

RMN ^{13}C D' α ALCOXY-INDENES ET D' α ALCOXY-STYRENES

TOPOLOGIE ELECTRONIQUE DU SYSTEME Π ET UNE REFLEXION SUR LA RELATION ENTRE DEPLACEMENT CHIMIQUE ET REACTIVITE DANS LES ETHERS D'ENOL

JACK HUET†

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Gif-sur-Yvette (Essonne), France

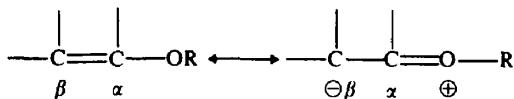
(Received in France 15 January 1980)

Abstract— ^{13}C NMR chemical shifts of ethylenic carbon atom C_β of α -alkoxy-indenes and α -alkoxy-styrenes are affected by the conformation of the OR group with respect to the double bond and hence the efficiency of p- Π conjugation but, contrary to previous results, δC_α is not affected. The phenyl group exerts a diamagnetic Π -effect on C_α and C_β which is a function of its dihedral angle with the double bond. Although δC_β is especially sensitive to the Π -electron density, the chemical shifts of the ethylenic carbons are best understood by considering the total charge density. The σ and Π contributions to the total charge density are discussed using the preferred conformation of the molecules. This approach strongly suggests that the correlation between the gradual shift of δC_α to low frequency and the gradual shift of δC_β to high frequency (relative to TMS) as R changes from $\text{R}=\text{CH}_3$ to $\text{R}=\text{tC}_4\text{H}_9$, in certain series of enol-ethers is not due to p Π conjugation variations. This method of interpreting ^{13}C NMR shifts, as opposed to previous methods, is compatible with explanations of other physico-chemical properties of alkyl vinyl ethers. Although it is sometimes possible to correlate the gradual shifts of δC_β with ($\sigma + \Pi$) electron density variations in a homogeneous series, it seems impossible to predict the relation. In all cases, there is no evident correlation between gradual shifts of δC_α (or δC_β) and the reactivity of enol ethers because one cannot consider the role of the out-of-plane conformation of the alkoxy group (which increases from $\text{R}=\text{CH}_3$ to $\text{R}=\text{tC}_4\text{H}_9$); however, the out of plane conformation does not have an identical effect on δC_β and the reactivity.

En RMN ^{13}C , le fait que les glissements chimiques (δC) soient surtout tributaires de la densité électronique autour des sites magnétiques, qui trouve son expression dans le terme paramagnétique de la constante d'écran, a largement contribué à la détermination de la répartition électronique dans les systèmes conjugués.^{1a}

De nombreuses méthodes de calcul de la densité de charge totale (électrons $\sigma + \Pi$)² ou de la densité de charge Π ³ sont connues. Des corrélations linéaires sont fréquemment observées entre les δC et les densités de charge calculées, soit avec la densité totale comme dans les hétérocycles aromatiques,^{2a} soit avec la densité Π comme dans les amino-2 indènes.⁴

Dans les structures renfermant un hétéroatome susceptible de se conjuguer avec une double liaison adjacente, le glissement chimique du carbone situé en β (δC_β) témoigne de la délocalisation électronique par



effet mésomère.⁵ Ainsi, dans les éthers d'enol, δC_β permet d'évaluer le degré de résonance entre les électrons p de l'oxygène et les électrons Π éthyéniques et reflète, selon les auteurs, la densité d'électron Π ^{6,8} ou la densité de charge totale.⁷ Plus la résonance se développe efficacement, plus δC_β est important vers les basses fréquences, relativement au tétraméthylsilane (TMS). Des comparaisons éther-oléfine, exprimées par la relation $\Delta \delta C_\beta = \delta C_\beta(\text{OR}) - \delta C_\beta(\text{H})$ permettent ainsi d'évaluer le poids des conformations planes, s-cis ou s-trans par rapport au poids de la conformation gauche, moins apte à la résonance (Fig. 1). L'expression "conformère gauche" englobe une

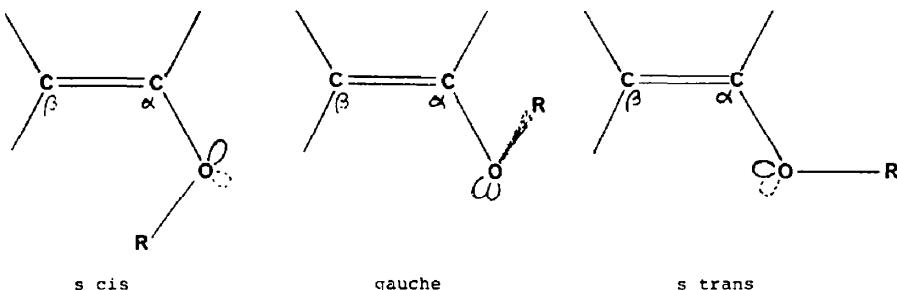


Fig. 1. Conformations du groupe OR dans un éther d'enol.

†Toute correspondance doit être adressée à M. Jack Huet.
Laboratoire de Chimie de Coordination Bioorganique,
Centre d'Orsay de l'Université Paris-Sud, 91405 Orsay,
France.

infinité de conformères qui se différencient par l'angle variable que peut adopter l'enchaînement $=\text{C}-\text{O}-\text{R}$ hors du plan de la double liaison.

Le sens et l'importance des variations des δC dans une série homogène de composés pour un type de structure donnée (par exemple: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OR}$ avec $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , iC_3H_7 , tC_4H_9) traduisent la modification conformationnelle de ces dérivés en fonction de la taille et des effets électroniques inhérents à chaque groupe R, lorsque les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions de solvant, de concentration et de température. Ils permettent aussi d'identifier les carbones les plus affectés par le changement conformationnel. Pour les alkyl-vinyl-éthers, dont l'étude par RMN ^{13}C a suscité de nombreux travaux,⁵⁻¹¹ l'évolution de δC_β vers les hautes fréquences et l'évolution de δC_2 vers les basses fréquences suivant la séquence $\text{R}=\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{iC}_3\text{H}_7 < \text{tC}_4\text{H}_9$, ont été comprises en tant que corollaire^{6,7} de la diminution progressive de la conformation *s-cis* (et donc de la conjugaison $\text{p}\Pi$) au profit de la conformation *gauche* par suite de la tension stérique qui croît dans la conformation *s-cis* en fonction de la taille du groupe R. Aussi les auteurs ont-ils conclu que l'étape lente de l'hydrolyse des alkyl-vinyl-éthers, catalysée par les hydracides, ne pouvait pas être le transfert d'un proton sur le carbone éthylénique terminal puisque la vitesse de la réaction obéit à la séquence^{6,12} $\text{R} = \text{tC}_4\text{H}_9 > \text{iC}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$.

