

131. Résonance magnétique nucléaire de ^{13}C et ^{17}O d'éthers aliphatiques. Effets γ entre les atomes d'oxygène et de carbone

par Claude Delseth et Jean-Pierre Kintzinger¹⁾

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

(14.II.78)

Summary

The ^{13}C - and ^{17}O -chemical shifts of 31 aliphatic ethers are measured and discussed. The ^{17}O -chemical shifts of the ethers ROR' correlate with chemical shifts for the methylene groups of the corresponding alkanes $\text{RCH}_2\text{R}'$. The constant of proportionality can be related to the orbital expansion term $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$. The δ_c for carbon atoms can also be correlated with δ_c for the corresponding alkanes. The origin of the correlation is discussed taking into account the conformational modifications resulting from introduction of an oxygen atom in an alkyl chain.

Introduction. - De nombreux travaux de RMN. du ^{13}C prouvent l'existence de règles d'additivité et de corrélation [1] [2] permettant la prévision des déplacements chimiques. Ainsi les règles de *Roberts et al.* [3] lient les déplacements chimiques des atomes de carbone des alcools ROH à ceux des alcanes $\text{R}-\text{CH}_3$ tandis que celles de *Konno & Hikino* [4] établissent des corrélations entre les éthers ROR' et les alcools ROH et $\text{R}'\text{OH}$. Lors d'une étude par RMN. de ^{13}C et de ^{17}O d'aldéhydes et de cétones [5], nous avons pu montrer que les déplacements chimiques des atomes de carbone et d'oxygène du groupe carbonyle étaient liés à ceux des atomes de carbone de la double liaison de l'alcène $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ dérivant de $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$. Dans ce qui suit, nous avons mesuré les déplacements chimiques du carbone et de l'oxygène d'une série d'éthers aliphatiques dans le but de rechercher les corrélations pouvant exister entre ces déplacements chimiques et ceux des atomes de carbone des alcanes correspondants. Nous tenterons aussi d'expliquer ces relations en tenant compte des modifications structurales résultant du remplacement d'un groupe méthylène par un atome d'oxygène [6].

Préparation des substrats. - Les éthers qui ne sont pas d'origine commerciale sont préparés selon des méthodes classiques référencées dans le *Tableau de résultats*. Les dérivés méthylés de la série dioxannique-1,3 sont préparés à partir des propanediols-1,3 substitués par formation d'acétals de l'acétaldéhyde par catalyse

¹⁾ Adresse actuelle: Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8, F-67008 Strasbourg Cédex.

Tableau 1. *Déplacements chimiques des atomes d'oxygène et de carbone des éthers ROR'^a*. La position de l'atome de carbone par rapport à l'oxygène est indiquée par les lettres α , β , γ , δ , ϵ . Les valeurs données entre parenthèses sont les différences de déplacements chimiques entre l'atome de carbone ζ des éthers et l'atome de carbone homologue de l'alcane correspondant RCH₂R' [11] [12]

