

ETUDE CONFORMATIONNELLE, PAR RMN DU ^{13}C , D'ETHERS D'ENOL RENFERMANT UN NOYAU AROMATIQUE

J. HUET*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, France

et

D. ZIMMERMANN et J. REISSE

Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Chimie Organique E.P. 50, avenue F. D. Roosevelt, B 1050
Bruxelles, Belgique

(Received in France 4 May 1979)

Abstract—Two series of aromatic enol ethers deriving from 1-methoxy-1-phenyl ethylene and from 1-methoxy-1-phenyl 2-methyl propene have been studied by ^{13}C NMR. Comparisons between the chemical shifts of these enol ethers and those of styrene on the one hand, and aliphatic enol ethers on the other, led us to conclude that the non-coplanarity of the phenyl ring with the double bond and/or the non-coplanarity of the OCH_3 group with the same double bond play a prominent role in determining the chemical shift values of the ethylenic carbons. Para-substitution on the phenyl ring induces chemical shift variation not only in the aromatic moiety itself but also in the ethylene part of the molecule. The significance of the observed Hammett correlation is discussed.

En RMN ^{13}C les déplacements chimiques des carbones du système benzénique sont affectés différemment selon la nature des substituants et selon la position relative site examiné-substituant. D'excellentes corrélations linéaires sont ainsi obtenues entre les glissements chimiques des carbones méta et para et les constantes σ de Hammett.¹ Par ailleurs, la différence entre le déplacement chimique d'un atome de carbone particulier dans un dérivé benzénique monosubstitué et le déplacement chimique ^{13}C du benzène fournit des incréments qui donnent lieu à des règles d'additivité.² La comparaison des déplacements chimiques observés et calculés sur la base de ces règles a permis l'attribution des signaux caractéristiques des atomes de carbone aromatiques dans les N,N diméthylbenzamides.³

Les dérivés du styrène et des phényl-1-propènes ont fait l'objet d'une étude approfondie d'où il ressort que le carbone β de la liaison éthylénique est lui-même sensible à l'effet de substituant fixé sur le noyau aromatique, en para ou méta; des corrélations linéaires avec les constantes σ de Hammett ont été observées.^{4,5} La RMN ^{13}C a fréquemment été utilisée en ce qui concerne les éthers d'énol; des études d'alkyl-vinyl-éthers ont mis en évidence l'importance des interactions stériques sur le glissement chimique du carbone terminal du groupement vinylique.^{6,7} Des publications plus récentes font état du rôle joué par l'oxygène sur les déplacements chimiques des carbones éthyléniques d'éthers d'énol dérivés d'alkènes^{8,9} ou du styrène.¹⁰ Les aryl-vinyl-éthers renfermant un noyau aromatique substitué en position méta ou para ont fait l'objet d'une attention toute particulière.^{11,12} Dans ces travaux, l'interprétation des glissements chimiques en fonction de la structure et leur modification en

fonction de paramètres traduisant les effets de substituants repose le plus souvent sur l'aptitude à la résonance des système insaturés. C'est encore le cas dans un article récent, apparenté au nôtre, qui envisage la transmission d'effets de substituants à travers le système insaturé d' α -méthoxystyrènes substitués sur le noyau aromatique.¹³ Cependant, cette explication qui paraît justifiée par ailleurs, ne nous semble pas appropriée en ce qui concerne les α -méthoxystyrènes. Pour cette raison, jointe au fait que ce type de composés se prête particulièrement à une analyse conformationnelle qui n'avait pas, jusqu'ici, été menée suffisamment loin, nous rapportons les glissements chimiques de phényl-1-méthoxy-1-éthylènes (Série 1) et de phényl-1-méthoxy-1-méthyl-2-propènes (Série 2) para-substitués, représentés en Fig. 1. Nous effectuons l'attribution des divers sig-

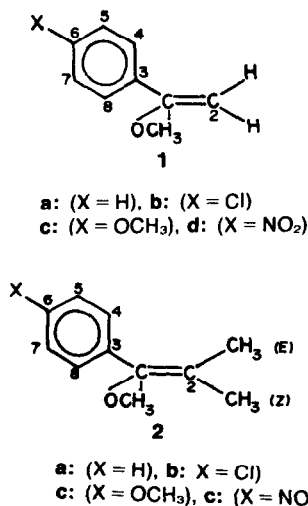


Fig. 1. Ethers d'énol, objets de la présente étude.

