

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE DERIVES ANTHRACENIQUES—I

EFFET "PERI" ET CONFORMATIONS^{a,b}

F. GOBERT* et S. COMBRISSEON

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E. S.P.C.I. (ERA N° 170),
10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

et

N. PLATZER

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, 8 rue Cuvier, 75005 Paris, France

(Received in France 3 January 1974; Received in the UK for publication 8 March 1974)

Abstract—The predominant conformation of anthracene derivatives bearing OCH₃, NR₂, COR groups at the 1 or 9 positions has been ascertained using NOE data and lanthanide shift reagents. Whenever a lone pair in OCH₃ or NR₂ group is directed toward a peri proton this proton is deshielded. The magnitude of the peri effect induced by various substituents is given. The downfield peri shifts parallel those previously observed in naphthalenic and phenanthrenic compounds.

L'influence d'un groupement sur le déplacement chimique d'un proton situé en péri ("effet péri") a été mis en évidence par Dudek.¹ Chez des composés naphthaléniques substitués en position 1, le signal du proton H_a apparaissait à des champs plus faibles que le reste du massif. Des observations analogues ont été faites chez un certain nombre de dérivés aromatiques polynucléaires condensés.² Toutefois, le noyau anthracénique n'a pas été systématiquement étudié. Il présente un intérêt particulier dans la mesure où sur une même molécule deux relations "péri" peuvent se rencontrer, selon que l'anthracène est substitué en position 1 ou 9. Ces deux sommets sont d'ailleurs loin d'être équivalents tant au point de vue de leur environnement stérique que de leurs caractéristiques électroniques. Nous avons donc entrepris l'étude de l'effet péri chez des dérivés anthracéniques substitués en 1 ou 9 par les groupements CH₃, N₃, CN, Cl, OCH₃, NH₂, NHCH₃, N(CH₃)₂, CHO et COCH₃.

Pour certains substituants (CHO, COCH₃, COOR), il avait été précédemment observé¹⁻³ que la valeur de l'effet péri était fonction de la conformation favorisée. Ceci nous a conduit à déterminer en série anthracénique la conformation favorisée des groupements OCH₃, NR₂, COR, en utilisant l'effet Overhauser nucléaire et les déplacements

chimiques induits par les chélates de terres rares. Pour les dérivés aminés et méthoxylés nous avons alors pu montrer qu'un fort déblindage du proton en péri pouvait être attendu lorsque, dans la conformation favorisée, les doublets libres de l'azote ou de l'oxygène faisaient face au proton considéré.

En ce qui concerne les substituants COR nos conclusions sont en accord avec celles de Martin *et al.*¹ L'effet péri est intense lorsque le carbonyle et le proton péri sont sensiblement coplanaires et proches l'un de l'autre. De plus nous avons pu mettre en évidence de légères variations de conformation avec la température chez des dérivés carbonylés en 1 ou 9 de l'anthracène. Les autres groupements ont en série anthracénique un effet analogue à celui observé chez des dérivés du naphthalène^{4,5} ou du phénanthrène,⁶ le déblindage croissant dans l'ordre CH₃ < N₃ < CN < Cl.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les dérivés anthracéniques ont été synthétisés selon les méthodes classiques relevées dans la littérature. La préparation des composés 3a et 17 sera donnée ultérieurement.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur les spectrographes Varian A60 et HA 100. Les composés ont été étudiés en solution (0.4 M) dans le deutériochloroforme, les déplacements chimiques étant repérés par rapport au TMS pris comme référence interne. La précision des mesures est de 0.02 ppm. Il a été vérifié que des dilutions successives n'entraînaient pas une variation des déplacements chimiques supérieure à 0.02 ppm.

Pour la mesure des effets Overhauser nous avons procédé selon la méthode décrite par Bell et Saunders.¹⁰ L'erreur absolue est évaluée à 3%.

* Les auteurs adressent leurs plus vifs remerciements à Messieurs les professeurs J. Rigaudy et J. J. Basselier pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

^b Zé partie: F. Gobert, S. Combrisson, N. Platzer et M. Ricard: en préparation.

Chélates de terre rare: le substrat est en solution dans le deutériochloroforme à la concentration 2×10^{-1} M. Le chélate de lanthanide (dpm),Eu, ou (fod),Eu, est ajouté progressivement. On détermine pour chaque site i la variation: $\Delta\nu^i = \nu^i - \nu^j$, en fonction du rapport molaire $[L_n]/[S_0]$. (ν^i : fréquence de résonance du proton i en l'absence de chélate de lanthanide, ν^j : fréquence de résonance du proton i pour une concentration globale $[L_n]$ du chélate, $[S_0]$: concentration constante en substrat). Pour certains couples de sites i et j on calcule le rapport $R_{ij} = \Delta\nu^i/\Delta\nu^j$ des variations de fréquences mesurées dans les mêmes conditions ($[L_n]$, $[S_0]$, température).