Une démarche analogue, basée sur la RMN ^1H des alkyl-vinyl-éthers aboutit à la même conclusion.¹² La vitesse de polymérisation cationique de ces composés,^{6,8,9,12} selon la même séquence, ainsi que des corrélations $\text{C}_\alpha-\text{e}$, $\text{C}_\beta-\text{e}$,¹³ d'après le schéma Q-e¹⁴, sont également interprétées sur la base de la densité d'électron Π diminuant sur C_β et, corrélativement, augmentant sur C_2 lorsque R passe successivement de CH_3 à C_2H_5 , iC_3H_7 et tC_4H_9 .^{6,13} En conséquence, l'hypothèse selon laquelle la densité Π sur C_α pouvait jouer un rôle important aussi bien dans le processus d'hydrolyse acide que dans la polymérisation cationique des alkyl-vinyl-éthers avait été avancée.^{6,8} Or, contrairement aux conclusions des auteurs,^{6,12} il paraît bien établi que l'étape lente de l'hydrolyse acide des éthers d'énonl consiste précisément dans la fixation

d'un proton sur C_β conduisant à un ion oxycarbonium intermédiaire.¹⁵ Cette interprétation des δC_β des alkyl-vinyl-éthers n'est pas, non plus, compatible avec les potentiels d'ionisation et les densités de charge Π calculées pour ces composés.^{9,16a} Par ailleurs, l'interprétation selon laquelle l'évolution de δC_α vers les basses fréquences résulterait d'une augmentation de la tension stérique entre C_α et les groupes R successifs (de CH_3 à tC_4H_9)¹⁷ ne nous semble pas fondée si l'on prend en considération les effets de voisinage entre atomes, responsables des δC vers les basses ou les hautes fréquences, qui seront discutés dans cet article. Les explications, souvent contradictoires, qui sont avancées pour justifier les glissements chimiques des carbones éthyléniques C_α et C_β (δC éthyl) des éthers dénol proviennent de la difficulté à séparer les effets dia ou paramagnétique qui se manifestent soit par l'intermédiaire des liaisons, soit par interactions non liées (à travers l'espace). A notre connaissance, pour toutes les séries homogènes ayant fait l'objet d'une étude systématique en RMN ^{13}C , le groupe alcoxy peut adopter la conformation *gauche* ou *s-trans* devant l'impossibilité^{17,18} ou la diminution progressive^{6,7,17,18} de la conformation *s-cis*.

Dans le but d'obtenir des informations complémentaires quant à la façon dont les δC (éthyl) et par conséquent la distribution électronique du système Π sont affectés par la conjugaison $\text{p}\Pi$ dans les éthers d'énonl, nous avons entrepris l'étude, par RMN ^{13}C , d'une série d' α -alcoxy-indènes 1, de structure rigide, et d'une série α -alcoxy-styrènes 2 pour lesquels le groupe phényle, tout comme l'alcoxy peut présenter une conformation variable hors du plan de la liaison éthylénique (Fig. 2).

Ces composés, qui offrent la particularité, pour le groupe OR, de ne pas pouvoir adopter la conformation *s-trans* nous semblent constituer une base adéquate pour discuter de la relation entre les δC (éthyl) et la réactivité des éthers vinyliques. En outre, pour étayer et faciliter la discussion et dans un souci d'harmoniser, au niveau de l'interprétation, les données fournies par la RMN et les données évoquées ci-dessus, nous rapportons les δC les plus intéressants de composés (éthers et oléfines) de même squelette carboné et les δC (éthyl) d'éthers d'énonl connus de la littérature.

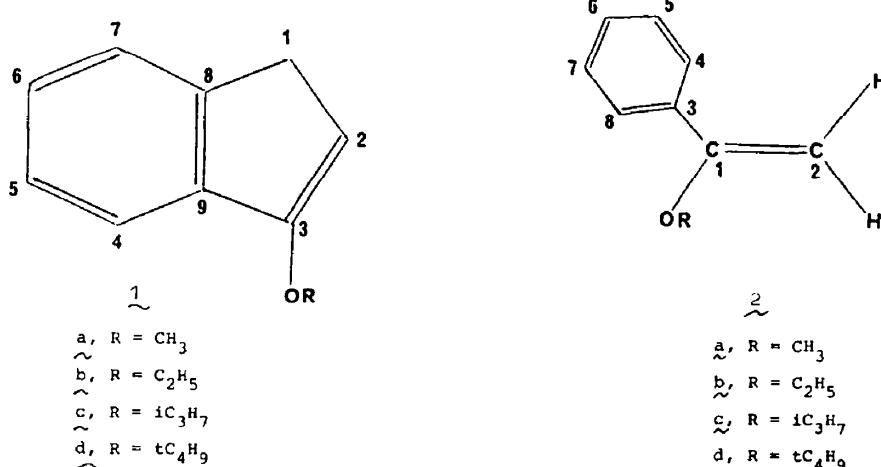


Fig. 2. Ethers d'énonl faisant l'objet de ce travail.

Tableau 1. Déplacements chimiques* (en ppm relativement au TMS) des dérivés suivants:

Composé	C-1	C-2 (C _p)	C-3 (C _p)	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	O _C (alcoxy)	O _C (alcoxy)
indène											
	38,6 (39,0)	133,1 (133,8)	132,2 (132,1)	120,7 (120,9)	126,0 (126,1)	124,4 (124,5)	123,3 (123,6)	143,05 (143,5)	144,45 (144,7)		
1a (R=CH ₃)	33,7	96,6	159,3	118,2	125,8	125,2	123,45	139,7	55,95		
1b (R=C ₂ H ₅)	33,8	96,85	158,2	118,2	125,7	125,1	123,4	142,5			
1c (R=iC ₃ H ₇)	33,9	96,9	156,7	118,3	125,7	125,1	123,3	142,4			
1d (R=iC ₄ H ₉)	34,5	102,3	153,5	118,5	125,7	124,9	123,1	142,3	140,4	70,7	21,6
3a (R=CH ₃)	41,45	50,5	91,45					141,5	142,2	77,1	28,0
3b (R=C ₂ H ₅)	41,4	51,1	90,0							57,1	
3c (R=iC ₃ H ₇)	41,05	52,15	87,65							65,15	
3d (R=iC ₄ H ₉)	41,4	53,65	83,4							71,2	
										74,05	
											22,4 et 33,1 28,9

*Mesurés sur des solutions mоляires dans CCl₄; les chiffres entre parenthèses se rapportent aux valeurs de la littérature^{1,9} mesurées dans CDCl₃. Les valeurs manquantes (pour 3) ne sont pas attribuées avec certitude et figurent dans la partie expérimentale.

Tableau 2. Déplacements chimiques* (en ppm relativement au TMS) des dérivés suivants

Composés							
	C-1 (C _a)	C-2 (C _p)	C-3	C-4 C-8	C-5 C-7	C-6	OCC (alcoxy)
Styrene	136,95	113,4	137,4	126,0	128,2	127,5	54,6
2a (R=CH ₃)	160,8	81,2	136,3	125,2	127,7	128,0	14,45
2b (R=C ₂ H ₅)	159,85	81,6	136,5	125,25	127,7	128,0	62,65
2c (R=iC ₃ H ₇)	158,3	82,6	137,1	125,25	127,7	127,9	68,55
2d (R=tC ₄ H ₉)	156,8	92,4	139,1	125,6	127,6	127,6	21,65
4a (R=CH ₃)	83,5	35,45	139,3		128,2	127,3	28,6
4b (R=C ₂ H ₅)	81,8	35,75	139,9		128,05	64,6	15,1
4c (R=iC ₃ H ₇)	79,4	36,3	140,8		127,9	69,9	21,2 et 23,1
4d (R=tC ₄ H ₉)	74,6	37,3	143,15		127,5	74,4	28,5

*Mesures sur des solutions molaires dans CCl₄; les valeurs pour le styrène et 2a sont tirées des références 11 et 23. Les valeurs manquantes (pour 4) figurent dans la partie expérimentale.