N ^o	R	R'	O	C _{α}	C _{β}	C _{γ}	Autres
1	Me	Me	-52,5	59,7 (44,3) [9]			
2 [13]	Me		-22,5	57,5 (44,5) [9]			
		Et		67,7 (42,8) [9]	14,7 (1,6) [9]		
3 [14]	Me		-28,5	58,3 (44,8)			
		Pr		74,7 (40,6)	23,2 (1,0)	10,7 (-2,8)	
4 [14]	Me		-2,0	55,6 (44,1)			
		<i>i</i> Pr		72,9 (43,0)	21,8 (-0,1)		
5	Me		-28,5	58,3 (44,6)			
		Bu		72,7 (41,0)	32,2 (0,5)	19,6 (-3,1)	14,0 (0,3)
6 [14]	Me		-30,0	58,5 (44,2)			
		<i>i</i> Bu		80,0 (38,1)	28,7 (0,8)	19,4 (-3,3)	
7 [14]	Me		-8,5	55,9 (44,5)			
		<i>s</i> Bu		78,1 (41,3)	29,2 (-0,2) CH ₂ 18,7 (0,0) CH ₃	9,7 (-1,7)	
8 [15]	Me		8,5	48,6 (40,1) [9]			
		<i>i</i> Bu		72,1 (41,8) [9]	26,7 (-2,0) [9]		
9 [14]	Me		-27,5	58,3 (44,6)			
		Pe		73,0 (41,0)	29,6 (0,6)	28,6 (-3,4)	22,7 (0,1) δ 14,0 (0,3) ϵ
10 [14]	Me		-32,5	59,1 (44,0)			
		<i>néo</i> Pe		83,8 (36,5)	32,1 (1,5)	26,8 (-2,7)	
11 [14]	Me		-16,5	56,3 (45,8)			
		<i>s</i> Pe		83,5 (41,1)	25,8 (0,6)	9,5 (-1,0)	
12 [14]	Me		-29,5	58,3 (44,7)			
		<i>i</i> Pe		71,3 (41,6)	38,8 (-0,1)	25,3 (-2,8)	22,7 (0,3)
13 [14]	Me		-29,5	58,2 (44,3)			
		<i>néo</i> Hex		70,1 (43,1)	43,0 (-1,1)	29,6 (-0,5)	29,9 (0,7)
14	Et		6,5	65,9 (43,7)	15,4 (1,9)		
15 [14]	Et		1,7	66,1 (43,4)	15,3 (1,6)		
		Pr		72,5 (40,8)	23,3 (0,6)	10,7 (-3,0)	
16 [14]	Et		28,0	63,3 (42,5)	15,7 (1,4)		
		<i>i</i> Pr		71,1 (43,2)	22,3 (-0,4)		
17	Et		-1,5	66,2 (43,6)	15,4 (1,7)		
		Bu		70,5 (41,5)	32,3 (0,3)	19,7 (-2,9)	14,0 (0,3)
18 [14]	Et		-1,0	66,2 (43,2)	15,2 (1,6)		
		<i>i</i> Bu		77,8 (38,9)	28,7 (0,6)	19,5 (-2,9)	
19 [14]	Et		24,5	63,7 (43,5)	15,7 (1,8)		
		<i>s</i> Bu		76,6 (42,3)	29,6 (-0,1) CH ₂ 19,4 (0,6) CH ₃	9,8 (-1,1)	
20 [15]	Et		40,5	56,7 (38,6)	16,4 (1,3)		
		<i>t</i> Bu		72,2 (41,6)	27,7 (-1,8)		
21 [14]	Et		1,5	66,1 (43,4)	15,3 (1,7)		
		Pe		70,9 (41,5)	29,9 (0,5)	28,8 (-3,3)	22,8 (0,1) δ 14,1 (0,5) ϵ
22 [14]	Et		-3,5	66,7 (43,0)	15,2 (1,3)		
		<i>néo</i> Pe		81,3 (37,2)	32,1 (2,0)	26,9 (-2,3)	
23 [14]	Et		15,0	64,2 (43,2)	15,8 (1,7)		
		<i>s</i> Pe		81,8 (41,2)	26,4 (0,8)	9,7 (-0,9)	
24	Pr		-3,5	72,7 (40,7)	23,4 (0,8)	10,8 (-2,9)	

Tableau 1 (suite)

N°	R	R'	O	C _α	C _β	C _γ	Autres
25	Pr		24,0	69,9 (40,2)	23,8 (0,8)	10,7 (-2,9)	
		<i>i</i> Pr		71,3 (43,2)	22,3 (-0,1)		
26	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	52,5	68,3 (42,6)	23,0 (0,3)		
27	<i>i</i> Pr		62,5	63,4 (38,1)	25,3 (0,6)		
		<i>t</i> Bu		72,7 (41,8)	28,5 (-1,4)		
28	Bu	Bu	- 7,0	70,7 (41,3)	32,3 (0,3)	19,7 (-3,0)	14,0 (0,2)
29	<i>s</i> Bu	<i>s</i> Bu	41,5	74,5 (42,5)	30,4 (-0,1)	10,1	
				74,0 (42,1)	30,0 (0,5) CH ₂	9,9 (-1,0)	
					20,6 (-1,1) CH ₃		
					20,0 (1,0)		
30 [16]	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	76,0	73,6 (41,2)	31,8 (0,0)		
31	<i>i</i> Pe	<i>i</i> Pe	- 7,0	69,3 (42,3)	38,9 (-0,2)	25,3 (-2,8)	22,7 (0,3)

a) Une partie des mesures de δ_{O} a été effectuée lors du travail de diplôme de M^{lle} Phan Thi Phuong Mai (Lausanne 1974).

acide [7]. Le diméthoxypropane est préparé d'après [8]. L'analyse par chromatographie gazeuse et RMN. de ¹³C du diméthyl-2,5-dioxanne-1,3 révèle la présence d'un mélange d'environ 15% d'isomère *cis* et de 85% d'isomère *trans*.