DISCUSSION

Conformation des substituants OCH₃, NR₁R₂, COR

Les conformations favorisées de certains dérivés de l'anthracène et du naphthalène avaient été précédemment examinées. Situé sur le sommet 1 un méthoxyle,^{7,8} un groupement carbonyle,^{7,9,10} sont légèrement gauches; la liaison OCH₃ se trouve en moyenne rejetée vers le proton H₂, alors que la liaison C=O est dirigée vers le proton H₃. Situé en 9 un méthoxyle,⁹ un carbonyle¹⁰⁻¹² sont gauches; le groupement formyle est toujours plus conjugué que le groupement acétyle. Des observations effectuées en série naphthalénique concernant les substituants aminés, indiquent une conjugaison normale pour le groupement amino^{13,14} et un empêchement stérique à la résonance pour le diméthylamino.^{15,16}

Les méthodes physiques employées dans ces déterminations (effet Kerr, moments dipolaires, spectroscopie UV, potentiels redox, RMN ¹³C) permettaient d'évaluer la valeur moyenne de l'angle dièdre existant entre le plan C₁XY et le plan du noyau aromatique 1. Nous avons repris ces déterminations en utilisant des techniques complémentaires mettant en jeu des distances moyennes: distances YH₂ et YH₃ dans l'effet Overhauser; distances entre le noyau europium et les protons H₂-H₃ dans les chélates de l'euporium.

Utilisation de l'effet Overhauser

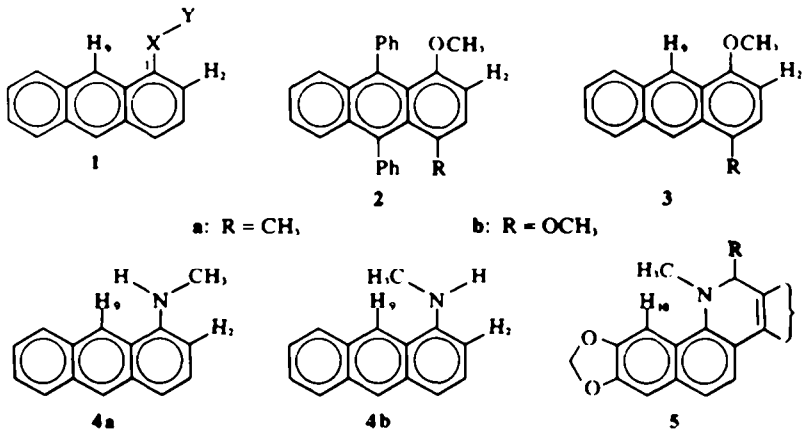
L'effet Overhauser (NOE) se manifeste dans des

systèmes de spin se relaxant essentiellement par interaction dipole-dipole. Cette interaction a une dépendance en $1/r^6$ avec les distances internucléaires. Pour un composé anthracénique substitué en 1, une comparaison des NOE mesurés pour les protons H₂ et H₃ lors de l'irradiation des protons du substituant Y doit donc être équivalente à une comparaison des distances moyennes Y-H₂ et Y-H₃; elle permet de prévoir la conformation favorisée du substrat sous deux réserves: d'une part, le temps de relaxation spin-réseau doit être beaucoup plus court que la demi-vie des différentes conformations que peut adopter le substituant;¹⁷ d'autre part, les relaxations de H₂ et H₃ par des protons autres que ceux du groupe Y doivent être du même ordre de grandeur.^{18,19} Cette dernière condition est vraisemblablement remplie puisque les distances de H₂ et H₃ à leur plus proche voisin, respectivement H₃ et H₂, diffèrent peu l'une de l'autre (2-4 Å).

(A) *Le substituant méthoxy.* L'irradiation des groupements OCH₃ dans les composés 2a,b et 3a,b entraîne un effet Overhauser de 27% environ pour le proton H₂. Les composés 3 et leurs analogues plus encombrés 2, ont donc des conformations voisines. Chez les dérivés non phénylés 3, on constate de plus que le NOE est très faible (< 5%) sur le proton H₃. Ces observations permettent d'attribuer au méthoxyle une conformation favorisée dans laquelle la liaison OCH₃ est rejetée vers le proton H₂.

Woods et Miura²⁰ ont les premiers constaté que dans le méthoxy-1 naphthalène le NOE était nul entre méthoxyle et proton en péri. Il n'est pas certain que ce phénomène soit général.²¹ Il faut également noter que l'introduction sur le sommet 2 de substituants susceptibles de modifier la conformation favorisée du méthoxyle peut entraîner des variations du NOE OCH₃-H péri.^{22,23}

(B) *Le substituant méthylamino.* Dans le méthylamino-1 anthracène 4, l'irradiation du groupement méthyle entraîne une augmentation (23%) de l'intensité du signal correspondant au proton H₂ et laisse inchangé le signal du proton H₃. La



conformation favorisée **4a** du groupement NHCH₃, est donc celle où le méthyle est dirigé vers le proton H₂.

