

# DETERMINATION PAR RMN <sup>13</sup>C D'UNE STRUCTURE Z OU E D'UN ALCENE SUBSTITUE. CALCUL DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DES CARBONES ETHYLENIQUES

D. BARILLIER et M. P. STROBEL

Laboratoire de Chimie, Université de Caen, France

L. MORIN

Laboratoire de Chimie, Université d'Orléans, France

et

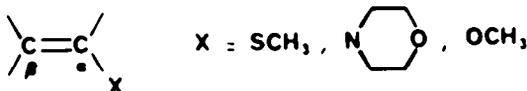
D. PAQUER\*

Laboratoire de Structure et de Synthèse Organique, Université de Metz, Ile du Saulcy, 57000 Metz, France

(Received in France 22 February 1982)

**Abstract**—The E/Z stereochemistry of vinyl derivatives (sulphides, enamines, ethers) is investigated using <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Calculation of substituent increments for these compounds and alkenes is presented.

Les études effectuées dans notre laboratoire, concernant l'action de l'ozone<sup>1-3</sup> sur les vinylsulfures, les énamines



et les éthers d'énol, nous ont amené à préciser de façon rigoureuse les structures Z ou E de ces composés. Dans de précédentes publications<sup>4,5</sup> nous avons constaté que la RMN <sup>1</sup>H ne nous permettait pas de résoudre correctement ce problème, en particulier dans le cas des composés préparés à partir de cétones. C'est pourquoi nous avons pensé à utiliser la RMN <sup>13</sup>C pour la détermination de ces structures Z et E. Dans ce mémoire nous développerons successivement deux points: la détermination par RMN <sup>13</sup>C d'une structure Z ou E d'un vinylsulfure, d'une énamine et d'un éther d'énol; le calcul des déplacements chimiques des carbones sp<sup>2</sup> (notes α pour le carbone porteur du groupe X et β pour l'autre carbone) des composés mentionnés et ce d'une façon plus précise et mieux systématisée que précédemment.<sup>4,6</sup>

tous été enregistrés dans CDCl<sub>3</sub> en utilisant le TMS comme référence interne. Dans les différents tableaux présentés, nous utiliserons les termes suivants:

- $\Delta\delta_\alpha = \delta C_\alpha$  composé —  $\delta C_\alpha$  alcène correspondant.
- $\Delta\delta_\beta = \delta C_\beta$  composé —  $\delta C_\beta$  alcène correspondant.

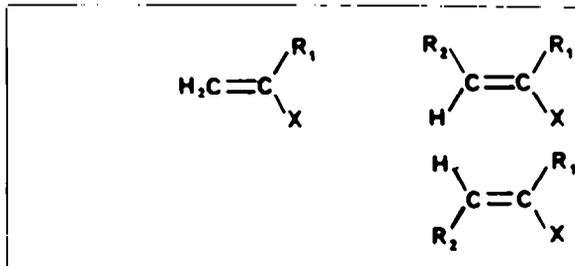
La plupart des déplacements chimiques des alcènes ont été relevés dans la littérature: pour les composés acycliques nous avons choisi<sup>6</sup> (par ordre de priorité décroissante, order inverse de la parution) les valeurs publiées,<sup>7-10</sup> pour les composés cyclaniques nous avons choisi<sup>6</sup> (par ordre de priorité décroissante) les valeurs publiées.<sup>9,11</sup>

Malgré toutes les références disponibles pour les alcènes, nous avons dû préparer certains de ces composés non décrits ou dont les valeurs publiées nous semblaient anormales. Ces alcènes rassemblés dans le Tableau 2, ont été obtenus par déshydratation de l'alcool correspondant.<sup>12</sup>

En ce qui concerne l'éthylène, plusieurs valeurs sont disponibles<sup>9</sup> et nous avons finalement opté pour  $\delta = 123.0$  ppm.

Les spectres de RMN <sup>13</sup>C des composés étudiés<sup>13</sup> sont présentés dans le Tableau 1.

