

CHROM. 10,621

ANALYSE STRUCTURALE DES MÉTHYL ET DIMÉTHYL CYCLOHEXANOLS PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ LIQUIDE ET RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU ^{13}C

M. F. GRENIER-LOUSTALOT*, A. ZAHIDI, J. BONASTRE et P. GRENIER

Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Avenue Philippon, 64000 Pau (France)

(Reçu le 26 juillet, 1977)

SUMMARY

Structural analysis of methyl and dimethyl cyclohexanols using gas-liquid chromatography and C^{13} nuclear magnetic resonance

Kováts' retention indices and C^{13} chemical shifts of all twenty dimethyl cyclohexanols have been measured and assigned. It has been found that there are good linear relationships between carbon chemical shifts and the Kováts' indices.

INTRODUCTION

Nos précédents travaux^{1,2} en chromatographie en phase gazeuse sur les effets d'additivité des substituants sur les cycles nous ont conduit à nous interroger sur les possibilités de détermination de structure à partir des seules valeurs de rétention chromatographique. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude des méthyl et diméthyl cyclohexanols; cependant, quelques différences d'interprétation des spectres résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) du ^{13}C dans deux articles récents^{3,4} nous ont toutefois amenés à appuyer notre raisonnement sur une nouvelle détermination des structures par R.M.N. du ^{13}C . Cette contrainte nous a obligés à séparer les différents isomères par chromatographie préparative afin de posséder les produits à une pureté supérieure à 95%.

Nous proposons, dans ce travail, une méthode incrémentielle permettant d'attribuer la structure des diméthyl par chromatographie en phase vapeur, ainsi qu'une relation reliant les déplacements chimiques ^{13}C des carbones aux indices de rétention des composés étudiés.

ÉTUDE STRUCTURALE PAR R.M.N. DU ^{13}C

Partie expérimentale

Les composés utilisés sont commercialisés; leur purification et séparation ont été faites sur un appareil préparatif Hupe-Buch. Les spectres R.M.N. ^{13}C ont été

* Attachée de Recherche au C.N.R.S.

enregistrés sur un appareil Bruker WP 60 (fréquences 15.08 MHz); les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (solvant CDCl_3).

Structure des composés étudiés

Nous avons enregistré afin de déterminer les structures des différents composés étudiés: (a) les spectres complètement découplés⁵⁻⁷, (b) les spectres "off resonance" ou partiellement découplés⁵⁻⁷, et (c) les spectres non découplés par la méthode du "gate decoupling"⁵⁻⁷.

A partir de ces trois séries de spectres et compte tenu des résultats antérieurs³⁻⁷ sur les effets α , β et γ des groupements hydroxyle et méthyle déterminés sur des composés modèles (Tableau I), nous avons pu prévoir à partir de règles d'additivité déjà décrites⁴ les structures des différents diméthyl cyclohexanols étudiés.

TABLEAU I

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ^{13}C DES MÉTHYL CYCLOHEXANOLS

Solvant: CDCl_3 ; référence: TMS.

Composé	Orientation de OH et CH_3	Déplacements chimiques						
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	CH_3
Méthyl-2 cyclohexanol-1	ee*	75.9	40.3	34.3	26.1	23.1	35.8	19.0
	ae**	70.7	36.4	29.4	24.7	21.5	32.6	16.8
Méthyl-3 cyclohexanol-1	ee*	70.0	44.5	31.8	35.3	24.6	34.6	22.6
	ae**	65.9	41.6	26.5	34.6	22.1	33.1	20.3
Méthyl-4 cyclohexanol-1	ee*	70.3	35.6	33.9	32.2	33.9	35.6	22.2
	ae**	66.3	32.2	29.4	31.5	29.4	32.2	21.8

* Composé conformationnellement bloqué.

** Conformation privilégiée (75 à 85%).

Les résultats groupés dans le Tableau II indiquent les orientations préférentielles des groupements méthyle et hydroxyle des six séries des composés diméthylés étudiés.

ÉTUDE STRUCTURALE PAR CHROMATOGRAPHIE

Méthode expérimentale

Les divers cyclohexanols étudiés ont été chromatographiés sur deux solvants: le phtalate de diisodécyle moyennement polaire ($P = 30.2$) et l'Ucon 50 HB 2000 de polarité plus élevée ($P = 62.7$)¹⁰.

