

- [34] *L. Friedman & H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. *83*, 3159 (1961); *A. Nickon & N. H. Werstiuk*, J. Amer. chem. Soc. *88*, 4543 (1966).
[35] *M. Hanack & W. Kaiser*, Liebigs Ann. Chem. *657*, 12 (1962).
[36] *J. Meinwald & J. K. Crandall*, J. Amer. chem. Soc. *88*, 1292 (1966).
[37] *E. Lippmaa, T. Pehk & J. Paasivirta*, Organic Magnetic Resonance *5*, 277 (1973), Heyden & Son, London.

**50. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{17}O .
Aldéhydes et cétones aliphatiques : additivité des effets de
substitution et corrélation avec la ^{13}C -RMN.**

par **Claude Delseth et Jean-Pierre Kintzinger**

Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne, 2, rue de la Barre, 1005 Lausanne

(12. XI. 75)

^{17}O -NMR. Aliphatic aldehydes and ketones, additivity of substituent effects and correlation with ^{13}C -NMR. – *Summary.* The ^{17}O -chemical shifts of 9 aldehydes, 22 aliphatic and 4 alicyclic ketones, in the natural abundance FT.-NMR. spectra followed a good correlation with the ^{13}C -chemical shifts of the terminal C-atoms of corresponding methylene compounds. An additivity relation involving 6 parameters represents the ^{17}O -shifts of 28 of the measured products with a standard deviation of 2.5 ppm. The additivity parameters are discussed with respect to the modifications of the polarity of the carbonyl group induced by the hyperconjugative interaction of π and π^* orbitals with the π_{CH_3} orbitals of the alkyl substituent groups.

Introduction. – La RMN. de l'isotope 17 de l'oxygène est peu développée du fait de la faible abondance naturelle (0,037%) et de la nature quadrupolaire ($I = 5/2$) de cet isotope. *Dahn et al.* [1] ont mesuré une centaine de spectres relatifs à diverses fonctions oxygénées et en dépit des limitations expérimentales, la précision des mesures était suffisante pour laisser apparaître certaines régularités: l'oxygène lié par double liaison résonne à champs plus faible que l'oxygène lié par liaisons simples, et l'effet mésomère joue un rôle important. Par contre, le nombre limité de mesures dans une série donnée et la précision insuffisante des mesures ne permettaient pas une analyse plus fine. Dans ce qui suit, nous présentons nos résultats concernant la famille des aldéhydes et cétones aliphatiques $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$. Présentant de grandes possibilités de substitution, cette série se prête bien à l'étude des déplacements chimiques de ^{17}O en fonction de la nature des substituants. A titre de comparaison, nous avons mesuré les spectres ^{13}C -RMN. des atomes de carbone oléfiniques de certains alcènes $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ correspondants aux aldéhydes et cétones $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$. L'origine des variations de déplacements chimiques pourra être éclaircie par comparaison avec les variations observées en spectroscopie ultraviolette [2–5] et en ^{13}C -RMN. pour les groupes carbonyle [6–11] et pour les alcènes correspondants [12–15].

Appareillage. – Les spectres ^{17}O -RMN. sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre *Bruker* HX 90 opérant à 12,2 MHz en mode *Fourier* (ordinateur *Nicolet* BNC 12); les échantillons (liquides purs, abondance naturelle en ^{17}O) étant contenus dans des tubes tournants de 10 mm de diamètre extérieur. Le verrouillage champ-fréquence est assuré par l'intermédiaire d'une raie intense du spectre protonique de la substance étudiée. Les déplacements chimiques sont mesurés à partir du signal de H_2^{17}O acidifié, enrichi à 0,1%, contenu dans un capillaire coaxial de 2 mm de diamètre

extérieur. Par convention, un signe positif indique un déblindage. Les conditions généralement utilisées sont les suivantes: largeur spectrale: 12000 Hz; digitalisation du signal de précession libre sur 8192 points; durée d'une impulsion 55 μ s (impulsion de 90°); accumulation de 16000 à 150000 signaux (durée d'accumulation de 2 à 15 heures). Ces conditions opératoires entraînent un sacrifice délibéré du rapport signal/bruit en faveur de la résolution [16], le temps d'acquisition du signal de précession libre étant beaucoup plus long que le temps de relaxation du noyau observé. En admettant que les adresses des mémoires correspondant aux maxima des pics d'absorption soient déterminées à une unité près pour la substance étudiée et pour la référence, la différence des fréquences de résonance entre les deux raies est connue à ± 6 Hz près, soit $\pm 0,5$ ppm. Des mesures répétées sur quelques substances, à la fois sur le signal d'absorption et sur le signal de dispersion, indiquent que cette hypothèse est correcte lorsque la largeur de raie ne dépasse pas une centaine de Hz. Les spectres caractéristiques de la Fig. 1 illustrent la perte en rapport signal/bruit et la perte en précision de mesure des déplacements chimiques lorsque la taille de la molécule augmente.