Mesure des spectres. - Les spectres de ¹⁷O-RMN. sont enregistrés sur un spectromètre Bruker HX 90 opérant à 12,2 MHz en mode Fourier dans les conditions indiquées précédemment [5]. Les déplacements chimiques sont mesurés à partir du signal du nitrométhane en concentration 2M. La conversion par rapport au signal de l'eau acidifiée en capillaire externe se fait selon:

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}} = \delta_{\text{CH}_3\text{NO}_2} - 602,5$$

Un signe positif indique un déblindage. Les mesures sont effectuées à température ambiante (25°) sauf pour les oxydes de dibutyle et de diisopentyle qui ont été chauffés à 100° afin d'affiner les raies. La largeur de raie augmente régulièrement en fonction de la taille de la molécule, passant de 30 Hz pour l'oxyde de diméthyle à 200 Hz pour l'oxyde de diisopentyle. Selon la largeur de la raie, la précision des mesures de déplacement chimique est de 0,5 ou 1 ppm. Les spectres de ¹³C-RMN. sont enregistrés sur un appareil Bruker WP 60 DS à 15,08 MHz en mode Fourier. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS interne pour des solutions (rapport soluté/solvant 1:1 v/v) dans un mélange CDCl₃/CCl₄/TMS (proportions 5:4:1). La précision des mesures est de 0,2 ppm. Les résultats sont en bon accord avec des mesures antérieures [9] [10] mais il existe une différence systématique inexplicable de l'ordre de - 1 ppm par rapport aux mesures de Konno & Hikino [4].

Résultats. - Pour la série d'éthers observés la gamme des déplacements chimiques de l'oxygène est supérieure à 120 ppm (Tableau 1). Un atome de carbone en β de l'oxygène déblindé l'oxygène alors qu'un atome de carbone en γ le blinde. Au delà de cette position les effets exercés sont de faibles déblindages, dont les valeurs sont à la limite de précision expérimentale. Il existe une bonne corrélation

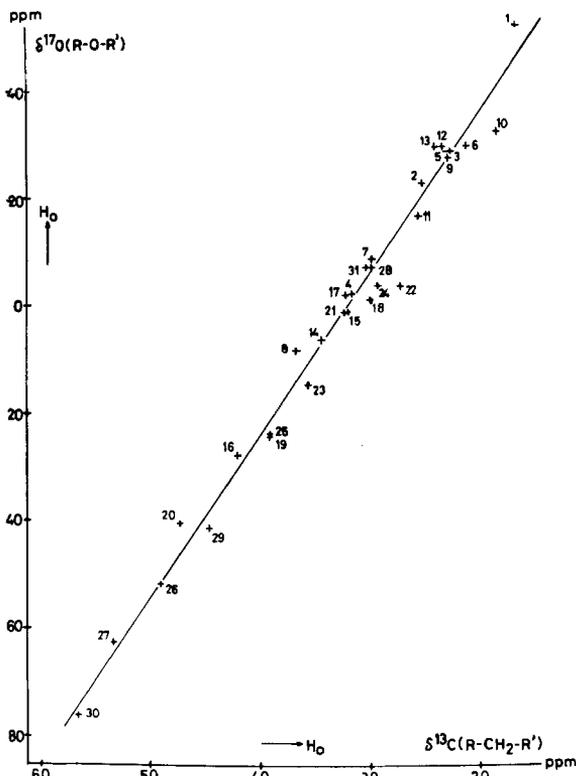


Fig. 1. Déplacements chimiques de l'atome d'oxygène des éthers ROR' en fonction de ceux de l'atome de carbone du groupe méthylène des alcanes RCH₂R'

entre les déplacements chimiques δ_O de l'atome d'oxygène des éthers R-O-R' et ceux δ_C de l'atome de carbone du groupe méthylène de l'hydrocarbure R-CH₂-R' (Fig. 1). La droite de régression linéaire calculée a pour équation:

$$\delta_O = 2,96 \delta_C - 93,6 \quad (1)$$

et le coefficient de corrélation est égal à 0,983. Les points représentatifs des éthers dont l'atome d'oxygène subit plusieurs effets γ de la part d'une chaîne alkyle s'écartent le plus de la droite de corrélation.