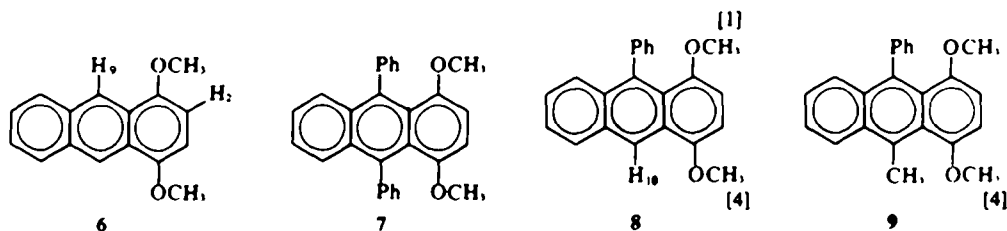
Pour l'acétyl-11 déhydrochélyerythrine **5**, qui peut être considéré du point de vue du groupe aminé, comme proche du méthylamino-anthracène dans la conformation **4b**, Bell et Saunders¹⁹ ont mesuré un NOE de 30% entre NCH₃ et proton H₁₀.

Utilisation des chélates de terres rares

Lors de l'addition d'un chélate de terre rare à une molécule organique rigide possédant un site basique, les déplacements induits des signaux du spectre RMN dépendent des paramètres géométriques de l'association formée entre le chélate de lanthanide et la molécule organique.^{24,25} Dans le cas de molécules flexibles pour lesquelles on doit envisager un équilibre entre plusieurs conformations, l'examen des déplacements des signaux RMN ne permet à priori que d'analyser cet équilibre à l'état associé. Néanmoins, il a été montré^{26,29} que les résultats expérimentaux semblent donner une assez bonne image de l'équilibre conformationnel du substrat organique non complexé.

L'examen des déplacements induits en fonction de la température permet de préciser l'évolution de l'équilibre conformationnel.²⁹

(A) *Le groupement méthoxyle.* Les groupes méthoxyles fixés sur un noyau aromatique sont peu basiques et les déplacements induits par les chélates restent faibles pour tous les signaux (voir Tableau 1).



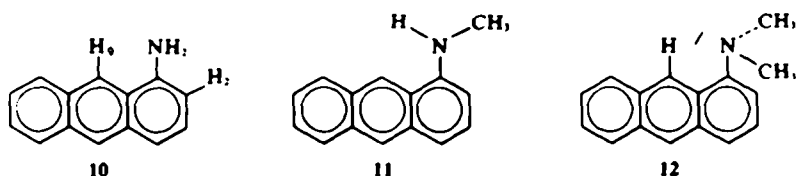
Les molécules **6** et **7** étant symétriques l'association du chélate de terre rare, (dpm)₃Eu, s'effectue de manière identique sur les deux groupes méthoxyles situés en 1 et 4. Les déplacements observés pour l'ensemble des signaux et en particulier le groupe OCH₃, sont nettement plus faibles pour **7** très encombré que pour **6**. Dans les molécules **8** et **9** deux sites inégalement encombrés mais de basicités voisines se trouvent en compétition. Il est bien connu que pour deux grou-

pes fonctionnels identiques l'association est plus facile au niveau du site le moins encombré. Dans les molécules **8** et **9** l'association paraît plus forte sur le groupe méthoxyle en 4 mais de manière surprenante on constate que le groupe méthyle dans **9** limite moins l'association que le proton H₁₀ de **8**.

Une augmentation du rapport $R_{\text{OCH}_3, \text{H}_{10}}$, apparaît lorsque la position péri est occupée par un groupe phényle ou méthyle. Cette observation jointe aux résultats obtenus par l'étude des NOE (voir plus haut) indique que la liaison OCH₃, dirigée vers le proton H₂ est animée d'un mouvement de libration de part et d'autre du plan de l'acène, libration susceptible d'être réduite par la présence de substituants encombrants en péri.

(B) *Groupements NH₂, NHCH₃, N(CH₃)₂.* On remarque (voir Tableau 2) que l'association des amines avec le chélate (fod)₃Eu diminue lorsque le nombre de substituants à l'azote augmente. Un effet analogue a été observé pour l'association de l'aniline et de ses dérivés N méthylés avec (dpm)₃Eu.³⁰

Le résultat essentiel est la remarquable constance des rapports $R_{\text{H}_2, \text{H}_6}$ et $R_{\text{H}_2, \text{H}_8}$, lorsque l'on passe du composé **10** à son homologue **11**. Les complexes formés ont donc la même géométrie. La valeur légèrement inférieure à l'unité du rapport $R_{\text{H}_2, \text{H}_6}$ s'explique si l'on admet que dans les complexes les groupes NH₂ et NHCH₃ sont sensiblement coplanaires; l'ion Eu^{III} situé dans l'axe du doublet libre se trouve alors à proximité du plan médiateur du segment H₂-H₆.