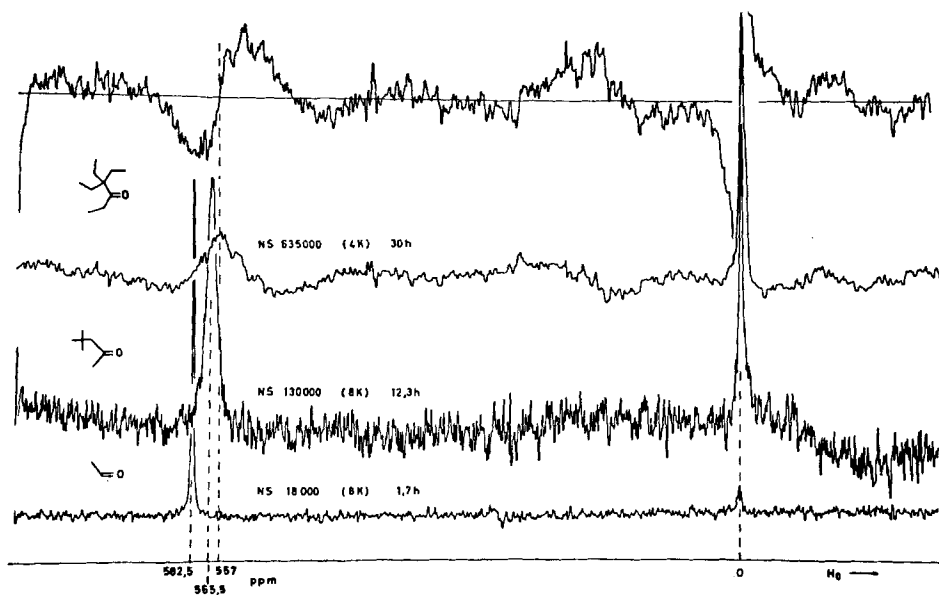


Fig. 1. Spectres typiques de ^{17}O -RMN, obtenus par Transformée de Fourier. Les conditions d'observation sont indiquées dans le texte. NS est le nombre de signaux de précession libre accumulés en mémoire avant transformation (1K = 1024 points). L'augmentation relative du signal du capillaire de H_2O (0 ppm) permet de juger de la perte en rapport signal/bruit due à l'augmentation de taille de la molécule observée. Le spectre de la 4,4-diéthyle-3-hexanone (**24**) a été tracé à la fois en absorption et en dispersion. Il est apparent que la mesure du déplacement chimique est plus facile pour le signal de dispersion

Les spectres ^{13}C -RMN sont généralement mesurés sur le même appareil à 22,63 MHz, CDCl_3 étant le solvant et le TMS la référence (rapport soluté/solvant = 50:50 en volume). Les déplacements de ^{13}C des aldéhydes **1** à **4** sont mesurés en solutions dans C_6D_6 (90:10 en volume), la raie centrale du triplet de C_6D_6 servant de référence intermédiaire [17].

Sauf indication contraire (voir Tableau 1), les substances étudiées sont d'origine commerciale, leur pureté, contrôlée par RMN. protonique, est améliorée le cas échéant par distillation ou par passage sur colonne d'alumine.

Tableau 1. *Déplacements chimiques des positions 1 et 2 des groupes carbonyle et des alcènes du typ* $R'RC(2) = X(1) = O, CH_2$. Les déplacements chimiques expérimentaux sont exprimés en ppm par rapport au $H_2^{17}O$ acidifié (tube capillaire) ou par rapport au TMS. La différence entre le $\delta(^{17}O)$ notés ici et les résultats antérieurs [1] est due au changement de référence. Sauf indication contraire, la précision des mesures $\delta(^{17}O)$ est $\pm 0,5$ ppm et la température de mesure 25° . La largeur à mi-hauteur, $\Delta\nu_{1/2}$ exprimée en Hz est corrigée de l'élargissement provoqué par la multiplication exponentielle du signal de précession libre. Les déplacements chimiques $\delta(O)^{e,e}$ de la dernière colonne sont calculés d'après l'équation (2)