En RMN. du ¹³C, les déplacements chimiques de la majorité des éthers sont corrélés à ceux des alcanes correspondants selon une loi du type:

$$\delta_\xi^{\text{éther}} = a_\xi \delta_\xi^{\text{alcane}} + b_\xi \quad (2)$$

La lettre ξ désigne la position de l'atome de carbone par rapport à celui d'oxygène alors que a_ξ et b_ξ (Tableau 2) sont les paramètres de la droite de corrélation calculée pour la position ξ . Seuls les éthers ayant un groupe tertiobutyle échappent à cette règle.

Discussion. - a) *Corrélation $\delta^{17}O/\delta^{13}C$.* Les déplacements chimiques de ¹⁷O et ¹³C sont régis par les variations du terme paramagnétique σ_p de Karplus-Pople [17]:

Tableau 2. Paramètres des droites de corrélation liant les déplacements chimiques des atomes de carbone des éthers ROR' à ceux des alcanes RCH₂R'

Position	a _ξ	b _ξ	ρ _ξ (N)	σ _ξ
α	0,81	47,4	0,989 (48)	0,8
β	0,935	2,3	0,995 (41)	0,5
γ	0,945	-1,2	0,988 (20)	0,8
δ	1,01	0	0,999 (8)	0,17

ρ_ξ(N) est le coefficient de corrélation calculé pour N points alors que σ_ξ est l'écart type. Pour prédire les déplacements chimiques des éthers tertiobutyliques il faut appliquer une correction de -5 ppm pour C_α et de -2 ppm pour C_β.

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

où ΔE est l'énergie d'excitation moyenne, ⟨r⟩_{2p} est le rayon moyen de l'orbitale 2p et Σ Q_{AB} une somme des termes des matrices de population et de recouvrement calculables à partir des fonctions d'onde décrivant la molécule. Lors de l'addition d'un groupe méthyle en β ou en γ de l'atome d'oxygène d'un éther, ou de l'atome de carbone de l'alcane correspondant, on peut admettre que la densité électronique n'est que peu modifiée sur ces atomes et que les déplacements chimiques observés résultent avant tout de variations de ΔE [18]. Pour une variation donnée de ΔE, les déplacements chimiques du ¹⁷O sont donc amplifiés d'un facteur

$$\frac{\langle r^{-3} \rangle_{2p} O (\Sigma Q_{AB})_{\text{éther}}}{\langle r^{-3} \rangle_{2p} C (\Sigma Q_{AB})_{\text{alcane}}}$$

par rapport à ceux de ¹³C des alcanes. Avec les valeurs de ⟨r⟩ et de Σ Q calculées selon Pople [17] [19] on obtient un facteur d'amplification de 2,3. Expérimentalement le facteur est égal à 2,96; ce qui indique que les variations de ΔE pour les éthers sont sensiblement supérieures à celles de ΔE pour les alcanes. Il n'est certes pas possible de relier a priori les variations de ΔE à des variations d'énergie d'orbitales moléculaires particulières, mais on peut toutefois noter qu'il existe une bonne corrélation entre le déblindage de l'atome d'oxygène dans la série R-O-R (R = Me, Et, iPr, tBu) et la diminution du potentiel de première ionisation de ces éthers [20].

Les effets γ_O subis par l'atome d'oxygène augmentent régulièrement dans la série propyle, isobutyle, néopentyle (Tableau 3) sans être toutefois rigoureusement proportionnels aux effets γ_C des alcanes. L'effet γ_O subi est une moyenne pondérée d'un effet γ entre le carbone et l'oxygène pour une conformation gauche (γ_{Og}) et d'un éventuel effet γ pouvant exister pour une conformation anti (γ_{Oa}) [21]. Les

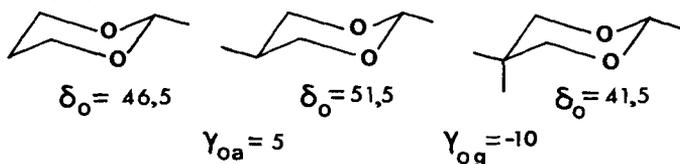
Tableau 3. Effects γ_O, Δα'₃, γ_C mesurés pour les éthers ROR' (R' = Pr, iBu, néoPe).