La nette diminution du rapport $R_{\text{H}_2, \text{H}_6}$ que l'on observe chez le composé **12** indique une conformation favorisée du groupe N(CH₃)₂ dans laquelle le doublet de l'azote pointe vers le proton en péri. Le comportement du groupe diméthylamino est donc analogue à celui du groupe isopropyle.³²

(C) *Groupements COCH₃, CHO.* Il a été montré²⁹ que l'on peut déterminer le conformère favorisé d'une cétone aromatique en comparant le rapport $R_{\text{H}_{\text{ar}}, \text{CH}_3\text{CO}}$ mesuré pour cette cétone à la valeur de

Tableau 1. Action de (dpm),Eu sur les dérivés méthoxylés $\Delta\nu'$ (Hz) pour $[L_0]/[S_0] = 0.5$ (38°C)

	6	7	8	9
OCH ₃ , [1]	18	8	11	7
OCH ₃ , [4]	18	8	21	26
H ₂	12	4	6	4
H ₁	12	4	17	13
H ₆	11			
H ₁₀	11		17	
CH ₃				7.5
$R_{0,1}$				
R_{OCH_3, H_2}	1.5	2	1.8	1.7
R_{OCH_3, H_1}	1.5	2	1.2	2

Tableau 2. Action de (fod),Eu sur les dérivés aminés $\Delta\nu'$ (Hz) pour $[L_0]/[S_0] = 0.5$ (38°C)

	10	11	12
H ₂	256	29	~ 3
H ₆	336	38	8
H ₁₀	56	7	~ 3
>NCH ₃		35	8
$R_{0,1}$			
R_{H_2, H_6}	0.76*	0.76	~ 0.4
$R_{H_6, H_{10}}$	0.17	0.18	~ 0.4

* $R_{H_2, H_6} = 0.81$. (dpm),Eu dans l'aminonaphtalène.¹¹

ce même rapport mesuré pour l'acétophénone. La méthode est ici étendue au cas des aldéhydes en prenant le benzaldéhyde comme terme de référence.

Les résultats obtenus chez l'acétyl-1 et le formyl-1 anthracène (voir Tableau 3), montrent que le carbonyle est dirigé vers le proton en péri dans la conformation favorisée. En outre le rapport R_{H_2, H_6} étant beaucoup plus faible pour le formyl-1 anthracène que pour le dérivé acétylé, le groupe carbonyle doit être en moyenne plus proche du proton en péri dans le premier composé.

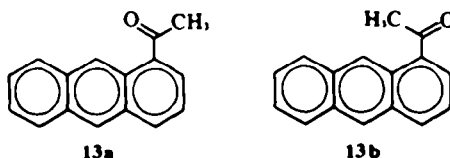
L'évolution de l'équilibre conformationnel du groupe acétyle en fonction de la température peut être précisée en mesurant pour un rapport $[L_0]/[S_0]$ constant les déplacements induits $\Delta\nu'$ à diverses températures. Pour une cétone symétrique non encombrée telle que l'acétophénone $\Delta\nu^{CH_3, CO}$ et $\Delta\nu^{H_2, H_6}$ décroissent de manière monotone avec la température. Leur rapport $R_{H_2, H_6, CH_3, CO}$ demeurant

* Les signaux des protons H₁ et H₆ ne sont pas repérables en l'absence de chélates de terre rare.

constant, aucune variation de l'équilibre conformationnel n'est décelée. Pour l'acétyl-1 triméthyl-2,4,6 benzène cétone symétrique encombrée une évolution plus complexe avait été observée: $\Delta\nu^{CH_3, CO}$ et $\Delta\nu^{CH_3, 3,6}$ croissent avec la température dans l'intervalle - 30° + 50°C et décroissent en dehors de cet intervalle. Cette évolution avait été interprétée en admettant qu'il existe plusieurs couples de conformères dont les niveaux d'énergie sont inégalement peuplés aux diverses températures, la population des conformères dont l'association avec le chélate de lanthanide est la plus aisée augmentant dans l'intervalle - 30° + 50°.

L'acétyl-9 anthracène* (Fig 1) a un comportement voisin de celui de l'acétyl-1 triméthyl-2,4,6 benzène. Le formyl-9 phényl-10 anthracène (Fig 2) présente également des variations de l'équilibre conformationnel: les courbes $\Delta\nu^{CHO}$ et $\Delta\nu^{H_2, H_6}$ en fonction de la température possèdent un point d'inflexion, et le rapport R_{CHO, H_2, H_6} décroît avec la température.

Des phénomènes analogues se rencontrent dans une cétone non symétrique: l'acétyl-1 anthracène (Fig 3). Les courbes $\Delta\nu^{CH_3, CO}$ et $\Delta\nu^{H_2, H_6}$ présentent encore un point d'inflexion. Le rapport $R_{H_6, CH_3, CO}$ diminue avec la température, tandis que le rapport $R_{H_2, CH_3, CO}$ croît. Si l'on ne prend en considération que les deux conformères plans 13a et 13b on constate alors que le niveau d'énergie correspondant au conformère stériquement défavorisé 13b attendance à se peupler lorsque la température croît.