Dans cette discussion nous adopterons les appellations suivantes que nous avons déjà utilisées:<sup>4,5</sup>



DETERMINATION D'UNE STRUCTURE Z OU E PAR RMN <sup>13</sup>C

Résultats (Tableau 1)

Les spectres de RMN <sup>13</sup>C des composés étudiés ont

**Carbone α et  $\Delta\delta_\alpha$ .** En examinant les résultats du Tableau 2, on constate que le carbone α d'un produit auquel nous avons assigné une structure E a un déplacement chimique toujours supérieur au composé Z

Tableau I. RMN <sup>13</sup>C des composés étudiés

composés	C <sub>1</sub>	Δδ <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	Δδ <sub>3</sub>	composés	C <sub>1</sub>	Δδ <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	Δδ <sub>3</sub>	composés	C <sub>1</sub>	Δδ <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	Δδ <sub>3</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>H</sub>	Δδ <sub>H</sub>
1	133,4	10,4	107,7	-15,3	17	138,4	8,6	126,3	-10,8	33	123,9	5,6	142,2	-0,6	150,6	96,7	-32,2
2	147,3	7,9	104,7	-10,5	18	137,8	7,9	119,7	-10,7	34	146,8	7,0	122,0	-12,3	145,8	100,1	-27,3
3	147,3	8,3	103,7	-10,8	19	134,2	3,1	139,3	-0,1	35	156,8	16,6	85,6	-27,2	140,4	123,4	-10,3
4	157,5	8,2	101,0	8,2	20	134,0	6,6	118,6	-8,8	36	168,5	18,8	99,3	-9,9	145,2	106,9	-26,6
5	110,6	7,8	124,2	-8,2	21	125,6	4,1	133,5	-0,2	37	141,0	25,8	95,8	38,6	145,3	99,5	-27,1
6	130,0	6,4	130,4	-2,8	22	133,6	7,4	124,8	-8,7	38	140,0	24,8	107,5	-26,9	145,2	99,6	-27
7	136,5	6,1	115,7	7,1	23	133,4	6,8	118,4	-8,2	39	235,9	26,1	123,5	-17,7	150,7	103,8	-24,4
8	138,2	5,0	123,2	-0,4	24	131,4	6,8	118,3	-8,3	40	239,5	26,7	103,5	-36,7	144,6	121,5	11,1
9	223,2	5,3	131,7	1,3	25	139,7	6,2	118,5	7,7	41	244,9	20,7	97,6	-26,6	138,7	134,0	-8,8
10	136,8	3,8	137,1	8,2	26	125,0	5,2	139,7	0,4	42	150,7	18,1	97,8	25,0	148,9	111,8	22,3
11	148,2	5,2	127,1	7,8	27	139,0	7,0	119,4	7,4	43	149,0	18,6	107,3	25,1	154,6	106,4	-26,9
12	135,9	6,7	124,0	-7,9	28	136,3	8,3	131,8	-0,8	44	241,4	19,1	111,2	-23,1	149,1	103,3	27,4
13	134,8	5,4	132,1	-0,3	29	133,4	6,2	119,1	-7,5	45	144,2	17,3	121,6	-9,0	153,2	84,1	-26,9
14	133,1	6,8	131,0	-7,3	30	131,7	7,9	128,6	-8,5	46	147,2	14,2	124,6	-3,7	160,2	80,4	14,8
15	132,1	6,1	139,1	0,1	31	137,5	7,4	123,4	-8,7	47	131,9	21,3	97,6	-32,8	166,3	79,1	33,7
16	138,7	8,1	170,4	-10,2	32	130,2	7,4	127,1	-9,5	48	150,9	21,1	104,7	-22,4	149,9	77,6	33,7

Tableau I (Suite)

composés	$\text{C}_1$	$\Delta\delta_1$	$\text{C}_2$	$\Delta\delta_2$	composés	$\text{C}_1$	$\Delta\delta_1$	$\text{C}_2$	$\Delta\delta_2$
65	172,1	22,4	76,9	-32,3	81	155,6	20,1	103,2	-32,3
66	147,5	32,3	96,0	-38,4	82	[154,8]	19,9	116,7	-18,2
67	146,4	31,2	100,2	-34,2	83	154,8	28,5	125,6	-32,7
68	141,4	31,6	109,0	-32,2	84	152,7	26,7	119,9	-19,1
69	133,9	29,7	90,2	-34	85	161,1	30,5	92,3	-38,3
70	[131,9]	28,5	102,7	-22,7	86	160,8	31,0	100,1	-37
71	159,1	26,2	89,2	-33,6	87	160	30,1	97,3	-37,6
72	157,2	24	102,2	-20,9	88	155,5	28,1	92,0	-33,4
73	143,2	30,4	101,9	-33,7	89	148,3	26,8	113,9	-19,8
74	[141,6]	26	117,1	21,9	90	151,7	29,1	92,7	-34,4
75	141,1	22,3	92,3	-33,4	91	169,5	26	92,7	-33,5
76	137,2	22,2	102,3	-20,1	92	163,7	25	115,2	-16,9
77	151,7	23,7	96,7	-32,8	93	164,5	29,7	98,0	-34,1
78	139,5	27	113,5	-13,2	94	154,1	30,1	103,8	-32,7
79	147,7	22,5	101,1	-32,4	95	146,3	28	122,3	-19,3
80	141,4	21,4	104,2	-32,6	96	151,4	27,4	101,7	-32,3