Tableau 3. δC(éthyl) de quelques éthers d'énol de la littérature

Composés	R	CH ₃	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	tC ₄ H ₉	Solvant	Ref
		a	b	c	d		
H ₂ C=CH OR	C _a	153,3	152,1	150,5	146,2	liquide	7
5	C _p	85,1	85,7	87,5	90,55	pur	
cis CH ₃ -CH=CH-OR	C _a	146,9	145,4	144,25	139,25	CDCl ₃	17
6	C _p	100,95	100,95	101,1	102,4		
trans CH ₃ -CH=CH-OR	C _a	147,75	146,5	145,2	140,6	CDCl ₃	17
7	C _p	97,4	98,5	100,55	103,3		
cis C ₆ H ₅ -CH=CH-OR	C _a	147,1	145,75	144,5	139,9	CCl ₄	18
8	C _p	106,25	106,1	105,95	106,4	(1M)	
trans C ₆ H ₅ -CH=CH-OR	C _a	148,5	147,5	146,3	141,6	CCl ₄	18
9	C _p	104,8	105,6	107,3	109,6	(1M)	

ATTRIBUTION DES SIGNALS DE RESONANCE

α -Alcoxy-indènes 1

La comparaison des spectres obtenus par les techniques de découplage à large bande (BBD) et d'"off-resonance" ainsi que les intensités relatives des signaux permettent d'effectuer un premier tri entre les carbones secondaire C-1, tertiaires C-2, C-4, C-5, C-6 et C-7 et quaternaires C-3, C-8 et C-9. L'attribution des signaux à C-5, C-6 et C-7 implique une comparaison des spectres des éthers 1 et du spectre de l'indène (CCl_4). L'attribution des signaux de l'indène en solution dans CCl_4 résulte elle-même d'une comparaison avec le spectre de ce composé enregistré dans CDCl_3 .¹⁹ (Tableau 1). Le blindage de 2,3-2,5 ppm de C-4, relativement à la résonance du C-4 de l'indène, également observé dans l' α méthyl-indène,¹⁹ se justifie par la compression stérique de ce carbone avec l'oxygène situé en position γ gauche.²⁰ L'attribution du signal à fréquence la plus haute à C-3 et du signal à 96-102 ppm à C-2 repose sur le fait que la substitution d'un hydrogène vinylique par un alcoxy entraîne un déblindage de C α (C-3) de l'ordre de 30 ppm et un blindage de C β (C-2) de 30-40 ppm dans les éthers d'érol.²¹ L'examen de l'intensité relative des signaux permet d'identifier C-8 et C-9: en raison de l'efficacité de la relaxation dipôle-dipôle,²² C-8 qui est environné de trois hydrogènes en position β se relaxe plus vite que C-9, environné d'un seul hydrogène en β . Le signal de C-8 est systématiquement plus intense que celui de C-9. Le Tableau 1 renferme également les valeurs de δC -2 et δC -3 d'une série d' α alcoxy- β bromo-indanes 3 de configuration *trans*. L'attribution des signaux à C-2 et C-3 s'effectue à partir des résonances correspondantes de l'indane^{1b} et des incrémentations associées aux groupes alcoxy^{1c} et brome.^{1d}

α -Alcoxy-styrènes 2

L'attribution des signaux de 2a a été décrite dans un travail précédent.²³ Celle de 2b, 2c et 2d résulte d'une comparaison des spectres de ces composés avec celui de 2a (Tableau 2). Le Tableau 2 renferme également les δC -1 et δC -2 d'une série de phénol-1 alcoxy-1 bromo-2 éthanes 4; C-1 et C-2 étant facilement identifiés par "off-resonance" et par la méthode d'additivité des incrémentations invoquée au paragraphe précédent.

Aussi bien en ce qui concerne les éthers 1 que les éthers 2 et les éthers bromés 3 et 4, les signaux des sites carbonés des différents groupes R sont identifiés par BBD et "off-resonance". Les attributions sont par ailleurs facilitées car le domaine de résonance de ces carbones se trouve à fréquences nettement plus basses que celui des carbones sp².

DISCUSSION

Nous nous proposons, au-delà de la discussion des δC d' α alcoxy-indènes 1 et d' α alcoxy-styrènes 2 et de l'étude comparée de leurs δC (éthyl) une mise au point des données de la littérature groupées dans le Tableau 3. Cet essai de rationalisation doit nous permettre, en particulier, de trouver une interprétation des δC (éthyl) des alkyl-vinyl-éthers V (Tableau 3) compatible avec leurs différentes propriétés physico-chimiques énoncées dans l'introduction générale. Il est complété par des considérations générales sur la question,

abordée par certains auteurs^{6,8} du lien éventuel entre δC (éthyl) et réactivité dans les éthers d'érol, qui permettrait de prévoir une séquence de réactivité en fonction d'une séquence de δC (éthyl), et se trouve associé à l'interprétation des δC (éthyl) des α alcoxy-indènes 1.

Reppelons la nécessité de la mise au point: dans les alkyl-vinyl-éthers 5 (Tableau 3), l'évolution de δC_β vers les hautes fréquences et l'évolution corrélative de δC_α vers les basses fréquences ont été comprises en tant que densité Π diminuant sur C β et, par voie de conséquence, augmentant sur C α , lorsque R passe progressivement de CH₃ à tC₄H₉.^{6,7} Cette théorie, par ailleurs en contradiction avec les séquences de réactivités chimiques de ces composés (cf. introduction générale), nous semble erronée. En effet, l'examen des Tableaux 1 et 2 montre que la progression en fonction de la taille du groupe R, de δC_α vers les basses fréquences n'est pas proportionnelle à la progression de δC_β vers les hautes fréquences dans les éthers d'érol 1 et 2, en accord avec ce qui a déjà été observé pour les éthers des séries 6 et 8, de conformation préférentielle *s-trans*.^{17,18} (Tableau 3). Ces constatations confirment que la corrélation entre la diminution de δC_α et l'augmentation de δC_β (de CH₃ à tC₄H₉) n'est pas générale et semble indépendante de la modulation de la conjugaison p Π dans les éthers de séries 5, 7 et 9 qui peuvent se trouver dans l'une ou (et) l'autre des deux conformations planes^{17,18} (Tableau 3).

L'existence d'une conformation plane unique (*s-cis*) pour les composés 1 aide, dans la discussion qui suit, à mieux cerner les phénomènes responsables de la grandeur des δC (éthyl).

Glissements chimiques des α -alcoxy-indènes 1 et considérations sur le lien δC (éthyl) réactivité dans les éthers d'érol

Nous discutons principalement des δC (éthyl) des éthers vinyliques 1 et de ceux du Tableau 3 et ce, en termes de variations de charges σ et Π en fonction de la nature et de la conformation privilégiée de l'alcoxy. Pour la clarté de l'exposé, dans chaque série, le cas du dérivé avec R=tC₄H₉ est discuté séparément des trois autres.

δC_β des α alcoxy-indènes 1 et interprétation nouvelle des δC_β des éthers du Tableau 3. On peut envisager que la substitution d'un hydrogène vinylique par un groupe OR se traduise sur C β par les incidences suivantes. Modification de charge Π (quels qu'en soient, par ailleurs, les phénomènes responsables:^{16c} conjugaison p Π , effet inductif (polarisation), effet de champ électrique, bien que le premier soit probablement le plus efficient). Modification de charge σ , par l'intermédiaire des liaisons simples (effet inductif, σ_1 , dans la terminologie de Topsom^{16c}) ou à travers l'espace (effet γ gauche).^{1e}

Le fait que δC_β ne varie pratiquement pas dans les éthers 1a, 1b et 1c (Tableau 1) suggère que la densité de charge totale sur C β ($\delta^{\sigma+\Pi}$) reste elle-même constante pour ces trois dérivés. La façon dont la densité β^Π varie renseigne sur la façon dont varie la densité β^Π dans les éthers 1a, 1b et 1c.