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

Tableau 1. Déplacements chimiques^a (en ppm relativement au TMS) des dérivés de la Série 1

Dérivés	C-1	C-2	C-3	C-4, 8	C-5, 7	C-6	OCH ₃
1a exp.	160.8	81.2	136.3	125.2	127.7	128.0	54.6
1b exp.	159.7	81.6	134.6	126.4	128.0	134.1	54.7
calc.			134.4	126.5	128.1	134.2	
1c exp. ^b	160.6	79.6	129.0	126.4	113.1	159.7	54.6
calc.			128.6	126.2	113.3	159.4	
1d exp.	158.6	84.6	141.7	125.6	123.1	147.8	55.1
calc.			142.1	126.1	122.9	148.0	

^aValeurs expérimentales déterminées sur des solutions molaires dans CCl₄ sauf dans le cas 1d, pour lequel la solution est 0.3 M.

^bLe signal correspondant du groupe OCH₃ aromatique est à 54.6 ppm, confondu avec le signal du OCH₃ vinylique.

Tableau 2. Déplacements chimiques^a (en ppm relativement au TMS) des dérivés de la Série 2

Dérivés	C-1	C-2	C-3	C-4 C-8	C-5 C-7	C-6	OCH ₃	CH ₃ (E)	CH ₃ (Z)
2a exp.	149.1	114.2	135.6	129.4	127.7	127.1	56.5	19.6	17.45
2b exp.	148.1	115.5	134.0	130.6	128.0	133.2	56.6	19.5	17.50
calc.			133.7	130.7	128.1	133.3			
2c exp. ^b	148.8	113.1	127.8	130.5	127.8	158.7	56.3	19.6	17.4
calc.			127.9	130.4	127.9	158.5			
2d exp.	147.4	119.1	142.1	129.8	123.0	147.1	57.1	19.6	17.9
calc.			141.4	130.3	122.9	147.1			

^aValeurs expérimentales déterminées sur des solutions molaires dans CCl₄.

^bLe déplacement chimique du OCH₃ aromatique est à 54.5 ppm.

naux et discutons des valeurs de glissements chimiques en termes de conformation privilégiée de ces molécules et de type de substitution, en proposant une interprétation qui ne se rattache pas à la notion de conjugaison généralement invoquée.

ATTRIBUTION DES SIGNAUX DE RESONANCE

Ethers non para-substitués (1a et 2a)

La comparaison des spectres obtenus en conditions de découplage à large bande et en conditions de "off-resonance" ainsi que l'examen des intensités relatives des signaux, permet d'identifier sans difficulté C₂, C₆ et OCH₃ de 1a et C₆ de 2a. Le signal à 56.5 ppm dans le spectre de 2a (Tableau 2) est attribué au CH₃ méthoxylique car il est connu qu'un groupe CH₃ porté par un atome d'oxygène résonne à fréquence nettement plus haute qu'un CH₃ vinylique.⁸ L'attribution des autres signaux implique une comparaison entre les spectres de 1a et 2a d'une part, et celui du styrène d'autre part (Fig. 2), ainsi qu'une discussion de la conformation préférentielle du groupe OCH₃ dans 1a et 2a respectivement (Fig. 3).

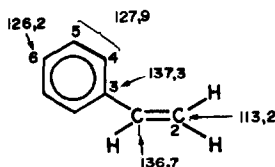


Fig. 2. Déplacements chimiques des ¹³C du styrène⁴ (calculés selon la relation $\delta_c(\text{TMS}) = 193.7 - \delta_c(\text{CS}_2)$).

Dans un éther d'énol, l'oxygène exerce sur les carbones éthyléniques un effet α , paramagnétique et un effet β , diamagnétique.^{6,8} Cette propriété, jointe au fait qu'un signal apparaît pour des valeurs très proches de glissement chimique dans 1a et 2a d'une part, dans le styrène d'autre part, permet d'effectuer l'attribution des signaux correspondant à C-1 et C-3 dans 1a et à C-1, C-2 et C-3 dans 2a (Tableaux 1 et 2). La conformation du groupe OCH₃ est *s-cis* dans 1a; en revanche, dans 2a la conformation est gauche et l'angle défini par les plans H₃C-O-C_{sp}² et O=C=C vaut approximativement 75°. L'angle ainsi défini vaut donc 180° dans 1a.