Les effets γ_O, Δα'₃ et γ_C sont obtenus de la façon suivante: γ_O = δ_O(ROR') - δ_O(ROEt), Δα'₃ = α'(ROCH₂-) - 43,1 γ_C = γ' + γ - δ où γ' est lu dans le Tableau 1 et γ et δ sont les effets γ et δ des hydrocarbures [12]

Produits	γ _O	Δα' ₃	γ _C
R-O-Pr ^a)	- 5	- 2,4	- 6,4
R-O-iBu ^b)	- 7,5	- 4,6	- 6,6
R-O-néoPe ^b)	- 10	- 6,3	- 6

^a) R = Me, Et, Pr; ^b) R = Me, Et.

valeurs $\gamma_{Oa} = +5$ et $\gamma_{Og} = -10$ sont mesurables directement sur la série de dioxanes-1,3 suivants [22]:



Ces valeurs sont en accord avec l'effet γ_O mesuré pour les éthers propyliques en tenant compte d'une répulsion 1-4 entre H et un doublet de l'oxygène de 0,15 kcal/mol (voir plus bas). Mais, pour rendre compte du blindage de l'atome d'oxygène des éthers néopentyliques il faut admettre que le deuxième effet γ_{Og} est moins intense que le premier.

La comparaison du diméthoxypropane ($\delta_O = -29,5$ ppm) au méthoxyéthane fait apparaître un blindage de l'atome d'oxygène de -7 ppm. Ce blindage doit provenir des effets γ_{Oa} et γ_{Og} précédents pondérés par les populations des conformères *aaa* (population x ; $\gamma_O = 1/2 (\gamma_{Oa} + \gamma_{Og})$) et *ag ± g ± a* (population $(1-x)$; $\gamma_O = \gamma_{Og}$).

D'après $x = 0,4$ on calcule que l'énergie d'interaction 1-4 entre un doublet de l'atome d'oxygène et un atome d'hydrogène ayant un caractère acide est une attraction de $-0,6$ kcal/mol, résultat en accord avec les conclusions de Dale [6] concernant les groupements dioxa-1,5.

Le déplacement chimique du diméthoxyéthane ($\delta_O = -30$ ppm) est voisin de celui du méthoxybutane ($\delta_O = -28,5$ ppm) mais cette valeur unique pour une interaction γ entre atomes d'oxygène ne permet pas la séparation en effets γ_g et γ_a .

b) En ^{13}C -RMN, les règles de corrélation (2) présentent les mêmes caractéristiques que les règles établies pour les alcools [3], les amines [23] et les ammoniums [24] [25]:

- a_a est nettement inférieur à l'unité,
- b_a est d'autant plus élevé que l'hétéroélément X est plus électro-négatif,
- a_β et a_γ sont proches de l'unité; b_β est généralement un faible déblindage et b_γ un blindage.

Les valeurs des paramètres b_a et a_a de la corrélation (2) sembleraient indiquer que l'effet inductif introduit par l'oxygène est un déblindage de 47,4 ppm et que les effets de déblindage α et β exercés par les autres atomes de carbone s'atténuent progressivement [4] ainsi qu'il est apparent d'après les valeurs de a' du Tableau 1.

Une interprétation plus satisfaisante repose sur l'hypothèse d'un effet inductif constant auquel se rajoutent des perturbations provenant:

- i) du champ électrique du dipôle de l'oxygène,
- ii) de l'interaction H-C(1), H-C(4) s'exerçant dans le fragment $C_\alpha-O-C_\alpha-C_\beta$,
- iii) de l'effet γ *anti* entre atomes d'oxygène et de carbone.

i) La théorie du déplacement chimique créé par des charges électriques prévoit qu'un atome de carbone quaternaire ne subit pas (ou peu) de déplacement [26]. L'effet inductif de base d'un atome d'oxygène est donc un déblindage de 41,7 ppm (valeur de a' pour les éthers tertiobutyliques). En revanche, les atomes de carbone tertiaires, secondaires et primaires, subiront un déblindage supplémentaire.