Les colonnes utilisées ont été réalisées par nos soins. Le support est du Chromosorb W AW de granulométrie 0.16-0.20 mm. Le tube est en acier inox de diamètre 1/8 de pouce. Le taux d'imprégnation du support en solvant est de 10%.

La position des pics chromatographiques est caractérisée par l'indice de rétention de Kováts⁶ calculé par la relation

$$I_x = 100 \frac{\log d'_{R(x)}/d'_{R(z)}}{\log d'_{R(z+1)}/d'_{R(z)}} + 100z$$

TABLEAU II
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ^{13}C DES DIMÉTHYL CYCLOHEXANOLS
 Solvant: CDCl_3 ; référence, TMS.

Composé	Orientation			Déplacements chimiques							
	OH	CH_3	CH_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	CH_3^{**}	CH_3^{***}
Diméthyl-2,3 cyclohexanol-1	a	e	e	71.5	43.3	32.8	35.4	20.5	33.9	16.4	20.0
	e	e	e	75.7	47.1	38.0	35.4	25.0	36.1	15.4	20.2
	e	e	a*	71.8	41.6	31.9	31.0	20.4	32.3	15.9	13.8
	e	a	e	73.5	40.4	34.9	27.6	24.4	28.4	5.2	19.5
Diméthyl-2,4 cyclohexanol-1	a	e	e	69.4	37.0	37.3	33.0	28.5	33.9	19.0	22.8
	e	e	e	76.0	39.9	43.3	32.6	34.4	35.7	19.1	22.3
	e	e	a	75.0	34.8	38.4	27.3	30.4	29.6	18.6	19.8
	a	a	e*	72.2	34.2	39.7	25.9	32.9	29.0	12.6	21.8
Diméthyl-2,5 cyclohexanol-1	a	e	e	70.5	36.7	28.5	35.5	25.7	42.9	18.7	22.5
	e	e	e	75.7	39.9	34.0	35.1	32.4	44.8	18.9	22.5
	e	e	a*	71.5	37.8	27.9	30.6	27.9	39.3	18.1	20.5
	e	a	e	72.3	33.8	31.0	28.6	32.2	37.8	11.1	22.5
Diméthyl-2,6 cyclohexanol-1	a	e	e	74.8	38.0	27.7	26.3	27.7	38.0	18.9	18.9
	e	e	e	81.9	40.2	34.8	26.0	34.8	40.2	19.2	19.2
	e	e	a*	77.5	33.8	32.1	20.3	31.0	33.6	18.5	13.9
Diméthyl-3,4 cyclohexanol-1	a	e	e	66.3	41.9	33.1	39.1	29.2	32.7	20.1	20.1
	e	e	e	70.3	44.8	37.9	38.7	34.1	36.0	20.3	19.7
	e	e	a	70.5	38.0	34.0	32.4	31.7	29.7	19.8	11.8
	e	a	e*	71.5	37.8	27.9	30.6	27.9	39.3	18.1	20.5
Diméthyl-3,5 cyclohexanol-1	a	e	a	66.6	41.5	26.3	44.6	26.3	41.5	22.9	22.9
	e	e	e	69.8	44.2	31.2	43.8	31.2	44.2	23.2	23.2
	e	a	c	65.8	40.5	28.5	40.8	26.3	45.0	19.5	22.9

* Conformation privilégiée (70 à 95%).

** Orientation du premier méthyle.

*** Orientation du deuxième méthyle.

où $d'_{R(z)}$ et $d'_{R(z+1)}$ sont les distances de rétention réduites (corrigées du volume mort) de deux n -alcane successifs possédant z et $z+1$ atomes de carbone et dont les pics chromatographiques encadrent celui du composé x de distance de rétention $d'_{R(x)}$. La précision sur ces valeurs généralement admise est de 0.5%. Leur variation avec la température est faible.

Méthode incrémentielle utilisée

Les indices de rétention se prêtent très facilement à une application incrémentielle. En effet, par définition, un groupement méthylène sur une chaîne linéaire a un incrément de 100. Ce raisonnement peut être étendu à tout autre groupement.