Comme le montre la Fig. 3, l'oxygène est susceptible d'exercer un effet γ diamagnétique, sur C-8 dans 1a alors que le CH₃ méthoxylique est susceptible d'exercer un effet δ , paramagnétique sur C-8 dans 2a.^{15a} Un second effet δ peut être exercé par CH₃(E) sur C-4 dans cette même molécule.

Par suite de la rotation rapide du noyau phényle autour de la liaison C-1-C-3, les signaux correspondants à C-4 et

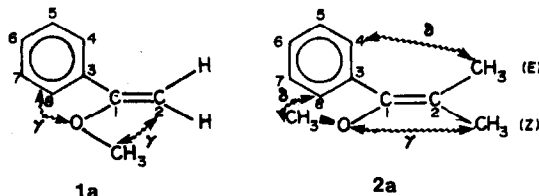


Fig. 3. Conformation privilégiée de OCH₃ dans 1a et 2a et relations de voisinage entre atomes.

C-8 d'une part, C-5 et C-7 d'autre part, sont caractérisés par une valeur moyenne du glissement chimique. Sachant que le glissement chimique des carbones ortho et méta du styrène est de 127.9 ppm (Fig. 2), et nous basant sur les effets γ et δ qui viennent d'être évoqués, nous attribuons le signal à 125.2 ppm de 1a à C-4, 8, alors que le signal à 127.7 ppm de ce même dérivé est attribué à C-5, 7. Le signal à 129.4 ppm de 2a est, lui, attribué à C-4, 8. Au sein de 2a, C-5, 7 donnent lieu à un signal à 127.7 ppm (Tableaux 1 et 2). L'écart relativement faible entre les glissements chimiques des carbones ortho et méta pour chacun des éthers trouve probablement son origine dans une compensation partielle d'effets diamagnétique et paramagnétique au niveau des atomes de carbone ortho (C-4, 8).

En raison de l'existence possible d'un effet γ , entre l'atome d'oxygène et $\text{CH}_3(\text{Z})$ dans 2a, d'une part, et la réciprocité de l'effet δ impliquant $\text{CH}_3(\text{E})$ et C-4 d'autre part (Fig. 3), nous avons attribué le signal à 17.45 ppm à $\text{CH}_3(\text{Z})$ et le signal à 19.6 ppm à $\text{CH}_3(\text{E})$. Cette attribution est par ailleurs comparable avec celle proposée pour les groupes CH_3 du méthoxy-1 méthyl-2 propène⁸ et de l'oxime de l'acétone,¹⁶ dérivés pour lesquels le $\text{CH}_3(\text{Z})$, en position vicinale par rapport à l'oxygène, résonne à fréquence basse par rapport à $\text{CH}_3(\text{E})$.

Ethers para-substitués (1b, 1c, 1d, 2b, 2c et 2d)

Nous pouvons calculer *a priori* les déplacements chimiques des carbones aromatiques des éthers para-substitués en prenant 1a et 2a pour références et en nous basant sur les incréments associés aux substituants, incréments fournis par la littérature.¹⁷ La comparaison des valeurs ainsi calculées et des valeurs effectivement mesurées permet d'identifier les signaux des carbones C-3; C-4, C-8; C-5, C-7 et C-6.

Par ailleurs, les signaux C-1 et C-2 sont également repérés par rapport aux signaux correspondants des éthers non substitués 1a et 2a. Ces attributions et leur discussion font l'objet du paragraphe suivant.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les déplacements chimiques des différents sites carbonés des systèmes 1 et 2 sont groupés respectivement dans les Tableaux 1 et 2 et comparés aux valeurs calculées sur base de règles d'additivité.

Déplacements chimiques des atomes de carbone aromatiques

Ainsi qu'on peut le constater au vu des Tableaux 1 et 2, l'accord entre glissements chimiques mesurés et calculés est excellent. Compte-tenu de la validité reconnue de la règle d'additivité d'incrémentés associés à des substituants en position para,¹⁷ cet accord constitue une preuve *à posteriori* de ce que l'attribution proposée pour les éthers 1a et 2a est univoque.

En ce qui concerne l'atome C-1 dans la Série 1, il existe un désaccord manifeste (au maximum 7 ppm) entre les valeurs que nous avons obtenues et celles récemment publiées,¹³ alors que pour l'atome C-2 ou OCH_3 , l'accord est satisfaisant. Il faut remarquer toutefois que le solvant utilisé n'est pas le même et surtout que la différence entre les valeurs numériques n'introduit aucune ambiguïté au niveau des attributions qui dans le cas de l'article de Taskinen¹³ sont limitées à C-1, C-2 et OCH_3 de quelques dérivés de la Série 1.