Dans les composés saturés, le remplacement d'un hydrogène par un hydroxyle ou un méthyle provoque sensiblement le même δC_β vers les hautes fréquences, bien que ces deux groupes aient des électronégativités très différentes.^{1d} De même, dans les halogénoalkanes,

les effets β du chlore et du bromé sont identiques.^{1d} Ces considérations amènent à penser que les mécanismes de polarisation à travers les liaisons simples ne se trouvent pas à l'origine de l'effet β , au demeurant mal connus en RMN^{13C}^{1f} et que, par conséquent, la variation de densité β^{II} , suscitée par le remplacement de CH_3 par d'autres groupes R, semble totalement négligeable du point de vue de l'effet inductif σ_1 .^{1e} D'après notre analyse, seule doit être prise en considération la variation de densité σ imputable à des interactions non liées. Dans un contexte différent, nous avons mis en évidence l'importance de l'effet γ gauche sur les δC_{β} des éthers de la série 9.¹⁸ En l'absence de conformère *s-trans* inhérente à l'encombrement stérique avec le cycle aromatique, les éthers 1a, 1b et 1c existent dans la conformation *s-cis*, qui développe efficacement l'interaction de résonance $\rho\Pi$ responsable primaire de la valeur élevée de $\Delta\delta C_{\beta} = \delta C_{\beta}(\text{OR}) - \delta C_{\beta}(\text{H})$, plus de 36 ppm (Tableau 1), et pour laquelle une liaison C-H du groupe R, au moins, éclipse la double liaison. La polarisation de la liaison $C_{\beta}-\text{H}$, stériquement induite par la liaison OC-H entraîne une augmentation de densité σ sur C_{β} ainsi que sur le premier carbone de l'alkyle. La contribution de cet effet γ gauche peut être calculée, en principe, par la relation de Grant et Cheney²⁴ (Fig. 3).

Le nombre de vecteurs C-H, susceptibles de polariser la liaison $C_{\beta}-\text{H}$ intervient également dans la grandeur de l'effet γ gauche,^{1e} plus important dans les éthers 1a et 1b que dans 1c. On ne peut pas en toute rigueur, appliquer la relation de la Fig. 3 qui, dans notre cas, ne satisfait pas à la condition requise ($r \geq 1,7 \text{ \AA}$).²⁴ Cependant, la situation de vis-à-vis entre les liaisons C₂OR et C₂H étant très semblable dans les éthers vinyliques 1a, 1b et 1c et les éthers bromés 3a, 3b et 3c, l'écart de 1,6 ppm entre $\delta C_{\beta}(3c)$ et $\delta C_{\beta}(3a)$ (Tableau 1) fournit l'ordre de grandeur de l'affaiblissement de l'effet γ gauche dans la structure I lorsque R = C_3H_7 est remplacé par R = CH_3 . Si ce raisonnement est valable, dans la mesure où la densité β^{II} diminue, la densité $\beta^{(\text{II}+\text{III})}$ restant pratiquement inchangée, force est de reconnaître que la densité β^{II} augmente selon la séquence 1a < 1b < 1c. Ces conclusions sont, par ailleurs, compatibles avec la séquence des δC_{β} des éthers

8a, 8b et 8c (Tableau 3) pour lesquels des variations de densité β^{II} n'entrent pas en jeu.

Le raisonnement, qui fait appel à la densité de charge totale plutôt qu'à la seule densité de charge Π pour interpréter les δC_{β} , suppose évidemment que soit aussi valable l'hypothèse selon laquelle les autres paramètres (ordre de liaison, énergie d'excitation moyenne) intervenant dans le terme paramagnétique de la constante d'écran, demeurent constants, ce qui est généralement le cas pour un même type de structure.^{1e} Cet argument, sans qu'il soit étayé, a été avancé pour justifier la séquence des δC_{β} des alkyl-vinyl-éthers.⁹

Si l'on considère que l'évolution de δC_{β} vers les hautes fréquences dans les composés 5 et 7 résulte de l'affaiblissement de l'effet γ gauche par suite de la diminution du poids du conformère *s-cis* en faveur du conformère *s-trans* comme nous l'avons montré pour la série 9,¹⁸ il est possible que la densité β^{II} soit plus importante dans l'éther 5c que dans 5b et surtout 5a. En ce sens, la variation des δC_{β} observée dans les alkyl-vinyl-éthers 5 ne serait pas incompatible avec la séquence des réactivités de ces composés, étant entendu que les vitesses d'hydrolyse acide ou de polymérisation cationique par exemple, dépendent surtout de la densité β^{II} et non de la densité β^{I} . Cependant, la démarche inverse qui consiste à interpréter une séquence de réactivité chimique d'après l'ordre des δC_{β} s'avérerait extrêmement aléatoire. Les écarts entre les δC_{β} directement imputables à une variation de densité β^{II} sont minimes et un changement de structure suffit à en inverser l'ordre comme le montre la comparaison des δC_{β} des éthers 6 et 8 (Tableau 3). Un méthyle en β de l'alcoxyde restreint l'efficacité de la conjugaison énolique²⁵ et il est possible que le poids de conformère *gauche* relativement plus élevé dans 6 que dans 8 et augmentant encore davantage en fonction de la taille de R, se trouve à l'origine de l'évolution de δC_{β} à haute fréquence de 6a, 6b et 6c.

Dans le raisonnement précédent, nous avons supposé que le groupe OR se trouve exclusivement dans le plan de la double liaison dans les différentes séries considérées, ce qui est compatible avec les différences de stabilités relatives importantes entre la forme *gauche* d'une part et les formes *s-cis* ou *s-trans* d'autre part.²⁶ Or, il est bien évident que le rapport des conformations *gauche/s-cis* ou *gauche/s-trans*, si faible soit-il, ne peut que croître suivant la taille du groupe R. Une diminution en poids des conformations *s-cis* dans la série 1 et *s-trans* dans les séries 6 et 8 s'accompagne d'une diminution corrélative de charge β^{II} , c'est-à-dire que la séquence des δC_{β} pour les éthers 1a, 1b et 1c ou 8a, 8b et 8c, déduction faite de la contribution β^{II} pour la série 1, ne reflète qu'imparfaitement la variation *intrinsèque* de chaque β^{II} inhérente au conformère plan. Dans la série 6, la variation à haute fréquence de δC_{β} pour l'éther 6d (relativement à δC_{β} 6a, b, c), a été attribué à de faibles quantités de conformère *gauche*.¹⁷ L'argument vaut également pour le dérivé 8d. Pour l'éther 1d, la contrainte stérique, plus importante, induit une proportion plus substantielle de conformère *gauche*. La comparaison de $\Delta\delta C_{\beta}$ (1d) avec $\Delta\delta C_{\beta}$ (1a, b, c) suggère néanmoins que la conformati

re abondant dans 1d.

Dans les éthers d'érol qui ne renferment pas de conformati

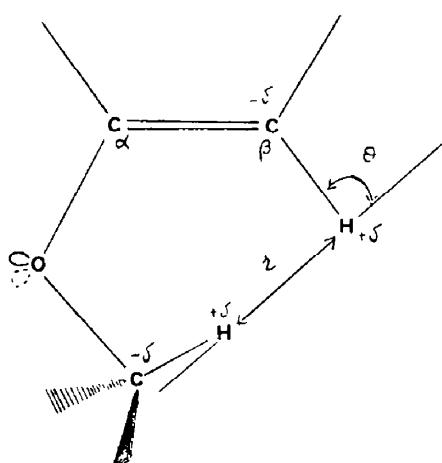


Fig. 3. Polarisation de la liaison $C_{\beta}-\text{H}$ stériquement induite par une liaison C-H du groupe OR *s-cis* et définition des paramètres θ et r de la relation de Grant et Cheney²⁴ $\delta = -1680 \cos \theta \exp(-2,671 r)$

en équilibre rapide sur l'échelle de temps de la RMN, en fonction de leurs poids et leurs δC_β intrinsèques respectifs. Par contre, la réactivité de ces mêmes composés dépend essentiellement de la réactivité de la conformation possédant la plus grande densité β^Π . Là réside probablement l'apparente anomalie entre les différentes propriétés des alkyl vinyl éthers 5 et leurs δC_β en RMN (^1H et ^{13}C). Le calcul Extended Hückel Theory (EHT) de la densité β^Π ^{9,16a} se rapporte à un conformère plan, *s-trans*,⁹ et en ce sens il est possible que la variation intrinsèque de charge Π d'un conformère effectivement plan soit liée à l'ordre croissant $\text{R} = \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{iC}_3\text{H}_7 < \text{tC}_4\text{H}_9$, bien qu'il soit difficile, voire impossible pour le dernier terme de la série, de le mettre clairement en évidence par la technique de la RMN.