La présence d'un substituant méthyle sur un cycle cyclohexanique provoque l'augmentation de l'indice d'une valeur δI_{CH_3} connue par la différence:

$$\delta I_{\text{CH}_3} = I_{\text{Me cyclohexane}} - I_{\text{cyclohexane}}$$

De même, l'incrément du groupement hydroxyle est calculé par:

$$\delta I_{\text{OH}} = I_{\text{cyclohexanol}} - I_{\text{cyclohexane}}$$

TABLEAU III

INDICES DE RÉTENTION DES CYCLOHEXANES ET CYCLOHEXANOLS UTILISÉS COMME COMPOSÉS DE RÉFÉRENCE SUR PHTALATE DE DIISODÉCYLE DIDP à 120° et Ucon 50 HB 2000 à 100°. Ax. = axial; éq. = équatorial.

Composé	Structure*	DIDP à 120°	Ucon 50 HB 200 à 100°
<i>Cyclohexanes</i>			
Cyclohexane		692	715
Méthyl cyclohexane	éq.	755	775
Diméthyl-1,1 cyclohexane	ax.-éq.	800	835
Diméthyl-1,2 cyclohexane <i>cis</i>	éq.-ax.	864	887
Diméthyl-1,2 cyclohexane <i>trans</i>	éq.-éq.	832	860
Diméthyl-1,3 cyclohexane <i>cis</i>	éq.-éq.	810	820
Diméthyl-1,3 cyclohexane <i>trans</i>	éq.-ax.	835	852
Diméthyl-1,4 cyclohexane <i>cis</i>	éq.-ax.	835	855
Diméthyl-1,4 cyclohexane <i>trans</i>	éq.-éq.	810	822
<i>Cyclohexanols</i>			
Cyclohexanol		1012	1254
Méthyl-1 cyclohexanol-1**	ax.-éq.	1012	1309
Méthyl-2 cyclohexanol-1 <i>cis</i> **	ax.-éq.	1061	1270
Méthyl-2 cyclohexanol-1 <i>trans</i> **	éq.-éq.	1061	1282
Méthyl-3 cyclohexanol-1 <i>cis</i> **	éq.-éq.	1069	1295
Méthyl-3 cyclohexanol-1 <i>trans</i> **	ax.-éq.	1083	1315
Méthyl-4 cyclohexanol-1 <i>cis</i> **	ax.-éq.	1070	1296
Méthyl-4 cyclohexanol-1 <i>trans</i>	éq.-éq.	1080	1316

* Pour les cyclohexanols: OH-CH₃.

** Orientation préférentielle.

Cependant il reste à déterminer les incréments d'interactions entre groupements selon leurs orientations respectives.

Pour connaître l'influence des interactions méthyle-méthyle, nous avons utilisé les valeurs de rétention chromatographiques des diméthylcyclohexanes:

$$\delta I_{(\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3)} = I - (I_{\text{cyclohexane}} + 2 \delta I_{\text{CH}_3})$$

Pour les interactions méthyle-hydroxyle, nous considérons, d'une manière similaire, les valeurs chromatographiques des méthyl cyclohexanols

$$\Delta I_{(\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{OH})} = I - (I_{\text{cyclohexane}} + \delta I_{\text{OH}} + \delta I_{\text{CH}_3})$$

Les diverses valeurs ainsi obtenues sont portées dans les Tableaux IV et V.

Détermination de la structure des diméthyl cyclohexanols

Pour calculer l'indice de rétention d'un diméthyl cyclohexanol, on doit considérer: (a) une valeur due aux divers groupements qui est constante pour tous les isomères:

$$\delta I_c = I_{\text{cyclohexane}} + \delta I_{\text{OH}} + 2\delta I_{\text{CH}_3}$$

TABLEAU IV
INCRÉMENTS DE POSITION ET DE STRUCTURE POUR LES MÉTHYLES

Position de CH ₃		DIDP		Ucon	
		CH ₃ en 1		CH ₃ en 1	
		Éq.	Ax.	Éq.	Ax.
1	éq.				
	ax.	-18	-18	0	0
2	éq.	+14	+46	+25	+52
	ax.	+46	+14	+52	+25
3	éq.	-8	+17	-15	+17
	ax.	+17	-8	+17	-15
4	éq.	-8	+17	-13	+20
	ax.	+17	-8	+10	-13
Valeur d'un CH ₃		60		63	

TABLEAU V
INCRÉMENTS DE POSITION ET DE STRUCTURE POUR UN MÉTHYLE ET UN HYDROXYLE

Position de CH ₃		DIDP		Ucon	
		OH en 1		OH en 1	
		Éq.	Ax.	Éq.	Ax.
1	éq.				
	ax.	-63	-63	-5	-5
2	éq.	-14	-14	-32	-44
	ax.	-14	-14	-44	-32
3	éq.	+8	-6	+1	-19
	ax.	-6	+8	-19	+1
4	éq.	+5	-5	+2	-18
	ax.	-5	+5	-18	+2
Valeur du OH		320		539	

(soit 1138 pour le phtalate de diisodécyle et 1374 pour l'Ucon 50 HB 2000) et (b) une grandeur due aux interactions entre (1) les deux groupements méthyles et (2) le groupement hydroxyle et chacun des deux groupements méthyles, qui explique les différences de rétention observées.