Déplacements chimiques des atomes de carbone C-1 et C-2 dans les éthers 1a et 2a. Comparaison avec les dérivés éthyléniques correspondants

La substitution d'un atome d'hydrogène de l'éthylène par un groupe alkyle ou aryle provoque un déblindage du signal C-1 et un blindage du signal C-2. Le Tableau 3 fournit quelques valeurs d'incrémentés associés à la substitution de l'éthylène par divers substituants R.

Ces effets de substituant peuvent être visualisés comme la conséquence d'une polarisation des électrons π de la double liaison éthylénique,¹⁸ soit par effet inductif, soit par effet mésomère. Lorsque l'éthylène est substitué par un groupe OCH_3 (éther d'énol), le même type d'effet peut être observé mais dans ce cas, les incréments associés à la substitution sont beaucoup plus importants en valeur absolue⁸ ($\Delta\delta\text{C-1} = +30.6$ ppm, $\Delta\delta\text{C-2} = -38.5$ ppm, cf. ligne 1 du Tableau 4). La gem substitution en C-1, par un groupe OCH_3 d'une part, par un groupe alkyle d'autre part, ne conduit pas à une additivité des effets, ainsi que le prouvent les valeurs données dans le Tableau 4.

Des écarts à une loi d'additivité se rencontrent fréquemment en RMN ^{13}C ,¹⁵ notamment pour des groupes géminés et ceci, tant pour des systèmes saturés que pour des systèmes insaturés. Il est très difficile de justifier les tels écarts. On peut invoquer une réponse non linéaire du système π à l'effet donneur cumulé de R et de OCH_3 ou bien encore envisager que l'interaction mutuelle entre R et OCH_3 modifie les effets α et β associés à l'un et l'autre groupe. On peut remarquer (Tableau 4) que la domaine de variation de $\Delta\delta\text{C-1}$ et du même ordre de grandeur que le domaine de variation de $\Delta\delta\text{C-2}$. Toutefois, les comparaisons par paires font apparaître des irrégularités. Ainsi, le passage de $\text{R}=\text{CH}_3$ à $\text{R}=\text{iC}_3\text{H}_7$ s'accompagne d'une grande variation de $\Delta\delta\text{C-1}$ et d'une petite variation de $\Delta\delta\text{C-2}$ alors que la séquence inverse est observée lors du passage de $\text{R}=\text{iC}_3\text{H}_7$ à $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$. Il est donc délicat de tirer des conclusions quant à l'aspect particulier du substituant C_6H_5 , du moins si on se limite à cette seule série. En série éthy-

Tableau 3. Effets de la substitution sur les glissements chimiques des atomes C-1 et C-2 de l'éthylène^a (le substituant R est fixé sur C-1)

R	$\Delta\delta\text{C-1}$	$\Delta\delta\text{C-2}$	Réf.
CH_3	+10	-7.5	8
C_2H_5	+17.4	-10	15 ^b
iC_3H_7	+22.3	-11.7	8
tC_4H_9	+25.6	-14.4	15 ^c
C_6H_5	+13.9	-9.6	4

^a $\delta(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = 122.8$ ppm.^{15b}

Tableau 4. Différence de glissements chimiques, $\Delta\delta$, entre $\text{CH}_2=\text{CROCH}_3$ et $\text{CH}_2=\text{CRH}$. ($\Delta\delta = \delta(\text{éther}) - \delta(\text{oléfine})$)

R	$\Delta\delta\text{C-1}$	$\Delta\delta\text{C-2}$	Réf.
H	+30.6	-38.5	8
CH_3	+27.4	-35.3	8
iC_3H_7	+23.8	-34.3	8
C_6H_5	+24.1	-32.6	ce travail