ii) Pour les éthers tertio-butyliques, les interactions H-C(1), H-C(4) du type $C_\alpha-O-C_\alpha-C_\beta'$ sont inévitables et un effet γ entre C_α et C_β' plus intense que l'effet γ entre C_α et C_β' de l'alcane $C_\alpha-CH_2-C_\alpha-C_\beta'$ est attendu. Ainsi pour l'atome de carbone en α de l'atome d'oxygène de la chaîne R (R = Me, Et) des éthers tertio-butyliques R-O-*t*Bu, α' est réduit de -4,2 ppm par rapport à l'atome de carbone homologue des éthers méthyliques R-O-CH₃. Considérant qu'une interaction H-C(1), H-C(4) dans un alcane crée un blindage de -5,4 ppm [27] et que la réduction de α' pour une interaction H-C(1), H-C(4) d'un éther est de -2,1 ppm, on en conclut que l'effet γ_g des éthers est de -7,5 ppm. En notant que le groupe méthyle du méthoxyéthane est blindé de -2,2 ppm par rapport à l'oxyde de diméthyle, on calcule que la population en conformère gauche dans $C_\alpha-O-C'_\alpha-C'_\beta$ est de 29%, ce qui correspond à une répulsion H-C(1), H-C(4) de 1,1 kcal/mol pour un fragment $C_\alpha-O-C_\alpha-C_\beta'$.

iii) Dans les séries Me-O-R et Et-O-R (R = Pr, *iso*Bu, *néo*Pe) on observe que pour l'atome de carbone en α de l'atome d'oxygène dans la chaîne R le terme α' est réduit de -2,4, -4,6, -6,3 ppm respectivement par rapport au même atome de carbone d'une chaîne éthyle (colonne $\Delta\alpha'_3$ du Tableau 3). Si on fait l'hypothèse que la valeur de $\Delta\alpha'_3$ est proportionnelle à la probabilité d'avoir un atome de carbone antipériplanaire par rapport à l'atome d'oxygène, on peut calculer que l'interaction 1,4 entre un doublet de l'oxygène et un atome d'hydrogène est une répulsion de 0,15 kcal/mol, ce qui est en accord avec les conclusions de Dale *et al.* [28] concernant la légère préférence conformationnelle *anti* de la liaison $C_\alpha-C_\beta$ des chaînes propyles des éthers. Il convient toutefois de remarquer que ce terme correctif $\Delta\alpha'_3$ disparaît lorsque l'atome de carbone en γ est quaternaire (R = *néo*Hex).

Les déplacements chimiques des atomes de carbone en α de l'atome d'oxygène peuvent donc être prédits à partir des déplacements chimiques des alcanes selon une loi du type

$$\delta_{\text{éther}} = \delta_{\text{alcane}} + \alpha' + \sum_i \Delta\alpha'_i \quad (4)$$

où α' représente l'effet inductif introduit par l'oxygène: 41,7 ppm.

$\Delta\alpha'_1$ tient compte de l'effet de champ électrique sur des atomes de carbone primaires (+2,7 ppm); secondaires et tertiaires (+1,4 ppm),

$\Delta\alpha'_2$ tient compte des interactions stériques H-C(1), H-C(4) des éthers tertio-butyliques: $\Delta\alpha'_2 = -4,2$ ppm,

$\Delta\alpha'_3$ tient compte de l'effet γ antipériplanaire: $\Delta\alpha'_3 = -2,1$ ppm par l'atome de carbone en γ de l'atome d'oxygène.

La loi d'additivité ainsi obtenue est bien sûr plus précise que la loi de corrélation (2) (écart type de 0,6 ppm) car elle emploie plus de paramètres, mais elle a l'avantage d'être plus logique car elle est fondée sur des perturbations prévisibles. Pour les atomes de carbone en β de l'atome d'oxygène, la loi de corrélation (2) est bonne et la construction d'une règle d'additivité du type (4) s'avère inutile car même avec trois paramètres $\Delta\beta'$ la corrélation ne s'améliore pas. En revanche, pour les atomes de carbone en γ , une amélioration notable est obtenue (écart type de 0,6 ppm) avec $\gamma' = -3$ ppm et $\Delta\gamma'_1 = +2$ ppm pour tenir compte de la compétition entre les interactions 1-4 H-C, C-H et H-C, O dans les éthers isobutyliques.