δC_α des α alcoxy-indènes 1 et interprétation nouvelle des δC_α des éthers du Tableau 3. Rappelons que l'évolution de δC_α vers les basses fréquences (de CH_3 à tC_4H_9) (Tableau 3) avait reçu, pour certains éthers (et en particulier les éthers 5), les explications successives suivantes: (a) l'affaiblissement de la conjugaison $\text{p}\Pi$ en diminuant la charge Π sur C_β renforce d'autant la charge Π sur C_α ,^{6,7} et (b) l'encombrement stérique sur C_α augmente en fonction de la taille du groupe R .¹⁷ La bonne corrélation linéaire entre δC_α (1) et δC_α (3) (Fig. 4) montre que la conjugaison $\text{p}\Pi$ ne constitue pas le phénomène principal qui conditionne la grandeur de δC_α dans les éthers d'érol 1 et, par voie de conséquence et plus généralement ceux du Tableau 3.

Moins que δC_β , δC_α ne saurait constituer une mesure du degré de conjugaison énolique et à plus forte raison ne saurait fournir d'indication sur le sens de la variation de la densité Π en fonction des caractéristiques des groupes R .

Examinons l'hypothèse de la diminution de δC_α (de 1a-1d) en fonction du critère stérique.¹⁷ Dans les éthers bromés 3, de même structure, on peut

effectivement invoquer un effet γ gauche entre C_α porteur d'un hydrogène et le méthyle du groupe OR non directement lié à l'oxygène. Mais la variation de δC_α dans les éthers 1 pour lesquels un effet de même type ne peut être retenu (C_α quaternaire), couvre néanmoins près de 6 ppm alors que la variation de δC_α dans la série 3 s'étend sur ≈ 8 ppm. Ainsi, un changement de blindage à travers l'espace¹⁷ ne permet d'expliquer qu'une faible partie de la variation de δC_α dans ces composés. En outre, pour les éthers 1a, 1b, 1c où le groupe OR se trouve préférentiellement dans la conformation *s-cis*, le rotamère le plus stable dispose, comme nous l'avons dit, la (les) liaison(s) C-H du carbone directement lié à l'oxygène en vis-à-vis de C_β et par conséquent dans 1b et 1c la (les) méthyle(s) en position γ anti par rapport à C_α .

L'effet γ anti en RMN ^{13}C vient récemment d'être reconstruit²⁷ et ne serait pas, contrairement aux allégations de certains auteurs,²⁸ systématiquement blindant et surtout nécessite pour l'être une interaction du type 1-3 diaxiale entre les liaisons $\text{C}_\alpha-\text{H}$ et $\text{C}_\gamma-\text{H}$ ²⁷. En l'absence d'hydrogène sur C_α , l'effet γ anti peut se manifester par une influence paramagnétique, comme dans les alcools tertiaires.²⁹ Par conséquent, un changement d'encombrement stérique lié à une différence de taille du groupe R ne permet pas d'expliquer l'évolution de δC_α vers les basses fréquences de 1a, à 1b, à 1c (Tableau 1).

L'ensemble de ces considérations nous amène à envisager un mécanisme de polarisation à travers les liaisons σ comme responsable primaire des effets observés. La comparaison alcool-alcanne indique que le déblindage causé par l'hydroxyle sur le carbone qui lui est lié, excède 40 ppm, imputable en partie à l'électronégativité de l'oxygène qui polarise la liaison $\text{C}^\delta \text{O}^\delta$.^{1c} Or, l'effet inductif donneur, σ_1^{16c} du groupe R croît selon la séquence^{16d} $\text{R}=\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{iC}_3\text{H}_7 < \text{tC}_4\text{H}_9$. Corrélativement, l'électro-

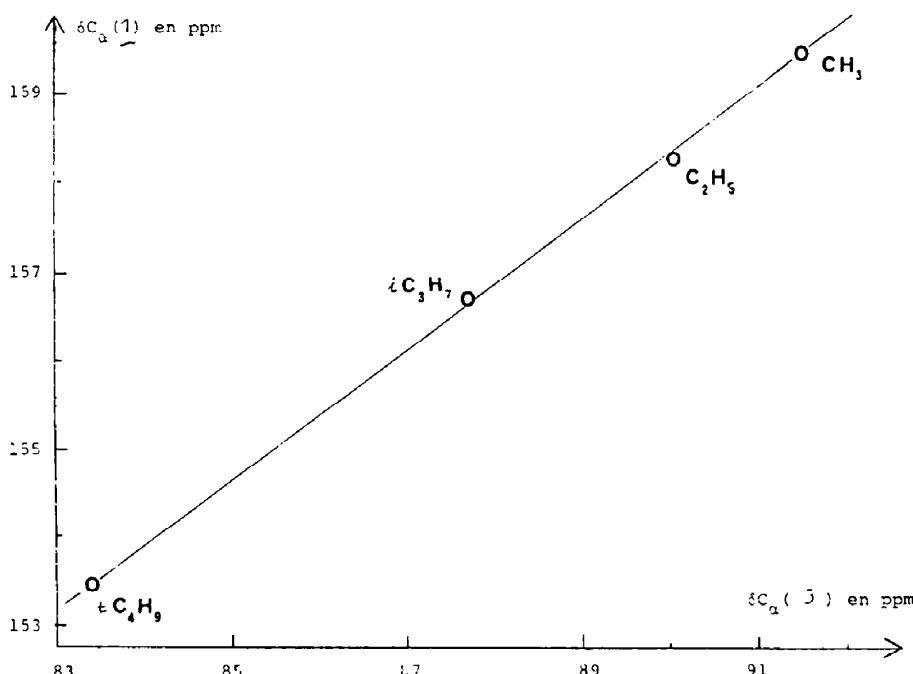


Fig. 4. Relation de linearité entre δC_α des éthers d'enol 1 et δC_α des éthers bromés 3

négativité du groupe OR décroît selon la séquence $\text{OR}=\text{OCH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{OIC}_3\text{H}_5 > \text{OTC}_4\text{H}_9$.

Le groupe OTC_4H_9 polarise moins la liaison $\text{C}^{\beta}-\text{O}^{\delta}$ que le groupe OCH_3 , et par conséquent C_{α} doit résonner à fréquence plus basse dans 1d que dans 1a, ce qui est effectivement observé (Tableau 1). Cette interprétation renforce l'idée selon laquelle la densité de charge totale, plutôt que la densité Π conditionne les δC (éthyl) dans les éthers d'érol. En ce qui concerne la densité électronique autour de C_{α} , la charge σ fournit la contribution la plus importante dont le gradient en fonction de la taille du groupe R explique de façon satisfaisante l'évolution des δC_{α} vers les basses fréquences (de CH_3 à tC_4H_9). Cette interprétation se trouve par ailleurs en accord avec l'étude d'une série de dérivés monosubstitués de l'éthylène, qui a montré que δC_{α} est surtout sensible aux effets inductifs des substituants et donc aux variations de densité σ^{α} .¹¹

En résumé de ce qui précède, il nous semble indispensable, pour une interprétation cohérente des δC (éthyl), de faire appel à la densité de charge totale ($\sigma + \Pi$), qui varie (de CH_3 à tC_4H_9) en fonction même de la modulation de la composante σ , soit par effet inductif d'origine stérique (effet γ gauche): cas de C_{β} , soit par effet inductif d'origine polaire (électronegativité de OR): cas de C_{α} . Notre interprétation concilie les δC (éthyl) des alkylvinyl éthers avec l'ensemble de leurs propriétés physico-chimiques, surtout si l'on considère que la conformation gauche, dont le poids augmente sensiblement de $\text{R}=\text{CH}_3$ à $\text{R}=\text{tC}_4\text{H}_9$, n'influe pas sur la réactivité de ces composés, mais contribue à la détermination de δC_{β} . En outre, s'il est possible, pour une série homogène, de justifier à posteriori une séquence de δC_{β} , il semble très difficile de la prévoir: la non-quantification des conformations constitue un obstacle majeur à une entreprise de ce genre.