Produit N°	R	R'	X(1) = O			X(1) = CH ₂		$\delta(O)^{e,e}$
			δ_1	$\Delta\nu_{1/2}$	δ_2	δ_1	δ_2	
1	H	Me	582,5	19	199,3	115 [22]	133,1 [22]	582,5
2	H	Et	570,5	30	202,1	112,8 [23]	140,2 [23]	572,5
3	H	<i>i</i> Pr	565,5	32	204	110,9	145,4	567,5
4	H	<i>t</i> Bu	555	33	203,9	109,1	149,6	552,5
5	H	Pr	579,5	37	201,8	113,5 [13]	137,6 [13]	577,5
6	H	Bu	577,5	62	202,2	113,5 [13]	137,8 [13]	577,5
7	H	<i>i</i> Bu	584	54	201,1	114,9 [13]	137 [13]	582,5
8 ^{a)}	H	<i>néopent</i>	604	56	201,1	116,6	135,9	587,5
9	H	<i>s</i> -Pent*	579,5	73	203,5	114,1 [13]	141,6 [13]	577,5
10	Me	Me	559,5	40	204,9 [9]	109,8 [13]	141,2 [13]	558,5
11	Me	Et	548,5	62	207 [9]	107,7 [13]	146,4 [13]	548,5
12	Me	<i>i</i> Pr	548	77	210 [9]	107,5	151,5	543,5
13	Me	<i>t</i> Bu	552	85	210,8 [9]	107,6	153	548,5
14	Me	Pr	554	120	206,8 [9]	108,9 [13]	143,6 [13]	553,5
15	Me	Bu	553 \pm 1	160	206,8 [24]	109,6	145,3	553,5
16	Me	<i>i</i> Bu	559 \pm 1	145	205,8 [9]	111,1	144,1	558,5
17	Me	<i>néopent</i>	565,5 \pm 1	150	205,5 [9]	113,5	143,1	563,5
18 ^{b)}	Me	Tr*	574 \pm 1 ^{e)}	100	211,4 [9]			563,5
19	Et	Et	538,5	83	209,4 [9]	105,5 [13]	151,7 [13]	538,5
20	Et	<i>i</i> Pr	534,5 \pm 1	140	212,3 [9]			533,5
21	Et	<i>t</i> Bu	539 \pm 1	190	213,1 [9]			538,5
22	Et	Pr	541,5 \pm 1	160	209,3 [9]			543,5
23	Et	<i>i</i> Bu	543,5 \pm 1	240	208 [9]			548,5
24 ^{b)}	Et	C(Et) ₃	557 \pm 2	500	213,1 [9]			553,5
25	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	526,5 \pm 1 ^{d)}	135	215,5 [9]			528,5
26	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	529,5 \pm 1	130	216,7 [9]			533,5
27	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Bu	539,5 \pm 1	265	212,4			543,5
28	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	555,5 \pm 1	275	215,5 [9]	108,6 [15]	163,8 [15]	538,5
29	<i>t</i> Bu	Pr	544,5 \pm 1	265	213,6			543,5
30	Pr	Pr	546 \pm 1	240	209,1			548,5
31	<i>i</i> Bu	<i>i</i> Bu	555 \pm 2	370	208,4			558,5
32	cétones cycliques (CH ₂) _n CO	n = 3	545	46	208,2 [10]	105,2 [15]	149,8 [15]	
33		n = 4	534	68	217,4	105,2 [15]	152,3 [15]	
34		n = 5	549	105	208,8 [10]	106,9 [15]	149,2 [15]	
35		n = 6	557 \pm 1	125	211,7 [10]	110,9 [15]	151,2 [15]	

s-Pent* = (C₂H₅)₂CH-; Tr* = (CH₃)₃C-C(CH₃)₂-

a) Préparé d'après [19].

b) Echantillons fournis par Professeur J. E. Dubois.

c) Valeur mesurée à 70° et corrigée de -1 ppm pour tenir compte du déplacement chimique de l'eau en fonction de la température [20].

d) Un blindage de 34 ppm par rapport à l'acétone a été mesuré par ailleurs pour cette cétone [21].

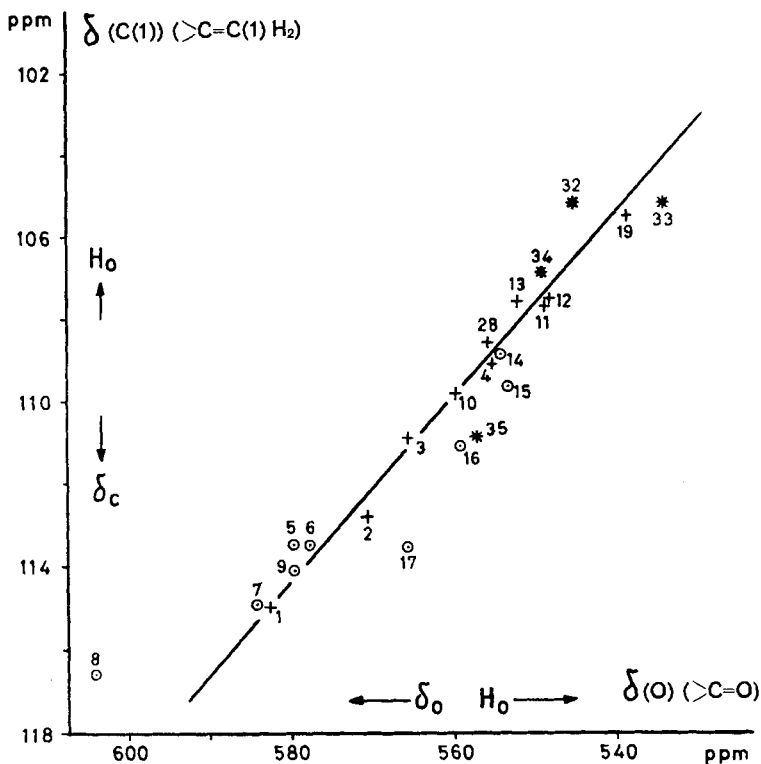
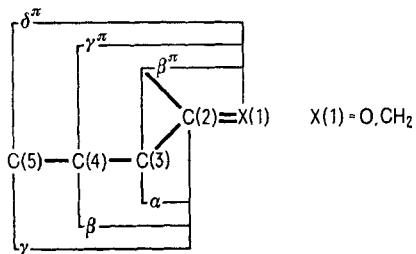