correspondant. Cette différence est constante mais faible (Tableau 3), c'est pourquoi elle ne nous apparaît pas déterminante. De même la valeur moyenne du  $\Delta\delta_1$  est un chiffre qui a une signification utile mais limitée. On peut donc dire que le déplacement chimique en RMN  $^{13}\text{C}$  du carbone  $\alpha$ , s'il peut permettre de confirmer une hypothèse dans le cas où l'on dispose des deux formes isomères ( $\delta_1 > \delta_2$ ) ne peut pas permettre d'attribuer une structure Z ou E si l'on dispose que d'une seule forme isomère.

**Carbone  $\beta$  et  $\Delta\delta_2$ .** Les chiffres qui concernent le carbone  $\beta$  sont beaucoup plus significatifs. En effet on constate une différence importante (pour les composés issus de cétones) entre le déplacement chimique du carbone  $\beta$  de la forme Z et celui de la forme E ( $\delta_{C_\beta Z} > \delta_{C_\beta E}$ ). De plus on retrouve cette différence au niveau de

la valeur  $\Delta\delta_2$ . En effet pour les structures du type E ce  $\Delta\delta_2$  a une valeur moyenne (Tableau 2) toujours largement supérieure en valeur absolue à celui de la forme Z correspondante.

Nous pensons que ces différences sont telles qu'elles peuvent permettre d'attribuer correctement une structure même dans le cas où l'on ne dispose que d'une seule forme isomère.

**DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES CARBONES  
ETHYLENIQUES ( $\alpha$  ET  $\beta$ ) DES VINYLSULFURES,  
ENAMINES ET ETHERS D'ENOL**

Compte tenu du nombre de composés dont nous disposons dans chaque série, nous avons déterminé un mode de calcul des déplacements chimiques des carbones  $\alpha$  et  $\beta$  d'un système du type:

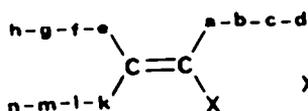


Tableau 2. RMN  $^{13}\text{C}$  des alcènes

alcènes	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	alcènes	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$
97	149,7	109,2	102	123,6	139,5
98	126,3	138,3	103	131,1	139,4
99	126,0	139,0	104	125,1	132,1
100	129,8	137,1	105	124,1	137,5
101	129,9	129,9	106	122,8	136,6

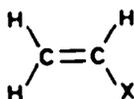
Tableau 3. Comparaisons des  $\Delta\delta_\alpha$  et  $\Delta\delta_\beta$  des composés des types E et Z

composés	Type E				Type Z			
	$\Delta\delta_\alpha$ moyen	écart type	$\Delta\delta_\beta$ moyen	écart type	$\Delta\delta_\alpha$ moyen	écart type	$\Delta\delta_\beta$ moyen	écart type
vinylsulfures	7,25 (20)	0,72	-8,96 (20)	1,42	5,29 (12)	1,28	10,5 (12)	3,24
énamines	19,18 (16)	1,39	-27,09 (16)	2,98	17,48 (5)	2,10	-8,38 (5)	2,58
éthers d'énol	27,66 (19)	2,77	-34,26 (19)	1,65	25,07 (10)	2,85	-19,47 (10)	2,14

\*Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de composés concernés. A ce sujet il faut noter que nous avons éliminé de ces valeurs les composés comportant un groupe t-butyl (4, 36 et 65) ainsi que tous les produits issus d'aldéhydes (1, 37, 38, 39, 40, 61, 66, 67, 68, 79 et 80); en effet pour ces derniers composés le problème de la détermination d'une structure Z ou E ne se pose pas car on peut utiliser<sup>4</sup> le couplage  $J_{\text{H,H}}$  en RMN  $^1\text{H}$ .

en calculant l'incrément correspondant à chaque position.

*Mode de calcul.* Pour ces calculs nous avons adopté les règles suivantes:<sup>17</sup> la base ou incrément correspondant au composé le plus simple de chaque série est notée x; des valeurs expérimentales étaient connues

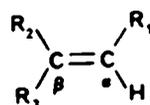


dans deux des trois cas étudiés ( $\text{X} = \text{SCH}_3$  et  $\text{OCH}_3$ ); nous avons effectué les calculs soit en introduisant, soit en excluant l'équation correspondante à ces composés les plus simples, dans les deux cas ( $\text{X} = \text{SCH}_3$  et  $\text{OCH}_3$ ) les résultats furent meilleurs en l'excluant et c'est cette solution que nous avons retenue.