lénique, l'origine de l'effet β diamagnétique de groupes possédant des électrons p ou π est, comme nous l'avons déjà dit, liée à la conjugaison du groupe substituant avec le système π . Il est donc commode de définir un effet β^{π} et de l'opposer à l'effet β^{σ} qui, lui, devrait être soit diamagnétique, soit paramagnétique, selon le substituant envisagé.^{13d} Aussi, lorsque l'on compare éthylène et styrène, faut-il considérer que l'effet β observé (-9.6 ppm) correspond à la somme $\beta^{\pi} + \beta^{\sigma}$. Tout écart à la coplanéité du cycle aromatique par rapport à la double liaison doit affecter l'effet β^{π} tout en laissant l'effet β^{σ} relativement inchangé. Dhami et Stothers⁴ ont discuté ce problème dans un contexte légèrement différent de ce qui va suivre. Examinons 2a; nous observons $\delta C-2 = 114.2$ ppm (Tableau 2). En comparant cette valeur au glissement chimique du méthoxy-1 méthyl-2 propène ($\delta C-2 = 109.0$ ppm,⁸) nous constatons que le substituant C_6H_5 est caractérisé ici par un effet β paramagnétique. Nous interprétons ce résultat comme la conséquence d'une non planéité de la molécule avec réduction très sensible de la contribution β^{π} diamagnétique du groupe phényle et dominance concomitante d'un effet β^{σ} paramagnétique. Cette non planéité a par ailleurs été mise en évidence de manière indépendante et estimée à 60° .¹⁴ Nous sommes ainsi amenés à attribuer au noyau phényle un effet β , tantôt paramagnétique, tantôt diamagnétique, selon l'angle dièdre que fait le groupe C_6H_5 par rapport au plan de la double liaison.

En vue de vérifier le bien fondé de cette interprétation, nous avons calculé les valeurs de $\delta C-2$ d'une série d'éthers d'énol (Tableau 5) en sommant l'incrément du noyau phényle, tel qu'on l'obtient par la comparaison éthylène-styrène, aux valeurs de glissements chimiques $\delta C-2$ des éthers d'énol correspondants, non porteurs d'un substituant phényle.

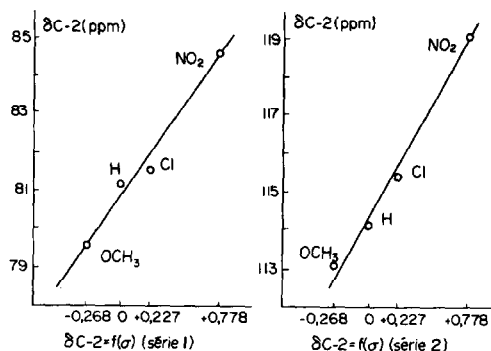
La différence $\delta C-2(\text{exp.}) - \delta C-2(\text{calc.})$ est donc une mesure directe de l'écart à la loi d'additivité.

Il est intéressant de constater que l'écart à l'additivité est fonction de la conformation du groupe OCH_3 mais, qu'en revanche, la présence éventuelle d'un groupe CH_3

vinyle, en position *cis* par rapport au groupe phényle ne paraît pas affecter cet écart. Il semble donc que ce soit la conformation du groupe OCH_3 qui détermine essentiellement l'angle dièdre du noyau phényle par rapport au plan de la double liaison. Il est évident que cette conclusion, comme celle émise antérieurement à propos de l'effet β paramagnétique d'un groupe phényle non coplanaire à la double liaison, repose sur l'hypothèse que la conformation du groupe OCH_3 est, elle, semblable dans les éthers d'énol porteurs ou non de groupe phényle, et que l'effet $\beta(\pi + \sigma)$ dépend essentiellement de l'angle dièdre entre le plan du noyau aromatique et celui de la double liaison.

Effets de para-substituants du noyau aromatique sur les déplacements chimiques des carbones C-1 et C-2 dans les éthers 1 et 2

Le glissement chimique de C-2 s'avère sensible à la nature du substituant X en para du noyau aromatique dans les éthers 1 et 2 (Tableaux 1 et 2). On observe, en effet, une corrélation linéaire avec les σ de Hammett¹⁹ (cf. graphe 1), de préférence aux σ^+ de Brown et Okamoto.²⁰



Graphe 1. Relation de linéarité entre $\delta C-2$ et les σ de Hammett¹⁹ dans les éthers 1 et 2 para substitués.

Tableau 5. Déplacements chimiques de C-2 dans les éthers 1a, 2a, 3 et 4, comparaison avec les valeurs calculées (voir texte) et conformation préférentielle de OCH_3

Composés	$\delta C-2(\text{exp.})$	$\delta C-2(\text{calc.})$	$\delta C-2(\text{exp.}) - \delta C-2(\text{calc.})$	conf. (14)
1a 	81.2	74.5	6.7	s <i>cis</i>
3a 	93.8	87.4	6.4	s <i>cis</i>
4a 	108.6	91.6	17.0	gauche
2a 	114.2	99.4	14.8	gauche

*Les éthers 3 et 4 ont été étudiés sous forme de mélange dans $CDCl_3$.