Fig. 2. Corrélation de déplacements chimiques entre l'atome d'oxygène des groupes carbonyle et la position 1 des alcènes correspondants. Les numéros désignent le produit (Tableau 1); ○ signale les produits pour lesquels il existe des effets δ^π , tandis que * désigne les produits cycliques. La droite de régression calculée ne tient compte que des points notés + (pente: 0,22; ordonnée à l'origine: -14,4; coefficient de corrélation: 0,983)

Notations. - Suivant la notation introduite par *Stothers* [18], on appelle effet et on désigne par l'un des symboles α , β , γ , β^π , γ^π , δ^π , l'incrément de déplacement chimique résultant du remplacement d'un hydrogène par un carbone. Ainsi que le représente le schéma ci-dessous, la lettre grecque utilisée repère la position de l'atome de carbone par rapport au noyau mesuré, tandis que l'exposant π indique que la position de l'atome de carbone est considérée par rapport à X(1).



Le symbole δ désigne un déplacement chimique.

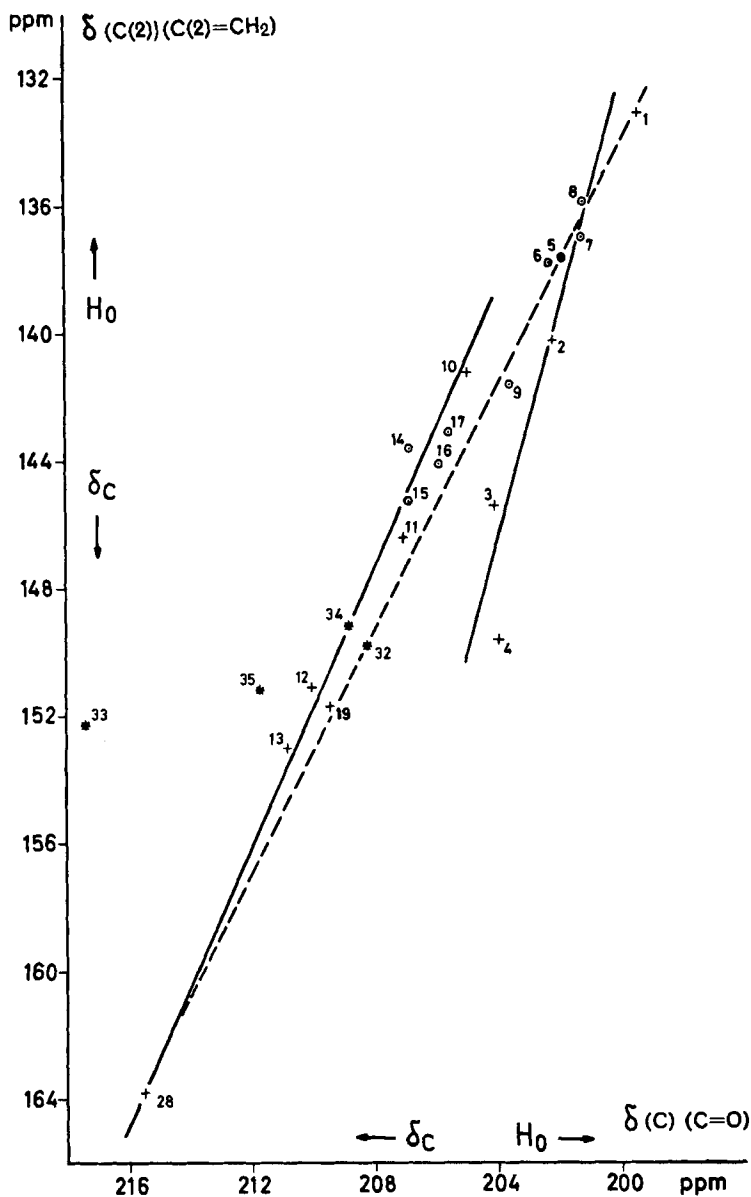


Fig. 3. Corrélation de déplacements chimiques entre les ^{13}C des groupes carbonyle et les positions 2 des alcènes correspondants. Les divers signes typographiques ont la même signification qu'en Fig. 2. La droite représentée en pointillés est calculée sur l'ensemble des points à l'exception des cétones cycliques (pente: 1,93; ordonnée à l'origine: -251; coefficient de corrélation: 0,89). Les droites caractéristiques des aldéhydes (points 1 à 9) et des cétones (points 10 à 28) ont des pentes et ordonnées à l'origine égales à 3,03; -471,6 et 2,07; -284; et des coefficients de corrélation de 0,83 et 0,984