Exemple de calcul (cas du diméthyl-2,4 cyclohexanol sur le phtalate de diisodécyle)

Pour le dérivé e-e-e on doit considérer: l'interaction e-e de deux méthyles en position 1-3, l'interaction e-e d'un OH en 1 et d'un méthyle en 2, et l'interaction e-e d'un OH en 1 et d'un méthyle en 4; soit:

$$I = 1138 - 8 - 14 + 5 = 1121$$

L'indice expérimental le plus proche dans le massif de quatre pics est de 1123.

Pour le dérivé a-e-e on doit considérer: l'interaction e-e de deux méthyles en position 1-3, l'interaction a-e d'un OH en 1 et d'un méthyle en 2, et l'interaction a-e d'un OH en 1 et d'un méthyle en 4; soit:

$$I = 1138 - 8 - 14 - 5 = 1111$$

correspondant à un pic chromatographique d'indice expérimental 1108.

Pour le dérivé e-e-a on doit considérer: l'interaction e-a de deux méthyles en position 1-3, l'interaction e-e d'un OH en 1 et d'un méthyle en 2, et l'interaction e-a d'un OH en 1 et d'un méthyle en 4; soit:

$$I = 1138 + 17 - 14 - 5 = 1136$$

correspondant à un pic chromatographique d'indice expérimental 1140.

Pour le dérivé e-a-e on doit considérer: l'interaction e-a de deux méthyles en position 1-3, l'interaction e-a d'un OH en 1 et d'un méthyle en 2, l'interaction e-e d'un OH en 1 et d'un méthyle en 4; soit:

$$I = 1138 + 17 - 14 + 5 = 1146$$

correspondant à un pic chromatographique d'indice expérimental 1152.

Par cette méthode, nous avons pu attribué une structure à chacun des 22 isomères des diméthyl cyclohexanols. Dans le Tableau VI, on constate une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées.

Cette attribution est en parfait accord avec les résultats obtenus par R.M.N. Notons toutefois que la détermination chromatographique ne nécessite pas la séparation préalable de chacun des isomères de position. Le travail expérimental en est ainsi très grandement facilité. Les quantités de produits mis en jeu en chromatographie sont également infiniment plus faibles.

L'ordre d'éluion est le même sur les deux solvants chromatographiques. Dans chaque série d'isomères, l'ordre est le suivant: pic A, composé a-e-e; pic B, composé e-e-e; pic C, composé e-e-a; pic D, composé e-a-e. Notons cependant que l'Ucon 50 HB 2000 favorisant le solubilisation des alcools permet une analyse plus facile.

RELATION ENTRE LES VALEURS CHROMATOGRAPHIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DE LA R.M.N. ¹³C

Cas du carbone C₁ porteur du groupement hydroxyle

Pour analyser les résultats issus de la R.M.N. par rapport à ceux de la chromatographie, nous avons considéré que ce carbone n'était concerné que par les interactions méthyle-hydroxyle. Nous avons ainsi calculé un incrément d'indice de rétention δI que nous avons porté en fonction du déplacement chimique.

Sur la Fig. 1, on remarque que les points se situent sur quatre droites correspondant aux quatre possibilités structurales. La droite des dérivés e-e-e porte également les points représentatifs des méthyl cyclohexanols e-e. Son origine coïncide avec le point correspondant au cyclohexanol équatorial. Il en résulte que:

$$\Delta = -0.167 \delta I + 70.4 \text{ ppm}$$

TABLEAU VI
INDICES CALCULÉS ET EXPÉRIMENTAUX DES DIMÉTHYL CYCLOHEXANOLS

Composé	Structure			DIDP		Ucon	
	OH	CH ₃	CH ₃	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Diméthyl-2,3 cyclohexanol	ax.	éq.	éq.	1132	1131	1336	1325
	éq.	éq.	éq.	1146	1141	1368	1350
	éq.	éq.	ax.	1164	1174	1375	1394
	ax.	éq.	ax.	1178	1185	1383	1408
Diméthyl-2,4 cyclohexanol	ax.	éq.	éq.	1111	1108	1297	1302
	éq.	éq.	éq.	1121	1123	1329	1332
	éq.	éq.	ax.	1136	1140	1341	1356
	ax.	éq.	éq.	1146	1152	1349	1370
Diméthyl-2,5 cyclohexanol	ax.	éq.	éq.	1110	1108	1298	1296
	éq.	éq.	éq.	1126	1121	1330	1318
	éq.	éq.	ax.	1135	1141	1343	1352
	ax.	éq.	éq.	1149	1156	1351	1366
Diméthyl-2,6 cyclohexanol	ax.	éq.	éq.	1102	1104	1271	1268
	éq.	éq.	éq.	1102	1104	1295	1288
	ax.-éq.	éq.	ax.	1127	1137	1315	1395
Diméthyl-2,4 cyclohexanol	ax.	éq.	éq.	1141	1139	1362	1336
	éq.	éq.	éq.	1165	1157	1402	1382
	ax.-éq.	éq.	ax.	1185	1185	1409	1420
Diméthyl-3,5 cyclohexanol	ax.	éq.	éq.	1118	1119	1321	1331
	éq.	éq.	éq.	1146	1144	1361	1360
	ax.-éq.	éq.	ax.	1157	1155	1373	1380

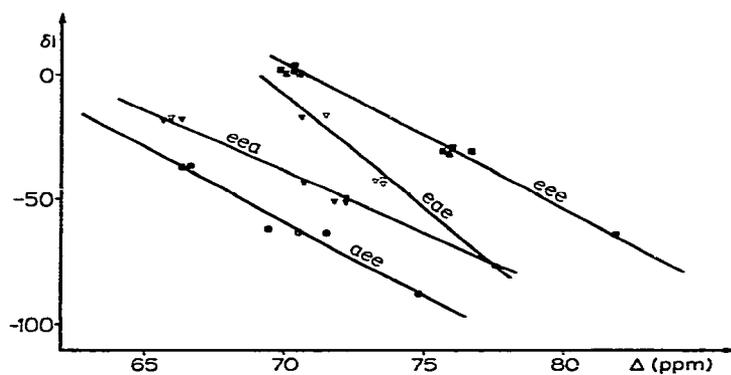


Fig. 1. Calcul des déplacements chimiques du carbone C₁ en R.M.N. ¹³C à partir des incréments d'indice de rétention chromatographique. Solvants, Ucon 50 HB 2000, CDCl₂.

La droite correspondant aux dérivés a-e-e est parallèle à la précédente

$$\Delta = -0.167 \delta I + 60.0 \text{ ppm}$$

La différence d'origine est proche de deux fois l'incrément entre un OH axial et un OH équatorial relevé sur le cyclohexanol ($\delta C_{\text{OH}(\text{eq.})} - \delta C_{\text{OH}(\text{ax.})} = 5.70$; δC = déplacement chimique du cyclohexanol).

Pour les composés e-a-e et e-e-a on observe deux droites ayant pour origine le diméthyl-2,6 cyclohexanol et s'écartant vers les droites caractéristiques des orientations e-e-e et a-e-e. Notons que la droite des composés e-e-a porte les valeurs des méthyl cyclohexanols e-a.

La linéarité moins bonne que pour les orientations précédentes peut être expliquée par la présence d'isomères de rotation (de 5 à 20%) pour les composés suivants: 2-3, e-e-a \rightleftharpoons a-a-e; 2-4, e-a-e \rightleftharpoons a-e-a; 2-5, e-e-a \rightleftharpoons a-a-e; 2-6, e-e-a \rightleftharpoons a-a-e; 3-4, e-a-e \rightleftharpoons a-e-a; ceci ne permettant d'avoir que des grandeurs moyennisées sensibles à la polarité du solvant et à la température⁹. Il conviendrait pour être parfaitement rigoureux d'utiliser le même solvant, la même température et la même concentration dans les deux techniques.