Considérant la relation de type Hammett sous la formulation introduite par Yukawa et Tsuno:²¹

$$\delta\text{C-2} = \rho[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)] = \rho\sigma \text{ effectif} \quad (1)$$

où r (compris entre 0 et 1) mesure l'importance des effets de résonance, il ressort que $\delta\text{C-2}$ n'est pratiquement pas affecté par les interactions de résonance ($r = 0$).

La vitesse d'hydrolyse des éthers 1 donne également lieu à une corrélation satisfaisante avec les σ et non pas avec les σ^+ .²² Les auteurs se basant sur une approche théorique de type EHT, ont montré que dans ces composés, les interactions de résonance susceptibles d'être développées par les substituants en position para du noyau aromatique sont inhibées par le groupe OCH_3 , en C-1.²² Il s'agit là d'un phénomène de saturation sans doute analogue à celui que nous avons évoqué plus haut pour rendre compte de ce que la réponse du système π à la double sollicitation des groupes OCH_3 et C_6H_5 , en position géminal, n'est pas additive.

Dans les éthers 2, la situation est différente. Le groupe OCH_3 , de par sa conformation gauche manifeste moins son caractère donneur d'électrons que dans la conformation *s cis* (cas des éthers 1). Le groupe OCH_3 est probablement moins susceptible d'inhiber la résonance éventuelle entre noyau aromatique et système éthylénique. Toutefois, celle-ci est rendue peu efficace du fait de la conformation essentiellement hors plan du noyau aromatique par rapport au plan de la double liaison. Si l'on suit ce raisonnement, il apparaît donc que l'absence de résonance entre les deux systèmes insaturés n'a donc pas la même origine dans les éthers 1 et 2.

Les corrélations linéaires entre une grandeur physico-chimique d'une part et les constantes σ d'autre part, sont généralement interprétées en termes soit d'effet

mesomère, soit d'effet inductif, soit en termes d'effets de champ électrique.²³

En particulier, la contribution de champ électrique, peut apparaître importante en RMN. Ainsi, dans une série d'acides carboxyliques dérivés du norbornène, une corrélation linéaire entre $\delta^{13}\text{C}$ et σ a été observée et justifiée sur cette base.²⁴ Une telle interaction n'est pas, *a priori*, impossible dans les composés étudiés au cours de ce travail. Toutefois, les valeurs de ρ que nous observons (respectivement égales à +4.65 pour la Série 1 et +5.84 pour la Série 2) sont d'un ordre de grandeur tel qu'il est nécessaire d'envisager un effet de polarisation au travers des liaisons comme phénomène primaire, responsable de la corrélation observée. Ce type d'effet que l'on peut qualifier d'effet inductif $\pi + \sigma$ a été invoqué dans le cas de fluorobenzènes et de fluorobiphényles substitués étudiés en RMN ^{19}F , et donnant lieu à des corrélations $\delta - \sigma$ caractérisées par des valeurs de ρ élevées.²⁵ Enfin, nous n'observons pas de relation entre $\delta\text{C-1}$ et σ et retrouvons ici une constatation déjà faite par Dhami et Stothers.⁴

Déplacements chimiques des carbones méthyliques

Carbones méthoxyliques de la fonction éther d'énol. Le carbone de la fonction éther résonne à fréquence plus basse dans les composés 1 (~54.5 ppm) que dans les composés 2 (~56.6 ppm) (Tableaux 1 et 2). Ce résultat est compatible d'une part avec un effet γ , diamagnétique, entre le CH_3 méthoxylique et le groupe $=\text{CH}_2$ dans 1, d'autre part avec un effet δ , paramagnétique, entre le CH_3 méthoxylique et le groupe CH aromatique ortho dans 2 (Fig. 3). Rappelons ici que le groupe OCH_3 est *s cis* dans les composés 1, et gauche dans les composés de type 2.