Résultats. - Les déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur de l'oxygène de 9 aldéhydes, 22 cétones aliphatiques et 4 cétones cycliques sont reportés dans le Tableau 1. Ce tableau contient aussi le déplacement chimique de l'atome de carbone des groupes carbonyle et les déplacements ^{13}C des positions 1 et 2 des alcènes correspondants. Les constatations suivantes s'imposent:

a) En ^{17}O -RMN., le passage des aldéhydes RCHO aux méthyl-cétones RCO-Me , c'est-à-dire l'effet β^π blinde l'oxygène. En moyenne, β^π est égal à -24 ± 2 ppm, à l'exception des cas où $\text{R} = \text{isopropyle}$, t -butyle, néopentyle. En général, le remplacement successif des atomes d'hydrogène de $\text{C}(3)$ et $\text{C}(3')$ par des groupes méthyle, c'est-à-dire l'effet γ^π , entraîne un blindage de l'oxygène. En ne considérant que les premiers termes de la série des aldéhydes (produits **1** et **2**) et de la série des cétones (produits **10**, **11**, **19**), la moyenne de l'effet γ^π s'établit à -11 ± 1 ppm. Cependant, l'effet γ^π dépend de la nature des atomes de carbone $\text{C}(3)$ et $\text{C}(3')$ et pour certaines cétones il peut même correspondre à un déblindage (produits **12**, **13**; **20**, **21**; **25**, **26**, **28**). L'effet

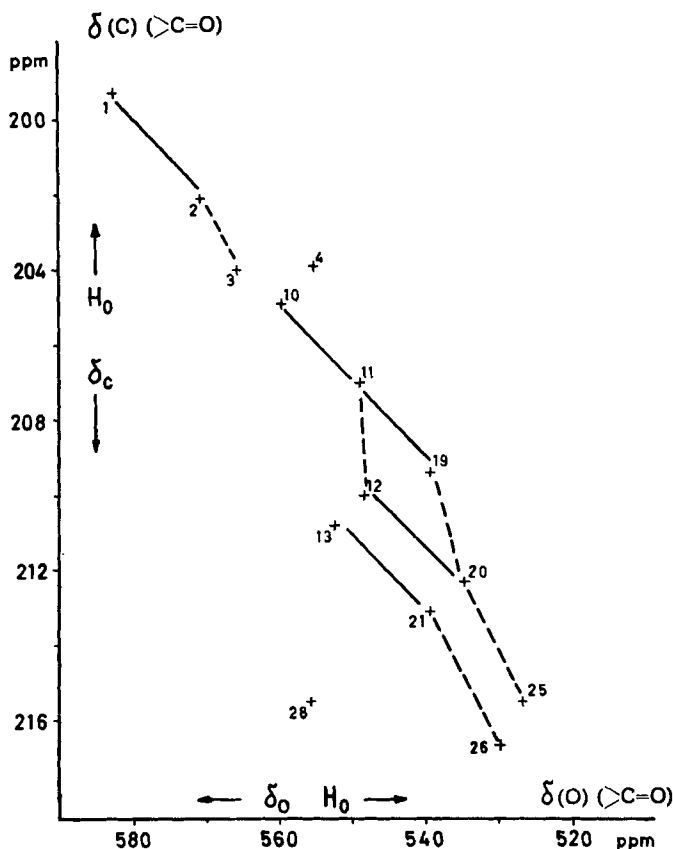


Fig. 4. Corrélation entre les effets β sur $\text{C}(2)$ et γ^π sur O des aldéhydes et cétones. Les traits pleins correspondent à la transformation $\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ($\gamma^\pi = -10$ ppm) tandis que les traits interrompus représentent la transformation $-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ mettant en évidence le terme correctif i^π

δ^π correspond toujours à un déblindage dont l'importance dépend de la nature de la chaîne alkyle.

b) De même, les déplacements chimiques de C(1) des alcènes correspondent subissent des effets β^π , γ^π de blindage et δ^π de déblindage. Une bonne corrélation linéaire existe entre $\delta(^{17}\text{O})$ des groupes carbonyle et $\delta(^{13}\text{C})$ de C(1) (coefficient de corrélation: 0,985; Fig. 2). Ce type de corrélation, déjà signalé en ^{17}O -RMN. pour une série d'acétophénones [24], existe aussi dans la série des éthers aliphatiques [25].

c) L'atome de carbone du carbonyle et le C(2) des alcènes subissent des déblindages α , β et des blindages γ . Le coefficient de corrélation linéaire n'est que de 0,89 et ce sont les effets α et β qui s'écartent le plus de la droite de corrélation (Fig. 3). En définissant une droite par famille, les coefficients de corrélation sont respectivement 0,83 et 0,94 pour les aldéhydes et les cétones.