Une observation analogue avait été faite lors d'une étude par absorption UV des conformères de l'acétyl-1 méthyl-2 benzène.¹³

Influence de l'effet péri sur les déplacements chimiques

L'effet péri est mesuré par la différence $\Delta\delta = \delta_{H_2}^H - \delta_{H_6}^H$ existant entre les déplacements chimiques du proton considéré, dans le dérivé substitué et dans un composé de référence.

Pour les dérivés substitués en 1, 14 où la référence est l'anthracène $\Delta\delta$ s'écrit: $\Delta\delta$ (ppm) = $\delta_{H_2}^H - 8.42$. Le signal du proton H₂ se présente en général sous la forme d'un singulet élargi. Cet élargissement est dû à de faibles couplages $^1J_{H_2, H_1}$, $^1J_{H_2, H_3}$, et $^1J_{H_2, H_6}$ entre le proton H₂ et les protons H₁₋₃.¹⁴

Les dérivés substitués en 9, 15 ont des spectres complexes; les protons des noyaux latéraux y constituent un système ABCD difficilement analysable. Pour simplifier le problème nous avons choisi

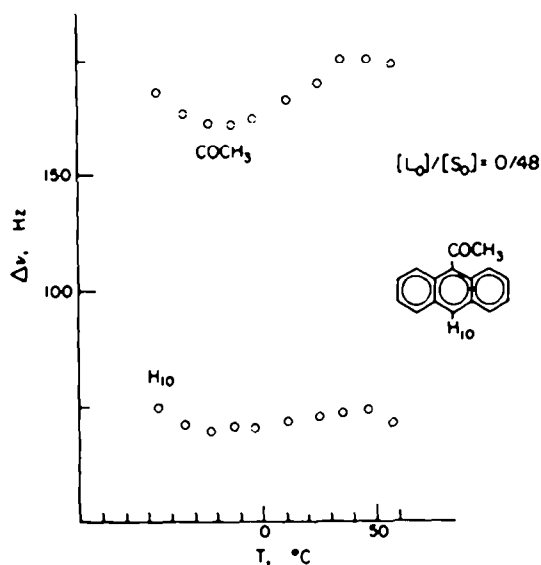
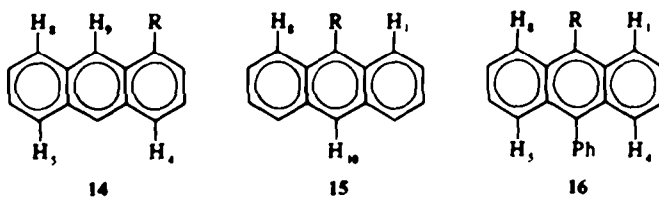


Fig 1. Variation des déplacements induits par (fod), Eu en fonction de la température: acétyl-9 anthracène.

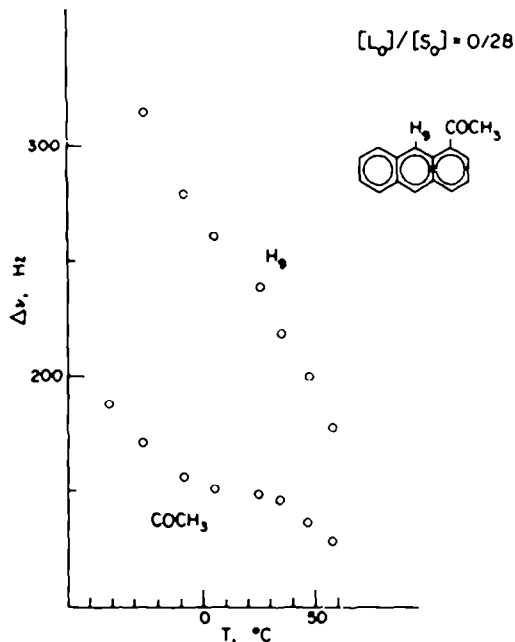


Fig 3. Variation des déplacements induits par (fod), Eu en fonction de la température: acétyl-1 anthracène.

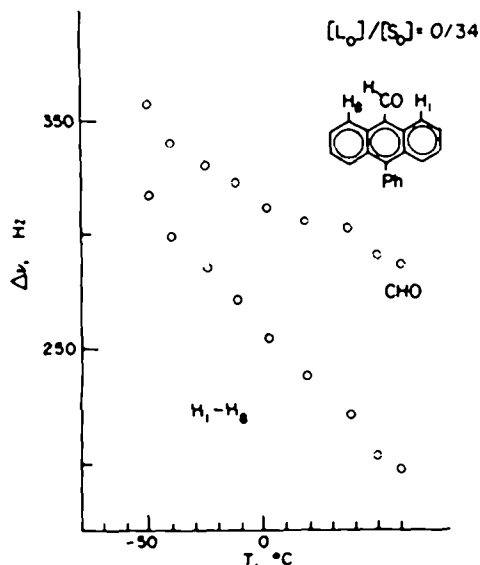


Fig 2. Variation des déplacements induits par (fod), Eu en fonction de la température: formyl-9 phényl-10 anthracène.