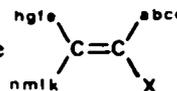
Les lettres y et z désignent respectivement les incréments des cycles à 6 et 5 chaînons; ce sont les seuls cycles utilisés pour le calcul, les autres composés cycliques ou bicycliques étant trop peu nombreux. Les composés comportant un groupe t-butyle ont été systématiquement écartés des calculs. Certains composés non préparés à l'époque où les calculs ont été réalisés ne figurent pas dans les tableaux. Seuls les vinylsulfures (ou les éthers d'énol) comportant un groupe  $\text{SCH}_3$  (ou  $\text{OCH}_3$ ) ont été utilisés afin d'obtenir un résultat plus cohérent. Nous n'avons pas fait de distinction entre composés issus d'aldéhydes et composés issus de cétones.

Les incréments que nous avons ainsi trouvés pour ces composés sont rassemblés dans les Tableau 4. L'application de ces incréments au calcul du déplacement chimique du carbone  $\alpha$  ou  $\beta$  donne des écarts faibles avec les valeurs expérimentales;<sup>18</sup> on trouve en effet: pour le carbone  $\alpha$ : 2 sulfures avec un écart supérieur à 2 ppm, 0 énamine, 0 éther d'énol; pour le carbone  $\beta$ : 3 sulfures avec un écart supérieur à 2 ppm, 2 énamines, 7 éthers d'énol.

*Cas particuliers des alcènes.* Compte tenu des résultats précédents et afin de vérifier notre système de calcul, nous l'avons appliqué aux alcènes en recherchant des incréments pour les deux carbones  $\text{sp}^2$  mais plus particulièrement pour le carbone que nous continuerons à nommer  $\alpha$ :



En effet le mode de calcul précis décrit par Roberts *et al.*<sup>10</sup> est difficile à appliquer à des isomères cis/trans multiplement substitués par des groupes  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$ . Ce travail a été réalisé de façon analogue à celui précédemment décrit et les règles que nous avons énoncées restent valables. En particulier la valeur de x pour l'éthylène n'a pas été utilisée. Nous avons ainsi traité 118 équations, issues de 95 alcènes, un même composé pouvant fournir 2 équations:

Tableau 4.<sup>(a)</sup> Incréments des systèmes du type 

Incréments	X= H		X= SCH <sub>3</sub>		X= NR <sup>2</sup>		X= OCH <sub>3</sub>	
	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>
a	9,61 (97)	-8,24	6,64 (4)	-1,41 (28)	4,41 (10)	0,06	7,29 (23)	-2,1 (26)
b	6,57 (72)	-1,48	6,30 (25)	1,34	4,41 (17)	1,17	3,60 (20)	-0,14 (21)
c	-0,69 (52)	-0,06	-0,98 (22)	0,11	-0,36 (13)	2,05	0,62 (13)	0,74
d	0,19 (36)	-0,20	0,18 (14)	0,61	0,29 (9)	1,57	2,12 (7)	-0,26
e	-6,33 (81)	6,82	-8,3 (23)	10,11	-5,96 (20)	13,40	-6,18 (19)	8,67
f	-1,02 (63)	5,57	-1,13 (20)	6,35	-1,69 (14)	6,36	-2,57 (15)	7,76
g	0,25 (46)	-0,72	-0,57 (17)	-0,25	-1,35 (11)	-2,12	-2,04 (10)	2,09
h	0,03 (30)	-0,02	0 (14)	-0,76	-0,93 (8)	-2,16	3,79 (7)	-2,89
k	-5,32 (74)	6,90	-8,19 (11)	16,42	-6,31 (6)	23,64	-7,50 (9)	20,88 (12)
l	-1,84 (49)	5,76	-1,58 (5)	6,40	(c)		-3,20 (5)	7,88 (7)
m	1,14 (28)	-0,84	(c)		(c)		1,07 (1)	-2,59
n	-0,71 (11)	1,26	(c)		(c)			
y	-3,61 (23)	-1,63	-0,77 (13)	-6,77	0,53 (8)	-4,74	-5,17 (6)	-5,30
z	[0,43] (b)	[1,96]	3,02 (4)	-3,62	5,57 (3)	-7,92	6,38 (3)	-8,57
x	121,78	126,75	133,4 (d)	107,7	147,15	84,12	154,16	83,02
correlation	0,9954	0,9876	0,9875	0,9819	0,9942	0,9951	0,9929	0,9851

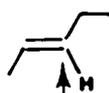
(a) entre parenthèses : le nombre d'équations concernées ; il faut noter que pour les éthers d'énol ces chiffres peuvent être différents pour les carbones  $\alpha$  et  $\beta$ . En effet certains  $\delta_{C_\alpha}$  n'étaient pas connus et les valeurs portées entre crochets dans le tableau l'ont été calculées avec les incréments de ce tableau.

