique.

Les acétates II ( $R = OCOCH_3$ ) sont préparés de la façon suivante: une solution renfermant 6.0 g (0.045 mole) d'aldéhyde hydratropique, 10 g (0.10 mole) d'acétate d'isopropényle et 40 mmg d'acide paratoluènesulfonique est chauffée quinze heures à reflux sous azote. Après refroidissement et neutralisation par NaOH 10%, la phase organique est extraite au pentane, séchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> et concentrée. 3 g (0.017 mole) d'un mélange d' $\alpha$  méthyl- $\beta$  acétoxy-styrènes distillent à 84–89°C/0.20 mm Hg (Rdt: 38%).

### RMN<sup>1</sup>H du mélange (CCl<sub>4</sub>)

Isomère *E* (le plus abondant): H vinyl. 7.5 (quad,  $J = 1.5$ ), CH<sub>3</sub> vinyl. 2.02 (d,  $J = 1.5$ ), OCOCH<sub>3</sub> 2.07 (s).

Isomère *Z*: H vinyl. sous le massif des H benz., CH<sub>3</sub> vinyl. 1.93 (d,  $J = 1.5$ ), OCOCH<sub>3</sub> 1.96 (s)

$C_6H_5$  de *E* et *Z* 7.1–7.4 (m)

### RMN<sup>13</sup>C du mélange (CDCl<sub>3</sub>).

Isomère *E*:  $C_a$  139.3;  $C_\beta$  121.4; C = O 167.7; CH<sub>3</sub> (acétyle) 20.4; CH<sub>3</sub> vinyl. 13.4

Isomère *Z*:  $C_a$  137.75;  $C_\beta$  119.4; C = O 167.7; CH<sub>3</sub> (acétyle) 20.4; CH<sub>3</sub> vinyl. 18.2.

(La complexité des signaux des carbones benzéniques entre 126 et 133 ppm ne permet pas leur attribution).

En CPG (polypropylène glycol, 140°C), *Z* est élué en premier et le rapport *E/Z* est égal à 2.

### Choix de T pour le calcul de $\Delta G = -RT \ln K$

La température de la sonde en RMN<sup>1</sup>H (env. 25°C) détermine le choix de T pour le calcul du  $\Delta G$  entre les isomères des éthers I et II. La température d'ébullition de l'acétate d'isopropényle étant très proche du 100°C, nous avons pris  $T = 373$  pour le calcul du  $\Delta G$  entre les acétates isomères II. En l'absence de détails opératoires, nous avons également choisi cette valeur pour le calcul du  $\Delta G$  entre les isomères du  $\beta$  acétoxy-styrène obtenus par Jablonski et Snyder<sup>28</sup> à partir de phénylacétaldéhyde et d'acétate d'isopropényle en présence d'acide paratoluènesulfonique.