Conclusion. - Cette étude nous a permis d'attribuer des déplacements chimiques à chacun des atomes du fragment O-Pr selon que la conformation du lien $C_\alpha-C_\beta$ soit *anti* ou *gauche*. Pour une conformation *anti*, l'atome d'oxygène est déblindé de 5 ppm par C_γ alors qu'un blindage de -10 ppm existe pour une conformation *gauche*. Le déblindage α' introduit par l'atome d'oxygène sur l'atome C_α est réduit de -6,3 ppm pour une conformation *anti* par rapport à une conformation *gauche*. Les déplacements chimiques des atomes C_β et C_γ sont indépendants de la conformation. Ces différences de déplacements chimiques entre les conformères *gauche* et *anti* sont trop complexes pour ne dépendre que du mécanisme hyperconjugatif de l'effet γ *anti* proposé par *Eliehl et al.* [21], et la sensibilité des effets γ au degré de substitution de C_α et de C_γ [4] [29] confirme l'importance des déplacements chimiques induits par les champs électriques [30].

Nous tenons à remercier M. le Professeur *H. Dahn* pour l'attention qu'il a porté à ce travail ainsi que le *Fonds national suisse pour la recherche scientifique* pour son aide financière (projet de recherche 2.772.72).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 'Carbon-13-NMR. Spectroscopy', *J. B. Stothers*, Academic Press, New York, London 1972.
- [2] '¹³C-NMR. Spectroscopy', *E. Breitmaier & W. Voelter*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974.
- [3] *J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. L. Kroschwitz & H. J. Reich*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1338 (1970).
- [4] *C. Konno & H. Hikino*, *Tetrahedron* 32, 325 (1976).
- [5] *C. Delseh & J. P. Kintzinger*, *Helv.* 59, 466 (1976), erratum. *Helv.* 59, 1411 (1976).
- [6] *J. Dale*, *Tetrahedron* 30, 1683 (1974).
- [7] *E. L. Eliehl & M. C. Knoeber*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3444 (1962).
- [8] *W. Baker & F. B. Field*, *J. chem. Soc.* 1932, 86.
- [9] *M. Christl, H. J. Reich & J. D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 3463 (1971).
- [10] *E. Lippmaa & T. Pehk*, *Eesti NVS Tead. Akad. Tomi. Keem. Geol.* 17, 210 (1968).
- [11] *D. M. Grant & E. G. Paul*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2984 (1964).
- [12] *L. P. Lindeman & J. Q. Adams*, *Analyt. Chemistry* 43, 1245 (1971).
- [13] *A. Mailhe & F. de Godon*, *C. r. séances hébd. Acad. Sci.* 170, 329 (1920).
- [14] 'Organikum', Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971, page 223.
- [15] *J. F. Norris & C. W. Rigby*, *J. Amer. chem. Soc.* 54, 2088 (1932).
- [16] *J. L. Erickson & W. A. Ashton*, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 1769 (1941).
- [17] *M. Karplus & J. A. Pople*, *J. chem. Physics* 38, 2803 (1963).
- [18] *N. C. Baird & K. C. Teo*, *J. magn. Res.* 24, 87 (1976).
- [19] *J. A. Pople*, *J. chem. Physics* 37, 53 (1962).
- [20] *B. J. Cocksey, J. H. D. Eland & C. J. Danby*, *J. chem. Soc. (B)* 1971, 790. *J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl & F. H. Field*, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand.*, 26, 124 (1969). Cités par *C. Batich, E. Heilbronner, C. B. Quinn & J. R. Wiseman*, *Helv.* 59, 512 (1976).
- [21] *E. L. Eliehl, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. L. Willer, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Dach, E. Wenkert, F. M. Schell & D. W. Cochran*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 322 (1975).
- [22] *D. Quarroz*, Travail de diplôme, Lausanne 1973.
- [23] *H. Eggert & C. Djerassi*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 3710 (1973).
- [24] *D. J. Hart & W. T. Ford*, *J. org. Chemistry* 39, 363 (1974).
- [25] *J. P. Kintzinger & Thi Thanh Tam N'Guyen*, à paraître.
- [26] *J. G. Batchelor*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 3410 (1975).
- [27] *D. K. Dalling & D. M. Grant*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6612 (1967).
- [28] *J. Dale & D. G. T. Greig*, *Acta chem. Scand.* B28, 697 (1974).
- [29] *R. G. S. Ritchie, N. Cyr & A. S. Perlin*, *Canad. J. Chemistry* 54, 2301 (1976). *W. A. Ayer, L. M. Browne, S. Fung & J. B. Stothers*, *Canad. J. Chemistry* 54, 3272 (1976).
- [30] *H. J. Schneider & W. Freitag*, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 8363 (1977).