d) Le blindage de l'oxygène des groupes carbonyle s'accompagne d'un déblindage de l'atome de carbone voisin ou inversement. La corrélation [26] entre ces effets n'est qu'approximative (coefficient de corrélation 0,85). La Fig. 4 illustre les irrégularités de l'effet γ^π selon qu'il s'agisse d'une transformation $\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow -\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Relation d'additivité. – Roberts [14] et Stothers [18] ont constaté qu'on peut prévoir les déplacements chimiques des atomes de carbone oléfiniques des alcènes à l'aide de certaines relations d'additivité. Pour la position 1 des alcènes, la relation est du type:

$$\delta_{\text{alcène}} = \delta_{\text{réf}} + i \beta^\pi + j \gamma^\pi + k \delta^\pi + \text{termes correctifs} \quad (1)$$

où i , j , k désignent le nombre d'atomes de carbone en position 3, 4, 5; β^π , γ^π , δ^π étant les incréments de déplacement chimique correspondants et $\delta_{\text{réf}}$ le déplacement chimique de l'éthylène. Deux termes correctifs s'appliquent lorsque l'atome de carbone C(2) est disubstitué (*gem* β) ou lorsque les atomes de carbone C(3) et C(3') sont ramifiés (*multi* $^\pi$).

Etant donné la corrélation linéaire liant $\delta(^{17}\text{O})$ des groupes carbonyle et $\delta(^{13}\text{C})$ de C(1) des alcènes, la même loi d'additivité devrait être applicable à l'oxygène. Puisqu'il n'a pas encore été possible de mesurer le déplacement chimique de l'oxygène du formaldéhyde monomère anhydre, nous avons choisi l'acétaldéhyde comme référence de déplacement chimique. De ce fait, β^π et *gem* β ne sont pas définis séparément puisque seule leur somme peut intervenir dans l'équation (1). Tenant compte de la pente de la droite de corrélation de la Fig. 2 et des paramètres de [14] et [18] il est facile de définir les valeurs moyennes $\beta^\pi = -24$, $\gamma^\pi = -8$, *multi* $^\pi = -2,5$ applicables à l'oxygène. Cependant pour les cétones ramifiées en C(3) et C(3') telles que **12**, **13**, **25**, par exemple, les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées ainsi sont considérables (respectivement + 10,5; + 22,5; + 7,5 ppm). Ceci implique que le terme *multi* $^\pi$ est mal défini, ce qui n'est pas surprenant étant donné le peu d'alcènes ramifiés mesurés par Stothers et par Roberts. Un accord bien plus satisfaisant est obtenu avec $\gamma^\pi = -10$ et en définissant deux termes correctifs de déblindage $t^\pi = 5$ et $q^\pi = 20$ au lieu de *multi* $^\pi$. Le terme t^π corrige l'anomalie de l'effet γ^π introduite par des atomes de carbone C(3) et C(3') tertiaires, alors que q^π corrige celle introduite par des atomes de carbone quaternaires. Le terme t^π s'applique à la fois aux cétones et aux aldéhydes alors que q^π n'est applicable qu'aux cétones.

Dans ces conditions, pour les groupes carbonyle ne présentant pas d'effet δ^π , seule la di-*t*-butyl-cétone (**28**) échappe à la règle d'additivité (Tableau 1). Il est apparent que la valeur de δ^π dépend de la nature des groupes alkyle, mais en écartant deux cas exceptionnels (**8** et **18**) une valeur moyenne $\delta^\pi = 5$ apparaît.

En définitive, les déplacements chimiques de l'oxygène de 28 des 31 substances carbonylées aliphatiques sont représentés par l'équation d'additivité (2) construite sur 6 paramètres.

$$\begin{aligned} \delta_0 &= \delta_{\text{acétal}} + i \beta^\pi + j \gamma^\pi + k \delta^\pi + l t^\pi + m q^\pi \\ \delta_{\text{acétal}} &= 582,5 & \delta^\pi &= + 5 \\ \beta^\pi &= -24 & t^\pi &= + 5 \\ \gamma^\pi &= -10 & q^\pi &= + 20 \end{aligned} \quad (2)$$

L'écart type entre la valeur expérimentale et la valeur calculée est de 2,5 ppm.

Discussion. – Les déplacements chimiques de ^{17}O et de ^{13}C en fonction de la structure moléculaire sont généralement discutés dans le cadre de la théorie de *Karplus-Pople* [27] liant le terme paramagnétique σ_p à l'énergie d'excitation moyenne ΔE , au rayon moyen $\langle r \rangle_{2p}$ de l'orbitale $2p$ et à une somme de termes ΣQ_{AB} calculés à partir des fonctions d'onde décrivant la molécule.

$$\sigma_p \simeq (\Delta E)^{-1} \langle r^{-3} \rangle_{2p} \Sigma Q_{AB}. \quad (3)$$