**Remerciements**—Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Madame Elphimoff-Felkin, que je remercie pour ses encouragements. Je remercie Monsieur le Professeur Gaudemer, qui a bien voulu prendre en charge la réalisation matérielle de la publication. Je remercie également Messieurs Bérenger et Septe pour avoir effectué les spectres de RMN <sup>13</sup>C.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1a</sup>W. O. Haag et H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 387 (1960); <sup>b</sup>A. Schriesheim et C. A. Rowe, *Tetrahedron Letters* 405 (1962).
- <sup>2a</sup>T. J. Prosser, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1701 (1961); <sup>b</sup>C. C. Price et W. H. Snyder, *Ibid.* **83**, 1773 (1961); <sup>c</sup>C. D. Broadus, *Ibid.* **87**, 3706 (1965).
- <sup>3</sup>S. Bank, A. Schriesheim et C. A. Rowe, *Ibid.* **87**, 3244 (1965).
- <sup>4</sup>I. Elphimoff-Felkin et J. Huet, *C.R. Acad. Sci. Paris* **268c**, 2210 (1969).
- <sup>5a</sup>K. S. Pitzer et J. L. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1493 (1954); <sup>b</sup>H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **93**, 1697 (1960)—H. G. Viehe et E. Franchimont, *Ibid.* **96**, 3153 (1963); <sup>c</sup>F. Turecek et M. Prochazka, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **39**, 2073 (1974); <sup>d</sup>travaux cités dans les Réf. 11 et 14.
- <sup>6</sup>Nguyen Trong Anh, *L'Actualité Chimique* **1**, 9 (1974).
- <sup>7</sup>R. H. Hoffmann et R. A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 943 (1966).
- <sup>8</sup>H. Kloosterziel et J. A. A. Van Drunen, *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas*: <sup>a</sup>**87**, 32, (1970); <sup>b</sup>**87**, 37 (1970).
- <sup>9</sup>D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*. Academic Press, New York (1965).
- <sup>10</sup>J. Huet, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1975), résultats à paraître.
- <sup>11</sup>N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3087 (1973).
- <sup>12</sup>F. Bernadi, N. D. Epiotis, R. L. Yates et H. B. Schlegel, *Ibid.* **98**, 2385 (1976).
- <sup>13</sup>T. Okuyama, T. Fueno et J. Furukawa, *Tetrahedron* **25**, 5409 (1969).
- <sup>14</sup>N. D. Epiotis, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist et S. Sarkanen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7558 (1973).
- <sup>15</sup>P. Kollman, *Ibid.* **96**, 4363 (1974).
- <sup>16</sup>M. M. Kreevoy et E. A. Mason, *Ibid.* **79**, 4851 (1957).
- <sup>17</sup>J. S. Binkley et J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 197 (1977).
- <sup>18</sup>R. A. Taft, Jr., *Steric Effects in Organic Chemistry* (Ed. par S. Malvin), p. 601 Newman, London (1956).
- <sup>19a</sup>N. L. Owen et N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 634, (1964); <sup>b</sup>P. Cahill, L. P. Gold et N. L. Owen, *J. Chem. Phys.* **48**, 1620, (1968); <sup>c</sup>M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, G. L. D. Ritchie et J. D. Saxby, *Aust. J. Chem.* **22**, 1539, (1969); <sup>d</sup>N. L. Owen et H. M. Seip, *Chem. Phys. Letters* **5**, 162, (1970); <sup>e</sup>T. Schaefer et W. J. E. Parr, *Can. J. Chem.* **55**, 2835, (1977).
- <sup>20</sup>A. R. Katritzky, R. F. Pinzelli et R. D. Topsom, *Tetrahedron* **28**, 3441 (1972).
- <sup>21</sup>H. Friege et M. Klessinger, *J. Chem. Res. (S)* 208 (1977).
- <sup>22</sup>K. Hatada, K. Nagata et H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 3195 (1970).
- <sup>23</sup>B. V. Cheney et D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5319 (1967).
- <sup>24</sup>J. B. Stothers, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Academic Press, New York (1972).
- <sup>25</sup>J. Huet, O. Fabre, D. Zimmerman et J. Reisse, à paraître.
- <sup>26</sup>E. Taskinen et P. Ylivaio, *Acta Chem. Scand. B* **29**, 1 (1975).
- <sup>27</sup>J. W. Crump, *J. Org. Chem.* **28**, 953 (1963).
- <sup>28</sup>R. I. Jablonski et E. I. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4445 (1969).
- <sup>29</sup>W. R. Fearheller et J. E. Katon, Jr., *J. Mol. Struct.* **1**, 239 (1967).
- <sup>30</sup>A. C. Rojas et J. Crandall, *J. Org. Chem.* **40**, 2225 (1975).
- <sup>31</sup>M. J. Aroney, E. A. W. Bruce, I. G. John, L. Radom et G. L. D. Ritchie, *Aust. J. Chem.* **29**, 581 (1976); et réf. citées.
- <sup>32</sup>N. L. Owen et N. Sheppard, *Spectrochim. Acta* **22**, 1101 (1966).
- <sup>33</sup>H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 619 (1960).
- <sup>34</sup>J. E. Baldwin et L. E. Walker, *J. Org. Chem.* **31**, 3985 (1966).
- <sup>35</sup>W. H. Watanabe et L. E. Conlon, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2828 (1957).
- <sup>36a</sup>R. E. Wood et D. P. Stevenson, *Ibid.* **63**, 1650 (1941); <sup>b</sup>S. J. Rhoads, J. K. Chattopadhyay et E. E. Waali, *J. Org. Chem.* **35**, 3352 (1970).
- <sup>37</sup>H. O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.* **28**, 3362 (1963).
- <sup>38</sup>N. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon et S. Sternhell, *Tetrahedron* **25**, 691 (1969).
- <sup>39a</sup>G. W. Buchanan et J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **47**, 3605 (1969); <sup>b</sup>J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroschwitz et H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1338 (1970).