Glissements chimiques des autres carbones cycliques des α -alcoxy-indènes 1. Les δ des carbones purement aromatiques C-5, C-6 et C-7 diffèrent peu de ceux de l'indène. Rappelons ici que le glissement plus net des C-4 à basse fréquence est attribué à l'effet γ gauche de l'oxygène²⁰ du groupe OR. Ces observations sont compatibles avec des résultats de RMN ^{13}C qui ont montré, en accord avec un calcul de distribution de charge Π ,¹⁹ que la substitution en position 3 modifie peu les δC -aromatiques, contrairement à la substitution en position 2.^{4,19} Les δ des autres carbones cycliques sont plus affectés par la présence de l'alcoxyde. On peut remarquer une alternance dans la variation des δC . Ainsi, de 1a à 1d, C-6, C-7 et C-8 subissent un glissement vers les basses fréquences tout comme C-3, alors que C-1 et C-9 subissent un glissement vers les hautes fréquences, tout comme C-2 (Tableau 1). Devant la diversité et la complexité des mécanismes^{16c,19} susceptibles de déterminer la densité électronique autour de ces carbones, il est très difficile de justifier de telles variations de δC . Tout au plus pouvons-nous supposer que la proportion plus élevée de conformère gauche dans 1d explique en partie que les différences $\delta\text{C}(1\text{d}) - \delta\text{C}(1\text{c})$ soient nettement plus élevées en valeur absolue, que les différences $\delta\text{C}(1\text{a}) - \delta\text{C}(1\text{b})$ ou $\delta\text{C}(1\text{b}) - \delta\text{C}(1\text{c})$.

Glissements chimiques des α -alcoxy-styrènes 2

La comparaison des valeurs des δC (éthyl) montre que le domaine de variation de δC_{α} est plus restreint

dans la série 2 que dans la série 1 alors que l'inverse est observé pour δC_{β} , bien que les sens opposés de variation de δC_{α} et de C_{β} se retrouvent dans les deux séries (cf Tableaux 1 et 2). A partir des considérations qui viennent d'être développées à propos des éthers 1, on peut interpréter les δC (éthyl) des éthers 2 en tenant compte de deux caractéristiques supplémentaires propres à la série 2: une propension moins grande du groupe OR à adopter la conformation *s-cis* et une conformation variable du phényle par rapport au plan de la double liaison.

δC_{β} des α -alcoxy-styrènes 2. La comparaison étheroléfine montre que l'écart $\Delta\delta\text{C}_{\beta}$ est moins élevé pour l'éther 2a (32,2 ppm) que pour 1a (36,5 ppm). La raison peut en être recherchée dans la non compensation de deux phénomènes s'exerçant en sens contraire, l'un affectant la distribution de charge σ , l'autre la distribution de charge Π .

Les paramètres θ et r de la Fig. 3 sont tous deux plus faibles dans la structure 2 que dans la structure 1. En conséquence, l'effet γ gauche, responsable de la variation de densité β^{α} par interactions non liées doit être plus important dans l'éther 2a que dans 1a. Considérons la réciprocité de cet effet en comparant les δ du carbone du groupe R directement lié à l'oxygène (δOC) dans les séries 1 et 2. Le fait que dans les éthers 2a, 2b et 2c, δOC soit systématiquement (d'environ 1,5 ppm) plus faible (par rapport au TMS) que dans 1a, 1b et 1c fournit une preuve indirecte de ce que la densité σ stériquement induite est relativement plus importante dans les éthers 2a, 2b et 2c (alors que δOC possède sensiblement la même valeur dans 1d et 2d, cf Tableaux 1 et 2). Nous avons, par ailleurs, montré que dans l'éther 2a, de conformation privilégiée *s-cis*, la valeur de δC_{β} supposait que le groupe phényle soit légèrement hors du plan de la liaison éthylénique et surtout que dans les éthers d'érol renfermant un alcoxyde de conformation gauche, le groupe phényle géminé subit lui-même un gauchissement très important caractérisé par un effet β paramagnétique.²³ Ainsi, la moins bonne coplanéité du noyau aromatique dans l'éther 2a, comparé à 1a, provoque une contribution β^{Π} moins blindante de la part de ce groupe. Le fait que l'écart $\Delta\delta\text{C}_{\beta}$ soit moins élevé pour 2a que pour 1a indique que dans 2a la diminution de densité β^{Π} , due au groupe phényle, n'est que très partiellement compensée par une augmentation de densité β^{α} (due à l'effet γ gauche du groupe R).

Pour être rigoureux, le raisonnement précédent implique que le poids du conformère *s-cis* soit identique dans 1a et 2a. Or, en raison même des arguments évoqués plus haut, il est probable que la conformation *s-cis* soit relativement moins favorable à la structure 2 qu'à la structure 1; c'est-à-dire que le poids du conformère gauche, si minime soit-il, doit augmenter relativement plus dans la série 2 lorsque $\text{R}=\text{CH}_3$ est successivement remplacé par $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ puis $\text{R}=\text{iC}_3\text{H}_7$. La variation de δC_{β} vers les hautes fréquences, beaucoup plus accentuée dans la série 2a, b, c, que dans la série 1a, b, c s'explique ainsi par une diminution relativement plus importante de la conjugaison p^{Π} mais aussi par une augmentation concomitante de la contribution paramagnétique du noyau aromatique. Dans l'éther 2d, le poids de conformère OTC_4H_9 , gauche, et par conséquent la contribution déblindante du groupe phényle, sont beaucoup plus élevés; en ce sens, la valeur de δC_{β} (2d)

paraît surestimée par rapport au poids réel de la conformation OtC_4H_9 , gauche.

δC_{α} des α alcoxy-styrenes 2. Les δC_{α} des trois premiers éthers seulement de la série 2 donnent lieu à une corrélation linéaire acceptable avec les δC_{α} des éthers bromés 4, tandis que δC_{α} pour $R=\text{tC}_4\text{H}_9$ fournit un point sensiblement aberrant (Fig. 5).