d'étudier l'effet péri chez les phényl-10 anthracènes substitués en 9. 16. Les signaux des protons $H_{1,4}$, situés dans le cône d'anisotropie du phényle sont alors décalés vers les champs forts, et les protons des noyaux latéraux présentent un spectre de type ABCM, dans lequel la partie M correspond aux protons $H_{1,4}$. De plus, les petits couplages $^3J_{H_9-H_8}$ rencontrés dans les molécules 15 sont supprimés. Le composé de référence est alors le phényl-9 anthracène et $\Delta\delta$ (ppm) = $\delta_{H_{10}}^{H_9} - 8.0$. On a supposé que la présence d'un substituant en 9 n'entraînait pas de variations importantes dans la conjugaison déjà très faible existant entre le phényle en 10 et le noyau anthracénique.

D'une manière générale un bon accord existe entre nos résultats et ceux obtenus dans d'autres séries aromatiques⁴⁻⁶ (Tableau 4).

(A) Groupements NR_1R_2 et OCH_3 . Le signal du proton H_8 est perturbé par l'introduction d'un groupement amino ou méthyl amino sur le sommet 1 du squelette anthracénique. Pour ces deux substituants nous avons montré que la conformation favorisée était celle où le doublet libre de l'azote

Tableau 3. Action de (fod)₂Eu à 38°C sur les dérivés carbonylés

Dérivés formylés	C ₉ H ₇ CHO	Anthracènes sub. en 1	en 9
R _{H₁₀} .CHO		1.14	0.74
R _{H₂} .CHO	0.52	0.29	
R _{H₁} .H ₉		0.25	

Dérivés acétylés	C ₉ H ₇ COCH ₃	Anthracènes sub. en 1	en 9
R _{H₁₀} .COCH ₃		1.56	0.75
R _{H₂} .COCH ₃	0.80	0.54	
R _{H₁} .H ₉		0.34	

Tableau 4. Effet "péri" Δδ (ppm)

R	14	16	a'	b ^a
NH ₂	-0.11	~ 0	0.006 ^a	~ 0 ^a
NHCH ₃	-0.11			
CH ₃	0.1	faible ^a	0.12	0.15
N	0.2	0.4		
CN	0.28	0.48	0.4	0.46
Cl	0.38	0.57	0.46	0.53
OCH ₃	0.38	0.43 ^a	0.46	
N(CH ₃) ₂	0.415		0.45 ^b	
COCH ₃	1.08	faible ^a	1.35	0.95
CHO	1.52	1	1.56	1.19

^aR-1 méthoxy-4 naphthalènes (CCL₄) sauf^{a,33} R-1 naphthalènes (CCL₄).

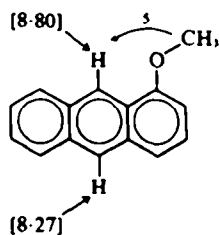
^bR-9 phénanthrènes (CS₂) sauf^a amino-1 phénanthrène (CDCl₃).

^c0.28 (CDCl₃) dans le diméthyl-9 10 anthracène.³

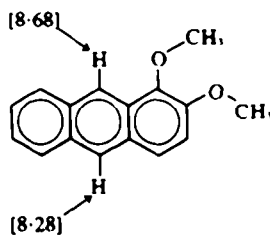
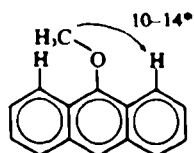
^d0.30 (CCL₄) dans le diméthoxy-9 10 anthracène.^{2,33}

^eAcétyl-9 anthracène.

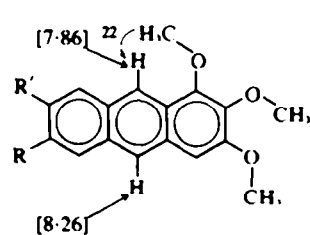
^aNOE observé dans une molécule de géométrie voisine.³³



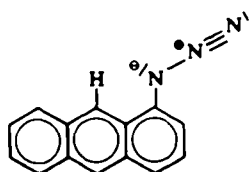
[δ] ppm (CDCl₃), NOE%.



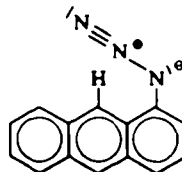
17



18



19a



19b

était conjugué avec les orbitales π du noyau. Dans l' amino-9 phényl-10 et l' amino-1 anthracène les conformations favorisées sont voisines et les effets péri sont nuls à négatifs.

Les substituants OCH₃ et N(CH₃)₂ dont les doublets libres sont dirigés vers le proton H, entraînent un déblindage considérable du proton en péri. Dans le méthoxy-9 phényl-10 anthracène, une des deux paires électroniques de l'oxygène reste proche des protons en péri et l'effet péri est élevé. Ces observations montrent qu'il existe une relation directe entre la conformation favorisée adoptée par un groupement et l'effet péri (Tableau 5).