L'énergie d'excitation moyenne est souvent identifiée à l'inverse de la longueur d'onde du maximum d'absorption en spectroscopie UV., et il existe une corrélation générale entre le déblindage de l'oxygène et l'augmentation de $\lambda_{\text{max}}^{n \rightarrow \pi^*}$ pour l'ensemble des fonctions oxygénées [28]. Cette règle n'est pas vérifiée pour l'effet γ^π où l'augmentation de λ_{max} s'accompagne d'un déblindage. D'autre part, si les variations de ΔE étaient dominantes, les effets α , β , γ subis par l'atome de carbone du groupe carbonyle devraient aller dans le même sens que les effets β^π , γ^π , δ^π subis par l'oxygène. Expérimentalement, on observe le contraire. Puisque les variations de ΔE paraissent négligeables; ce sont les variations de $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, et accessoirement celles de ΣQ_{AB} , liées aux variations de la densité électronique sur les atomes C et X de $\text{C}=\text{X}$ qui sont dominantes ainsi qu'il est de règle dans les systèmes ayant des électrons π [18a]. Dans ces conditions, la dérivation de l'équation (3) conduit à prévoir une variation linéaire des déplacements chimiques en fonction des variations de $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ aussi bien pour les groupes carbonyle que pour les alcènes. La bonne corrélation linéaire des δ des positions 1 (Fig. 2) confirme le caractère dominant des variations de $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ pour cette position. Au contraire, la mauvaise corrélation entre les δ des positions 2 (Fig. 3) indique que d'autres facteurs (en particulier des variations du terme diamagnétique [27]) interviennent dans la formation du déplacement chimique de l'atome de carbone en position 2.

Des calculs *ab initio* [29] selon la méthode STO-3G [30] indiquent qu'entre l'acétaldéhyde et l'acétone, les densités électroniques totales des atomes d'oxygène et de carbone de $\text{C}=\text{O}$ passent de 8,209 et 5,867 à 8,229 et 5,795. Ces résultats confirment l'hypothèse que les déplacements chimiques de C(2) et X(1) dans $\text{C}(2)=\text{X}(1)$ ($\text{X}(1)=\text{O}$, CH_2) sont contrôlés par la polarité de la double liaison $\text{C}=\text{X}$ [6–8] [14] [18], l'augmenta-

tion de polarité entraînant un blindage de X et un déblindage de C(2). Les variations de population des diverses orbitales atomiques indiquent en outre que les orbitales $2p_z$ conduisant à l'orbitale moléculaire π_{CO} subissent des transferts électroniques importants (les populations de $2p_{zO}$ et de $2p_{zC}$ sont égales à 1,104 et 0,911 électrons pour l'acétaldéhyde contre 1,132 et 0,894 électrons pour l'acétone). Qualitativement, cette polarisation peut s'interpréter par l'hyperconjugaison entre les orbitales π_{CO} , π^*_{CO} et les orbitales du groupe CH_3 de type π [31].

Le remplacement d'un atome d'hydrogène sur C(3) ou C(3') par un groupe méthyle (effet γ^{π}) entraîne comme attendu un blindage de l'oxygène accompagnant le déblindage du carbone pour les premières substitutions. Les termes correctifs i^{π} , q^{π} ne peuvent plus s'interpréter simplement dans le cadre des modifications de polarité de la liaison C=O car il n'existe plus de relation simple entre les variations de $\delta(^{17}O)$ et de $\delta(^{13}C)$ (Fig. 4) pour ces substitutions.

Roberts [14], en disant de l'effet δ^{π} observé pour les alcènes qu'il « *defies any present explanation* », a toutefois suggéré qu'il était lié aux interactions stériques subies par le groupe méthylène observé. La Fig. 2 indique que, dans la série des cétones, les produits **16**, **17** ayant plusieurs effets δ^{π} corrélerent le moins bien avec les alcènes correspondants, l'oxygène étant moins déblindé que ne le laisserait prévoir la droite de corrélation. Ceci confirme l'intervention des interactions stériques dans l'effet δ^{π} car on s'attend à ce que les effets stériques d'un atome d'oxygène soient inférieurs à ceux d'un groupe méthylène.

Conclusions. – Les déplacements chimiques de ^{17}O et de ^{13}C du groupe carbonyle des cétones et aldéhydes étudiées ici démontrent clairement que les modifications de la polarité de C=O sont dominantes dans la formation des déplacements chimiques de ces deux atomes. Il est tout aussi évident que ce facteur n'est pas le seul à intervenir car l'origine des termes correctifs de déblindage de l'oxygène reste obscure.

Pour arriver à une meilleure compréhension de ces termes, la mesure des déplacements chimiques de l'oxygène dans les séries R-COX (X = Cl, OMe, NH_2) est en cours. On peut aussi espérer obtenir des renseignements significatifs par la mesure des constantes de couplage J_{CC} entre l'atome de carbone du groupe carbonyle et les atomes des carbones en α du carbonyle.