La substitution d'un hydrogène vinylique par le groupe phényle introduit une nouvelle distribution de charge autour des carbones éthyléniques et en raison de la planéité du styrène les effets électroniques peuvent être séparés en contributions σ et Π .³⁰ Dans la mesure où les comparaisons styrène-éthylène et éthylbenzène-éthane permettent de traduire en ppm l'incidence, d'une part de la modification de charge totale, d'autre part de la modification de charge σ , soit respectivement +13 ppm^(1a) et +23 ppm^(1b) l'incidence due à la modification de densité Π sur C_{α} se chiffre à -10 ppm. Il n'est pas exclu que de faibles interactions d'hyperconjugaison entre les groupes C_6H_5 et $-\text{CH}_2-$ viennent se combiner à l'effet inductif dans l'éthylbenzene.³¹ La contribution α^{Π} , diamagnétique, atteint sa valeur maximum lorsque phényle et double liaison sont coplanaires et disparaît lorsque ces groupes sont orthogonaux. Ainsi, selon l'angle dièdre du groupe phényle avec la liaison éthylénique, nous sommes amenés à considérer un effet α^{Π} (phényle) plus ou moins blindant alors que l'effet α^{σ} (phényle) doit rester relativement inchangé. Une proportion plus importante du groupe phényle dans la conformation hors plan dans l'éther 2d, comparativement à 2a, b, c permet ainsi d'expliquer que la valeur expérimentale de δC_{α} (1d) soit plus élevée que la valeur attendue (≈ 155 ppm) sur la base des δC_{α} des éthers 2a, 2b et 2c (Fig. 5), étant entendu que la proportion elle-même plus importante de conformère OtC_4H_9 , gauche n'affecte pas (ou peu), comme dans la structure indénique rigide, la densité α^{Π} .

Glissements chimiques des carbones aromatiques des α alcoxy-styrenes 2. L'influence du groupe OCH_3 sur les δC -aromatiques a été discutée par ailleurs²³ et ne présente pas d'intérêt ici. En outre, les δC -aromatiques sont peu affectés par la taille du groupe R, sauf δC -3 dont le domaine de variation (2,8 ppm) est sensiblement le même (2,5 ppm) que celui de δC -9 dans la série 1. De plus, l'excellente corrélation linéaire entre δC -3 (2) et δC -9 (1) ($r = 0,9999$) indique que la valeur de l'angle dièdre du groupe phényle avec la double liaison n'a pas d'incidence sur δC -3 dans la série 2. Cette constatation sous-entend que δC -3 (2) et δC -9 (1) ne sont pas affectés par les effets de résonance entre les groupes insaturés.

CONCLUSIONS

L'étude en RMN ^{13}C d'une série d' α alcoxy-indènes 1 et d' α alcoxy-styrenes 2 et des comparaisons avec les oléfines et des éthers bromés de même structure carbonée nous a permis de mettre en évidence que la conjugaison énolique ($\text{p}\Pi$) entre le groupe OR ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , iC_3H_7 , et tC_4H_9) de conformation préférentielle *s-cis* et la double liaison adjacente pèse d'un poids important sur la valeur du déplacement chimique du carbone éthylénique β (δC_{β}), en accord avec tous les travaux antérieurs. Cependant, et contrairement à l'opinion souvent répandue, le déplacement chimique du carbone éthylénique α (δC_{α}) se révèle être indépendant de la conformation du groupe OR et ne semble pas affecté par l'efficacité de la conjugaison énolique. La comparaison entre les deux séries indique en outre que la conformation du groupe aromatique, définie par l'angle dièdre avec la double liaison, joue, quant à elle, un rôle et sur la position de δC_{α} et sur celle de δC_{β} . La raison en est attribuée à un effet Π diamagnétique qui se manifeste d'autant moins efficacement que la valeur de l'angle dièdre augmente.

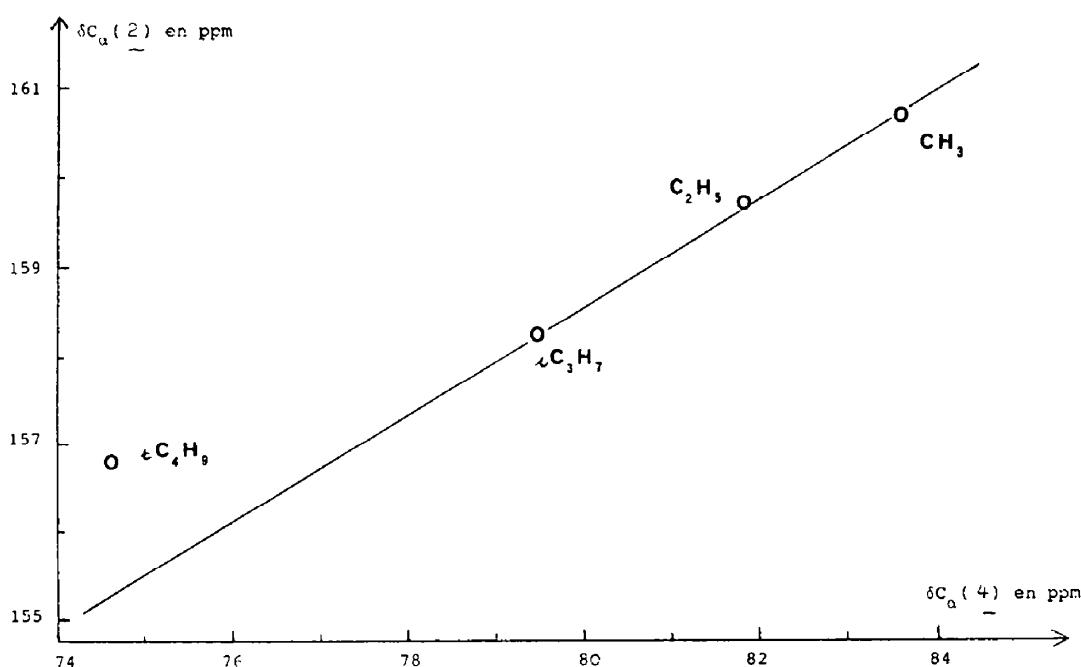


Fig. 5. Relation de linearité entre δC_{α} des éthers d'enol 2 et δC_{α} des éthers bromés 4

Bien que des corrélations linéaires satisfaisantes soient obtenues à la fois entre glissements chimiques et densités de charge totale ($\sigma + \Pi$) calculées d'une part et entre glissements chimiques et densités de charge Π calculées d'autre part, comme dans les benzènes monosubstitués,³² la corrélation avec la densité totale donne souvent de bien meilleurs résultats.^{16b} L'interprétation des séquences expérimentales des δC (éthyléniques) nécessite de considérer la densité totale, surtout en ce qui concerne δC_α , dont l'évolution vers les basses fréquences (relativement au TMS) en fonction de la taille du groupe R de l'alcoxyde, s'explique essentiellement par une augmentation de densité σ sur C_α , elle-même inhérente à une diminution progressive de l'électronégativité, par effet inductif, du groupe OR selon la séquence $OR=OCH_3 > OC_2H_5 > OiC_3H_7 > OtC_4H_9$. Des gradients de densité σ , par interactions à travers l'espace, d'atomes non directement liés (effet γ gauche), d'autant plus importants que le groupe R est petit, contribuent également, mais à un degré moindre, à la détermination des δC (éthyl). Cependant, leur prise en considération dans le bilan global des charges électroniques autour de C_β permet de comprendre l'évolution de δC_β vers les hautes fréquences en fonction de la taille du groupe R et par conséquent de supposer que pour le conformère plan, l'augmentation intrinsèque de densité Π sur C_β (β^Π), fonction du pouvoir électropositif, par effet mésomère, de l'alcoxyde, croît selon la séquence $OR=OCH_3 < OC_2H_5 < OiC_3H_7 < OtC_4H_9$.