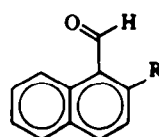
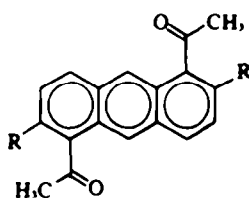
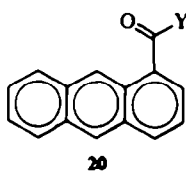
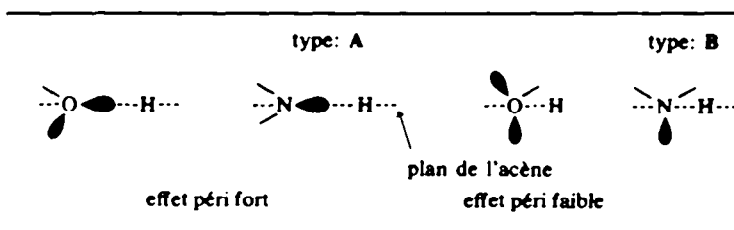
La conformation favorisée A ou B adoptée par un groupe XCH₃ est celle où les interactions de Van der Waals sont minimisées compte tenu de la conjugaison. L'intervention d'autres facteurs peut, en modifiant les conformations, faire varier l'effet péri. Ainsi dans le diméthoxy-1,2 anthracène 17, l'effet péri est normal (conformation de type A) par contre dans la triméthylthermorubine-A,²² 18, il est vraisemblablement négatif; des répulsions électrostatiques supplémentaires font que le méthoxyle y adopte la conformation B. Les variations de l'effet Overhauser mesuré entre méthoxyle et proton en péri le confirment.

L'intervention des doublets libres de l'azote et de l'oxygène dans l'effet péri avait été suggérée par Dudek¹ en série naphthalénique. Par ailleurs le déblindage de protons situés à proximité de doublets électroniques est un phénomène connu en série hétérocyclique³⁴ et alicyclique.³⁵

(B) Le groupement azido, N₃. L'effet péri du substituant N₃ n'a jamais été décrit. On constate expérimentalement qu'il est intermédiaire entre ceux des groupements méthyle et cyano.

Le groupement azido et le cycle aromatique sont coplanaires,⁴⁰ l'atome d'azote N₁ le plus proche du cycle est dans un état d'hybridation voisin de l'état

Tableau 5. Conformations



effet. péri (ppm, CDCl₃) $\left\{ \begin{array}{l} 1-2 \\ 0 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 1-25' \text{ R = H} \\ 1-6' \text{ R = OCH}_3 \end{array} \right.$

sp². Deux conformations 19a, 19b peuvent donc a priori être envisagées lorsque l'environnement n'est pas symétrique. Le doublet libre de l'azote N_A pourrait, dans la conformation la moins encombrée 19a, être à l'origine de l'effet péri. Des déblindages ont été observés pour des protons proches du doublet d'une imine.¹¹

(C) *Groupements carbonyles*. Des déblindages intenses sont observés quand le carbonyle adopte une conformation favorisée plane de type 20. La rotation du carbonyle hors du plan de l'acène entraîne une diminution de l'effet péri. Dans le formyl-9 phényl-10 anthracène le groupement formyle est encore relativement conjugué et l'effet péri reste important. Il devient nul dans l'acétyl-9 anthracène où l'acétyle est totalement déconjugué. Ces résultats sont en accord avec ceux de Martin *et al.*¹ Lorsque des forces autres que les forces de van der Waals et de conjugaison interviennent l'effet péri peut être modifié.¹³ Ainsi, l'introduction d'un méthoxyle en position 2 augmente l'effet péri d'un formyle¹ et diminue celui d'un acétyle.*

Dans le premier cas les répulsions électrostatiques entre atomes d'oxygène l'emportent sur les interactions stériques.^{20,21}

(D) *Autres groupements*. Les groupements de symétrie cylindrique CH₃, CN, Cl, entraînent un déblindage du proton en péri. Leur comportement est identique dans les séries naphthalénique^{4,5} et phénanthrénique.⁶ Dans le cas du substituant méthyle le déblindage observé serait dû à l'intervention de forces de van der Waals.⁴ Pour les autres substituants la situation est moins claire. La majorité des auteurs^{14,44} semble voir dans l'effet