Ce travail a été accompli dans le cadre du projet de recherche 2.772.72 du FNRS. Nous tenons à exprimer notre gratitude envers le Professeur H. Dahn pour l'attention qu'il a porté à ce travail, et à remercier le Professeur J. E. Dubois (Université de Paris VII) pour les substances qu'il a mis à notre disposition ainsi que Mlle O. Eisenstein (Université de Paris Sud) pour la communication des résultats des calculs théoriques avant publication.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider & H. Dahn, *Helv.* **44**, 865 (1961).
- [2] P. Maroni & J. E. Dubois, *J. Chim. physique* **1954**, 402.
- [3] J. E. Dubois, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 1058.
- [4] J. E. Dubois & A. Cosse-Barbi, *Spectrochim. Acta* **28A**, 523 (1972).
- [5] H. Oshima, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 846 (1961).
- [6] J. B. Stothers & P. C. Lauterbur, *Canad. J. Chemistry* **42**, 1563 (1964).
- [7] G. E. Maciel, *J. chem. Physics* **42**, 2746 (1965).
- [8] L. M. Jackmann & D. P. Kelly, *J. chem. Soc. (B)* **1970**, 102.
- [9] J. E. Dubois, J. P. Doucet & B. Tiffon, *J. Chim. physique* **1973**, 805.
- [10] F. J. Weigert & J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1347 (1970).

- [11] *J. B. Stothers & C. T. Tan*, *Canad. J. Chemistry* **52**, 308 (1974).
 [12] *G. J. Abruscato, R. G. Binder & T. T. Tidwell*, *J. org. Chemistry* **37**, 1787 (1972).
 [13] *R. A. Friedel & H. L. Retcofsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1300 (1963).
 [14] *D. E. Dorman, M. Jautelat & J. D. Roberts*, *J. org. Chemistry* **36**, 2757 (1971).
 [15] *G. J. Abruscato, P. D. Ellis & T. T. Tidwell*, *J. chem. Soc. Commun.* **1972**, 988.
 [16] *J. P. Kintzinger & J. M. Lehn*, *Helv.* **58**, 905 (1975).
 [17] *G. C. Levy & J. D. Cargioli*, *J. magn. Res.* **6**, 143 (1972).
 [18] a) *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, *J. B. Stothers*, Academic Press, New York, London 1972;
 b) *H. Brouwer & J. B. Stothers*, *Canad. J. Chemistry* **50**, 1361 (1972).
 [19] *H. C. Brown & A. Tsukamoto*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1089 (1964).
 [20] *A. E. Florin & M. Alei jr.*, *J. chem. Physics* **47**, 4268 (1967).
 [21] *E. Lippmaa, T. Pehk & J. Paasivirta*, *Org. magn. Res.* **5**, 277 (1973).
 [22] *A. J. Jones & D. M. Grant*, d'après réf. 18a, page 71.
 [23] *G. B. Savitsky, P. D. Ellis, K. Namikawa & G. E. Maciel*, *J. chem. Physics* **49**, 2395 (1968).
 [24] *D. J. Sardella, J. B. Stothers*, *Canad. J. Chemistry* **47**, 3089 (1969).
 [25] *C. Delseeth, J. P. Kintzinger & Phan Thi Phuong Mai*, résultats non publiés.
 [26] *W. H. de Jeu*, *Mol. Phys.* **18**, 31 (1970).
 [27] *M. Karplus & J. A. Pople*, *J. chem. Physics* **38**, 2803 (1963).
 [28] *B. N. Figgis, R. G. Kidd & R. S. Nyholm*, *Proc. Royal Soc. London, A* **269**, 469 (1962).
 [29] *O. Eisenstein*, Communication privée. Résultats non publiés.
 [30] Programme Gaussian 70 n° 236 du Q.C.P.E., de *W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton & J. A. Pople*.
 [31] *L. Libit & R. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 1370 (1974).

51. The Lead Tetraacetate Reaction of Alcohols Containing a Small Ring¹⁾. Part II²⁾. Cyclobutane-methanols and Cyclopropane-ethanols

by Mihailo Lj. Mihailović³⁾, Jovan Bošnjak and Živorad Čeković

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(4. XI. 75)

Summary. The leadtetraacetate and lead tetraacetate/metal chloride oxidations of cyclobutane-methanol, cyclopropane-ethanol and the corresponding α, α -dimethyl alcohols have been investigated and compared with the oxidative reactions of cyclobutane-carboxylic acid, cyclopropane-acetic acid and 4-pentenoic acid, performed with the same reagents and under similar conditions. It was found that alcohol β -fragmentation and acid decarboxylation follow a remarkably similar mechanistic course, affording comparable results when the substrates are of the same structural type (**1**, **2** and **5**; **3**, **4** and **6**) or are converted to the same intermediate alkyl radical fragments (**3**, **4**, **6** and **7**). In addition, cyclization products formed from cyclopropane-ethanol (dihydropyran derivative **31**) and 4-pentenoic acid (γ -lactones **38**) have been isolated and identified.

In one of our previous publications [2] we presented partial results on the oxidation of cyclobutane-methanol (**1**) with lead tetraacetate (hereafter referred to as LTA). Because of some interesting features concerning the β -fragmentation process in this

1) Commun. 33 on 'Reactions with lead tetraacetate'. For Commun. 32 see [1].

2) For Part I see [2].

3) Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Studentski trg 16, P.O.B. 550, 11001 Belgrade, Yugoslavia.