Ce raisonnement, qui se trouve étayé par d'autres données de la littérature, corrige une interprétation plus ancienne en soulignant qu'il ne saurait y avoir pour les éthers d'érol de contradiction entre les δC_β observés en RMN, d'une part, et les réactivités chimiques ou les propriétés physiques d'autre part. En particulier, la séquence des δC_β expérimentaux vers les hautes fréquences (de $R=CH_3$ à $R=tC_4H_9$), dans les alkyl vinyl éthers, rapportée par d'autres auteurs ne semble pas incompatible avec leurs séquences, soit de densités β^Π calculées, soit de vitesses expérimentales d'hydrolyse acide ou de polymérisation cationique, qui augmentent respectivement en fonction de la taille du groupe R de l'alcoxyde. Notre interprétation, qui ne se fonde que sur des considérations propres à la RMN, rend caduques certaines hypothèses³³ (non confirmées¹⁵) formulées dans le but de concilier les réactivités des alkyl-vinyl-éthers et leurs caractéristiques en RMN.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les α alcoxy- β bromo indanes 3 et les α alcoxy- α phényle- β bromo éthanes 4 ont été préparés à partir de l'indène et du styrène en utilisant le N-bromosuccinimide dans les alcools respectifs $ROH=CH_3OH$, C_2H_5OH , iC_3H_7OH et tC_4H_9OH selon la méthode décrite dans la littérature.^{34,35} Il est connu que cette réaction conduit à une addition stéréospécifiquement *trans* des groupes OR et Br.^{35,36}

Les signaux des C-aromatiques non attribués et non rapportés dans la partie générale sont les suivants (TMS = 0 ppm):

Ethers de la série 3 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-9) 3a ($R=CH_3$): 124,35; 125,1; 126,75 et 128,7 C-8 et C-9: 140,1.3b ($R=C_2H_5$): 124,2; 124,95; 126,75 et 128,5 C-8: 140,0; C-9: 140,6. 3c ($R=iC_3H_7$): 124,05; 124,5; 126,8 et 128,3 C-8: 139,65; C-9: 141,35. 3d ($R=tC_4H_9$): 124,15; 125,2; 126,95 et 128,3 C-8: 140,1; C-9: 141,7.

L'attribution des signaux à C-8 et C-9 est probable mais non certaine.

Ethers de la série 4 (C-4, C-8; C-5, C-7) 4a ($R=CH_3$): 126,6; 128,4. 4b ($R=C_2H_5$): 126,45; 128,3. 4c ($R=iC_3H_7$): 126,45; 128,2. 4d ($R=tC_4H_9$): 126,15; 128,1.

Les α alcoxy-indènes 1 et les α alcoxy-styrènes 2 sont obtenus par déhydrohalogénéation des composés 3 et selon la méthode décrite dans la littérature.^{35,36}

Les spectres RMN ^{13}C de tous les composés étudiés ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP-60, fonctionnant à 15,08 MHz, équipé, soit d'un calculateur Nicolet BNC-12 (Bruxelles), soit d'un calculateur Bruker (Département de Chimie Organique d'Orsay). Température de la sonde $\approx 30^\circ$.

L'eau lourde contenue dans un tube capillaire (≈ 1 mm de diamètre), coaxial au tube principal renfermant l'échantillon en solution molaire dans CCl_4 , a assuré le verrouillage du champ magnétique ("lock" interne).

Remerciements—L'auteur remercie Madame I. Elphimoff-Felkin (CNRS de Gif s/Yvette), les Professeurs J. Reisse (Université Libre de Bruxelles) et A. Gaudemer (Université de Paris-Sud) de lui avoir respectivement permis d'entreprendre, de poursuivre et d'achever ce travail, dédié à la Mémoire de Guillaume d'Orange: "Il n'est pas nécessaire d'espérer pour entreprendre, ni de réussir pour persévérer ...".

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York and London (1972), "Chap. 8, (b) p. 100, (c) pp. 139-144, (d) p. 134, (e) Chap. 4, (f) p. 124, (g) pp. 70 et 71, (h) p. 98, (i) p. 197.
- ²T. Tokuhiro et G. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5005 (1969); ³J. D. Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968); ⁴J. E. Bloor et D. L. Breen, *J. Phys. Chem.* **72**, 716 (1968).
- ⁵H. Spiesecke et W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters* **468** (1961); ⁶R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1377 (1963).
- ⁷U. Edlund, *Chem. Scr.* **7**, 85 (1975).
- ⁸G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* **69**, 1947 (1965).
- ⁹K. Hatada, K. Nagata et H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 3195 (1970).
- ¹⁰B. A. Trofimov, G. A. Kalabin, V. M. Bzhesovsky, N. K. Gusarova, D. F. Kushnarev et S. V. Amosova, *Org. Reactivity* **11**, 367 (1973).
- ¹¹T. Higashimura, S. Okamura, I. Morishima et T. Yonezawa, *J. Polym. Sci. B* **7**, 23 (1969).
- ¹²T. Masuda, *J. Polym. Sci. A-1* **11**, 2713 (1973).
- ¹³G. A. Kalabin, B. A. Trofimov, V. M. Bzhesovsky, D. F. Kushnarev, S. V. Amossova, N. K. Gusarova et M. L. Alpert, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **576** (1975).
- ¹⁴G. Miyajima, K. Takahashi et K. Nishimoto, *Org. Magn. Res.* **6**, 413 (1974).
- ¹⁵A. Ledwith et H. J. Woods, *J. Chem. Soc. B* **753** (1966) et références citées.
- ¹⁶K. Hatada, K. Nagata et H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 3267 (1970).
- ¹⁷T. Alfrey et C. C. Price, *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947).
- ¹⁸R. A. McClelland, *Can. J. Chem.* **55**, 548 (1977) et Réf. citées.
- ¹⁹Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 12, Ed. R. W. Taft, Wiley, New York, 1976; G. L. Nelson et E. A. Williams, (a) p. 287 et Réf. citées, (b) page 237, (c) R. D. Topsom pp. 1-20, (d) L. S. Levitt et H. F. Widing p. 141.
- ²⁰E. Taskinen, *Tetrahedron* **34**, 353 (1978).
- ²¹J. Huet, *Ibid.* **34**, 2473 (1978).
- ²²U. Edlund, *Org. Magn. Res.* **11**, 516 (1978).
- ²³G. W. Buchanan et J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **47**, 3605 (1969); ²⁴J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroschwitz et H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1338 (1970).
- ²⁵A. C. Rojas et J. Crandall, *J. Org. Chem.* **40**, 2225, (1975).
- ²⁶F. W. Wehrli, Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy, (Édité par G. C. Levy), Vol. 2 Chap. 6. Wiley, New York, 1976.
- ²⁷J. Huet, D. Zimmermann et J. Reisse, *Tetrahedron* **36**, 1773 (1980).

- ²⁴B. V. Cheney et D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5315 et 5319 (1967).
- ²⁵J. Huet, O. Fabre, D. Zimmermann et J. Reisse, en préparation.
- ²⁶H. Friege et M. Klessinger, *J. Chem. Res. (S)* 208 (1977).
- ²⁷T. P. Forrest et J. G. K. Webb, *Org. Magn. Res.* **12**, 371 (1979).
- ²⁸E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. L. Willer, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Drich, E. Wenkert, F. M. Schell et D. W. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 322 (1975).
- ²⁹J. R. Wiseman et H. O. Kraffenhoft, *J. Org. Chem.* **42**, 2240 (1977).
- ³⁰W. F. Reynolds, P. G. Mezey et G. K. Hamer, *Can. J. Chem.* **55**, 522 (1977).
- ³¹D. A. Dawson et W. F. Reynolds, *Ibid.* **52**, 39 (1974).
- ³²G. C. Levy et G. L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, p. 85. Wiley-Interscience, New York, 1972.
- ³³A. Ledwith et H. J. Woods, *J. Chem. Soc. B* 310 (1970) et Réfs. citées.
- ³⁴A. Iovchev, *Izv. Inst. Org. Khim. Bulg. Akad. Nauk* **2**, 67 (1965) *Chem. Abstr.* **64**, 11076 u, 1966.
- ³⁵T. W. Doyle, *Can. J. Chem.* **48**, 1629 (1970).
- ³⁶R. C. Fahey et C. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5172 (1965).