péri l'action prédominante du champ électrostatique créé par le substituant, action régie par la loi de Buckingham dans laquelle, en dehors d'un terme décrivant le substituant, n'interviennent que des facteurs géométriques. De ce point de vue les anthracènes substitués en 1 ou 9 sont équivalents. Expérimentalement on constate que chez les anthracènes substitués en 9 l'effet péri est élevé par rapport aux analogues substitués en 1. Il s'en suit qu'une partie de l'effet péri doit se transmettre par le noyau. Smith *et al.*¹ étaient arrivés à la même conclusion en série naphthalénique.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. O. Dudek, *Spectrochim. Acta* 19, 691 (1963)
²K. D. Bartle et D. W. Jones, *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 8, p. 317. Ed. E. C. Taylor, Wiley-Interscience, New York (1972)
³R. H. Martin, N. Defay et F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron* 20, 1505 (1964)
⁴J. W. Emsley, S. R. Salman et R. A. Storey, *J. Chem. Soc. (B)*, 1513 (1970)
⁵W. B. Smith, D. L. Deavenport et A. M. Ihrig, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1959 (1972)
⁶K. D. Bartle et J. A. S. Smith, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1689, 1715 (1967)
⁷R. J. W. Le Fèvre, A. Sundaram et K. M. S. Sundaram, *J. Chem. Soc.* 4447 (1963)
⁸R. J. W. Le Fèvre et A. Sundaram, *J. Chem. Soc.* 4756 (1962)
⁹P. H. Gore, J. A. Hoskins, C. K. Thadani, R. J. W. Le Fèvre, L. Radon et G. L. D. Ritchie, *Ibid. (B)*, 426 (1969)
¹⁰D. W. Cameron, D. G. I. Kingston et P. E. Schütz, *Ibid. (C)* 2113 (1967)
¹¹R. J. W. Le Fèvre, L. Radom et G. L. D. Ritchie, *Ibid. (B)*, 775 (1968)
¹²J. B. Stothers, *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, Vol. 24, pp. 283-287. Ed. A. T. Blomquist et H. Wasserman, Academic Press (1972)

*J. P. Le Roux, P. L. Desbène, communication personnelle.

- ¹³B. M. Lynch, B. G. Macdonald et J. G. K. Webb, *Tetrahedron* **24**, 3595 (1968)
- ¹⁴K. Sekigawa, *Ibid.* **26**, 5395 (1970)
- ¹⁵W. Adcock et M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 379 (1967)
- ¹⁶A. Zweig, A. H. Maurer et B. G. Roberts, *J. Org. Chem.* **32**, 1322 (1967)
- ¹⁷R. E. Schirmer, J. H. Noggle, J. P. Davis et P. A. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3266 (1970)
- ¹⁸R. E. Schirmer et J. H. Noggle, *Ibid.* **94**, 2947 (1972)
- ¹⁹R. A. Bell et J. K. Saunders, *Canad. J. Chem.* **48**, 1114 (1970)
- ²⁰M. C. Woods et I. Miura, *Abstracts 7th NMR Symposium*, Nagoya, Japan, p. 145 (1968)
- ²¹M. Sezaki, S. Kondo, K. Maeda, H. Umezawa et M. Ohno, *Tetrahedron* **26**, 5171 (1970)
- ²²C. E. Moppett, D. T. Dix, F. Johnson et C. Coronelli, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3269 (1972)
- ²³G. Prota, M. d'Agostino et G. Misuraca, *J. C. S. Perkin I*, 1614 (1972)
- ²⁴C. C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5160 (1969)
- ²⁵H. M. McConnell et R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.* **29**, 1361 (1968)
- ²⁶P. Kristiansen et T. Ledaal, *Tetrahedron Letters* 2817 (1971)
- ²⁷N. Platzter et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. France* 192 (1972)
- ²⁸B. L. Shapiro, M. D. Johnston, Jr. et T. W. Proulx, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 520 (1973)
- ²⁹N. Platzter, J. J. Basselier et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. France* 1717 (1973)
- ³⁰L. Ernst et A. Mannschreck, *Tetrahedron Letters* 3023 (1971)
- ³¹A. F. Cockerill, N. J. A. Gutteridge, D. M. Rackham et C. W. Smith, *Ibid.* 3059 (1972)
- ³²R. J. Ouellette, Bk. Sinha, J. Stolfo, C. Levin et S. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7145 (1970)
- ³³E. S. Waight et R. L. Erskine, *Steric Effects in Conjugated Systems*, p. 73. Butterworths, London (1958)
- ³⁴K. D. Bartle, D. W. Jones et R. S. Matthews, *Tetrahedron* **25**, 2701 (1969)
- ³⁵A. Zweig, J. E. Lancaster et M. T. Neglia, *Ibid.* **23**, 2577 (1967)
- ³⁶R. H. Martin, N. Defay et F. Geerts-Evrard, *Ibid.* **21**, 2421 (1965)
- ³⁷E. Vander Donckt, R. H. Martin et F. Geerts-Evrard, *Ibid.* **20**, 1495 (1964)
- ³⁸M. J. T. Robinson, *Tetrahedron Letters* 1153 (1968)
- ³⁹T. Tomimatsu, M. Hashimoto, T. Shingu et K. Tori, *Tetrahedron* **28**, 2003 (1972)
- ⁴⁰A. Treinin, *The Chemistry of the Azido Group*, p. 1. Ed. S. Patai, Interscience, New York (1971)
- ⁴¹H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Letters* 4491 (1972)
- ⁴²G. A. Neville, *Org. Mag. Res.* **4**, 633 (1972)
- ⁴³B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5386 (1968)
- ⁴⁴J. W. Emsley, J. C. Lindon, S. R. Salman et D. T. Clark, *J. C.S. Perkin II* 611 (1973)