Tableau 6. Comparaison des δCH_3 vinyliques d'éthers d'énol (ce travail et Réf. 8)

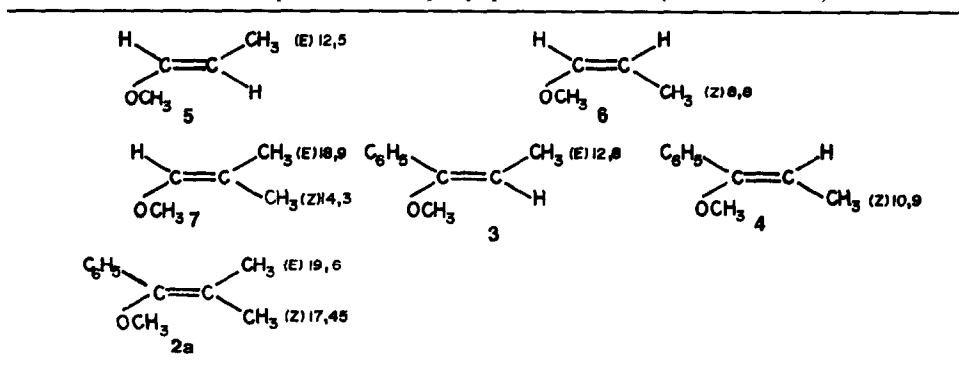
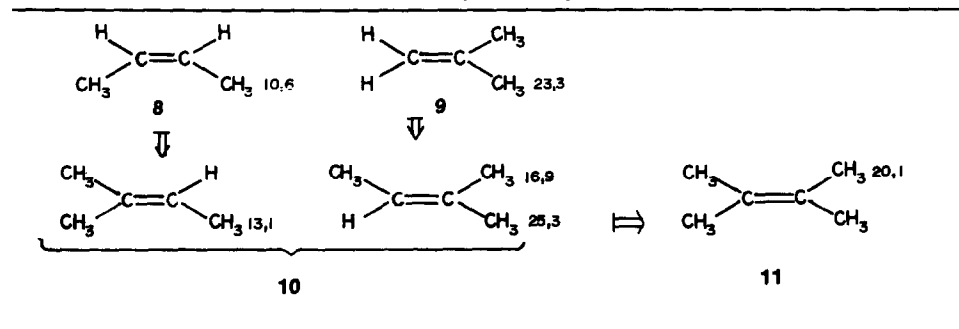


Tableau 7. Glissements chimiques de groupes méthyle d'alkènes^{15c}



Carbones des méthyles vinyliques dans les dérivés de la série 2. Nous comparons les glissements chimiques des CH_3 vinyliques de 3, 4 et 2a avec, respectivement, les glissements chimiques des CH_3 vinyliques des composés 5, 6 et 7 ne renfermant pas de substituant C_6H_5 ⁸ (Tableau 6).

Nous constatons que $\delta\text{CH}_3(\text{E})$ est à fréquence légèrement plus haute dans 3 et 2a, d'une part, comparés à 5 et 7 d'autre part. Cette observation est compatible avec le déblindage lié à l'effet δ entre $\text{CH}_3(\text{E})$ et hydrogènes ortho du noyau phényle dans 3 et 2a (Fig. 3).

D'autre part, $\text{CH}_3(\text{Z})$ résonne à fréquence nettement plus haute dans 4 et 2a, comparés à 6 et 7 respectivement. C_6H_5 exerce ainsi sur $\text{CH}_3(\text{Z})$ un effet γ anti, paramagnétique. Cet effet γ anti présent dans 4 et 2a s'apparente très étroitement à l'effet γ anti exercé par un substituant CH_3 dans les alkènes du Tableau 7.

Eliel *et al.*²⁶ proposent une explication de l'effet γ anti, diamagnétique, associé à certains substituants de type halogène, oxygène ou azote, et ceci, dans les systèmes saturés. Dans ces mêmes systèmes, les groupes alkyles ne semblent pas provoquer d'effets γ anti. En revanche, en série insaturée et ainsi que nous venons de le voir, substituants alkyle et aryle provoquent l'un et l'autre un effet γ anti, paramagnétique, du même ordre de grandeur. De surcroît, la substitution du noyau aromatique semble ne pas affecter cet effet. Il ne nous est pas possible, pour l'instant, de proposer une interprétation de ce phénomène.

CONCLUSIONS

L'interprétation des glissements chimiques de phényl-1 méthoxy-1 éthylènes (Série 1) et de phényl-1 méthoxy-1 méthyl-2 propènes (Série 2) para-substitués, en fonction d'effets spécifiques de la RMN ¹³C, à savoir les effets γ et δ , permet non seulement l'attribution complète des signaux de résonance de ces composés mais aussi de préciser les conformations des groupes aromatique et méthoxyle géminés.