TABLEAU VII

CALCUL DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DU C₁ EN R.M.N. ¹³C À PARTIR DES INCRÉMENTS D'INDICE DE RÉTENTION CHROMATOGRAPHIQUE

R.M.N.: solvant, CDCl₃; référence, TMS; température, 33°. Chromatographie: solvant, Ucon 50 HB 2000; température, 100°. Equations: (a) $\Delta I = -0.167 \delta I + 70.4$ (e-e-e); (b) $\Delta I = -0.167 \delta I + 60.0$ (a-e-e); (c) $\Delta I = -0.119 \delta I + 68.5$ (e-e-a); (d) $\Delta I = -0.206 \delta I + 61.7$ (e-a-e).

Composé	Structure	Équation	δI	Déplacement chimique	
				Calc.	Exp.
Cyclohexanol	e	a	0	70.4	70.35
	a		0		
Méthyl-2 cyclohexanol	e-e	a	-32	75.7	75.9
	a-e	d	-44	70.7	70.7
Méthyl-3 cyclohexanol	e-e	a	+1	70.3	70.0
	a-e	d	-19	65.6	65.9
Méthyl-4 cyclohexanol	e-e	a	+2	70.1	70.3
	a-e	d	-18	65.4	66.3
Diméthyl-2,3 cyclohexanol	e-e-e	a	-31	75.6	75.7
	a-e-e	b	-63	70.5	71.5
	e-e-a	d	-51	72.2	71.8
	e-a-e	c	-43	73.6	73.5
Diméthyl-2,4 cyclohexanol	e-e-e	a	-30	75.4	76.0
	a-e-e	b	-62	70.4	69.4
	e-e-a	d	-50	73.5	72.2
	e-a-e	c	-42	72.0	75.0
Diméthyl-2,5 cyclohexanol	e-e-e	a	-31	75.6	76.7
	a-e-e	b	-63	70.5	70.5
	e-e-a	d	-51	72.2	71.5
	e-a-e	c	-43	73.5	72.5
Diméthyl-2,6 cyclohexanol	e-e-e	a	-64	81.1	81.9
	a-e-e	b	-88	74.7	74.8
	e-e-a	d	-76	77.4	77.5
	e-a-e	c	-43	73.5	72.5
Diméthyl-3,4 cyclohexanol	e-e-e	a	+3	69.9	70.3
	a-e-e	b	-37	66.2	66.3
	e-e-a	d	-17	65.2	70.5
	e-a-e	c	-17	70.5	71.5
Diméthyl-3,5 cyclohexanol	e-e-e	a	+2	70.1	69.8
	a-e-e	b	-38	66.3	66.6
	e-a-e	c	-18	70.6	65.8

Les équations de ces droites sont

$$\Delta = -0.206 \delta I + 61.7 \text{ ppm} \quad \text{pour les dérivés e-a-e}$$

$$\Delta = -0.119 \delta I + 68.5 \text{ ppm} \quad \text{pour les dérivés e-e-a}$$

Ces diverses équations permettent de retrouver avec une précision acceptable (< 1 ppm) les valeurs des déplacements chimiques du C₁ pour les 28 composés considérés (Tableau VII).

CONCLUSIONS

L'étude des indices de rétention d'une trentaine de méthyl et diméthyl cyclohexanols nous a permis de montrer qu'il était possible (1) d'établir (à partir de modèles bien choisis) les structures et les orientations préférentielles des substituants CH₃ et OH dans le cycle, et (2) de relier les indices aux déplacements chimiques des carbones et de prévoir ces derniers par des relations linéaires simples.

RÉSUMÉ

Les indices de rétention de Kováts et les déplacements chimiques ¹³C de vingt diméthyl cyclohexanols ont été mesurés et assignés.

Des relations linéaires entre les déplacements chimiques et les indices de Kováts ont été établis.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Bonastre, P. Grenier, F. Metras et M. F. Grenier-Loustalot, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 197.
- 2 M. F. Grenier-Loustalot, J. Bonastre et P. Grenier, *J. Chromatogr.*, 138 (1977) 63.
- 3 T. Pehk, H. Kooskora et E. Lippmaa, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 5.
- 4 J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroschwitz et H. J. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5.
- 5 G. C. Levy et G. L. Nelson, *Carbon 13, Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 6 J. B. Stothers, *Carbon 13 N.M.R. Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 7 D. K. Dalling et D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6612.
- 8 E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 9 M. F. Grenier-Loustalot, résultats non publiés.
- 10 P. Grenier, *Thèse de Doctorat d'Etat*, A.O. CNRS 4251, Pau Université, 1970.