Tout comme dans le cas de dérivés plus simples, de géométrie plane, pour lesquels la résonance entre les systèmes insaturés est invoquée par les auteurs, nous constatons que les variations du glissement chimique du carbone éthylénique en position β sont très sensibles à la nature des para-substituants du noyau aromatique. Or, dans les éthers de la Série 1, malgré les conformations favorables du noyau aromatique d'une part, et de l'enchaînement méthoxylique d'autre part, avec la double liaison, le développement de la conjugaison se heurte au phénomène de saturation des effets, peu connu, et dont la littérature n'offre que quelques exemples. L'entrave à la conjugaison dans les éthers de la Série 2 s'explique plus simplement par les conformations largement hors du plan de la liaison éthylénique des groupes fonctionnels. Pour interpréter les corrélations de Hammett observées dans l'une et l'autre série, nous sommes ainsi amenés à proposer un mécanisme de polarisation au travers des systèmes insaturés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker WP-60, fonctionnant à 15.08 MHz et équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12. La température des échantillons était de l'ordre de 33°C.

Les éthers 1a, 1b, 1d et 2d ont été préparés par déhydrohalogénéation de bromo-éthers, selon Loudon *et al.*²⁷

Les éthers 1c, 2a, 2b, 2c, 3 et 4 (ces derniers sous forme d'un mélange 30/70) ont été obtenus par pyrolyse des acétals de cétones selon la méthode décrite par House et Kramar.²⁸

Remerciements—Nous remercions le F.R.F.C. (Fonds de la Recherche Fondamentale Collective de Belgique) pour son aide financière. L'un de nous (J. H.) remercie le C.N.R.S. de lui avoir accordé la permission de travailler pendant une année dans un laboratoire étranger.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. Spiesscke et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961).
- ²P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1846 (1961).
- ³J. A. Lepoivre, R. A. Domisse et F. C. Alderweireldt, *Org. Magn. Res.* **7**, 422 (1975).
- ⁴K. S. Dhami et J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **43**, 510 (1965).
- ⁵K. Izawa, T. Okuyama et T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 2881 (1973).
- ⁶K. Hatada, K. Nagata et H. Yuki, *Ibid.* **43**, 3195 (1970).
- ⁷B. A. Trofimov, G. A. Kalabin, V. M. Bzhesovsky, N. K. Gusarova, D. F. Kushnarev et S. V. Amossova, *Org. Reactivity* **11**, 367 (1974).
- ⁸A. C. Rojas et J. Crandall, *J. Org. Chem.* **40**, 2225 (1975).
- ⁹E. Taskinen, *Tetrahedron* **34**, 353, 425, 433 (1978).
- ¹⁰J. Huet, *Ibid.* **34**, 2473 (1978).
- ¹¹O. Kajimoto, M. Kobayashi et T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 1422 (1973).
- ¹²W. F. Reynolds et R. A. McClelland, *Can. J. Chem.* **55**, 536 (1977).
- ¹³E. Taskinen, *Tetrahedron* **34**, 429 (1978).
- ¹⁴J. Huet (à paraître).
- ¹⁵J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York (1972) °Chap. 3, °p. 70, °p. 71, °p. 184, °pp. 81 et 82.
- ¹⁶G. C. Levy et G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4897 (1972).
- ¹⁷G. C. Levy et G. L. Nelson, *Carbon-13 NMR for Organic Chemists*, Chap. 4, p. 81. Wiley-Interscience (1972).
- ¹⁸L. Libit et R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1370 (1974).
- ¹⁹H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- ²⁰H. C. Brown et Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- ²¹Y. Yukawa et Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 965-971 (1959).
- ²²G. M. Loudon et C. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4508 (1974).
- ²³M. J. S. Dewar, *Hyperconjugation*, pp. 153-173. Ronald Press, New York (1962); °N. B. Chapman and J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationships*. Plenum Press (1972), et en particulier le Chapitre 4 de M. T. Tribble et J. G. Traynbaur.
- ²⁴M. Beugelmans-Verrier, L. Nicolas, A. Gaudemer et J. Parello, *Tetrahedron Letters* 361 (1976).
- ²⁵S. K. Dayal, S. Ehrenson et R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 9113 (1972).
- ²⁶E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. L. Willier, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Duch, E. Wenkert, F. M. Schell et D. W. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 322 (1975).
- ²⁷G. M. Loudon, C. K. Smith et S. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 465 (1974).
- ²⁸H. O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.* **28**, 3362 (1963).