(b) incréments non calculés - voir application -

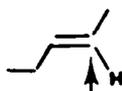
(c) ces incréments n'interviennent pas dans les composés étudiés.

(d) pour ces produits le calcul donne  $(x + a)$ , nous avons déduit  $a$  de la valeur expérimentale de  $x$ .

exemple



ou



$$\delta_\alpha = x + a + b + k = 133,2$$

$$\delta_\alpha = x + a + k + l = 123,6$$

	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>
entre 0 et 1 ppm	95 résultats	71 résultats
1 et 2 ppm	21 résultats	24 résultats
2 et 3 ppm	1 résultat	20 résultats
3 et 4 ppm	1 résultat	1 résultat
au delà de 4 ppm	0 résultat	2 (4.25 et 6.1).

Les incréments ainsi trouvés figurent dans le Tableau 4 et on peut constater qu'ils sont très proches de ceux publiés par Roberts *et al.*<sup>9,10</sup> Les 118 écarts que nous avons trouvés entre les valeurs expérimentales et calculées sont très faibles;<sup>10</sup> en effet pour 118 équations nous avons:

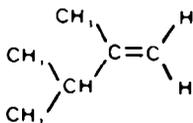
En conclusion on peut dire que ce mode de calcul, donne des résultats un peu plus précis (en particulier pour un carbone du type  $\alpha$ ) que ceux décrits<sup>10</sup> ceci étant principalement dû à la plus grande variété de structures des composés disponibles au départ et ne remettant pas en cause les travaux de Roberts *et al.*<sup>10</sup>

*Remarques et limites d'application.* Les calculs sont beaucoup plus précis pour un carbone du type  $\alpha$  que pour un carbone  $\beta$ . Ainsi lorsqu'un alcène comportera les

systèmes il faudra toujours utiliser en priorité les incréments du type  $\alpha$  pour les deux carbones.



Pour un carbone  $sp^2$  substitué par deux hydrogènes  $[>C=CH_2]$  notre système de calcul s'applique facilement à la condition de prendre soin de moyenner les substituants  $e$  et  $k$ ,  $f$  et  $l$  etc. Par exemple:



$$\begin{aligned} \delta_a &= 121.78 + e + k + 2l = 106.45 & \text{ou} & \delta_a = 121.78 + e + k + 2f = 108.09 \\ & & & \text{on prend} & \delta_a = 121.78 + e + k + f + l = 107.27; \delta_a^{sp} = 107.88; \delta_a \text{ (selon Ref. 10)} = 121.6 + 2\beta'' + 2\gamma'' = 105.0 \end{aligned}$$

Dans le cas d'un carbone substitué par 2 groupes alkyles on prend les incréments du type  $\beta$ , la précision étant moindre et de l'ordre de celle publiée.<sup>10</sup>

**Application.** Une application directe de nos résultats concerne les cyclopentènes diversément substitués. En effet les alcènes cycliques en  $C_5$  décrits dans la littérature étaient trop peu nombreux pour pouvoir être intégrés au calcul et de ce fait nous n'avons pas pu calculer l'incrément  $z$  correspondant. On peut toutefois avoir une idée de cet incrément en calculant la valeur du déplacement chimique des carbones  $sp^2$  du cyclopentène. On a:



$$\begin{aligned} \delta_{exp} &= 130.6; \delta_{cal} = 121.78 + a + b + c + e + f + g + z = 130.17 + z \text{ d'où } z = 0.43 \text{ pour le carbone } \alpha. \text{ Cette valeur de } 0.43 \text{ pour l'incrément } z_{\alpha} \text{ du cycle à } 5 \text{ éléments semble} \end{aligned}$$

correcte car si on l'applique aux cyclopentènes substitués que nous avons préparé postérieurement au calcul (voir Tableau 2) on trouve des valeurs proches des valeurs expérimentales (Tableau 5).

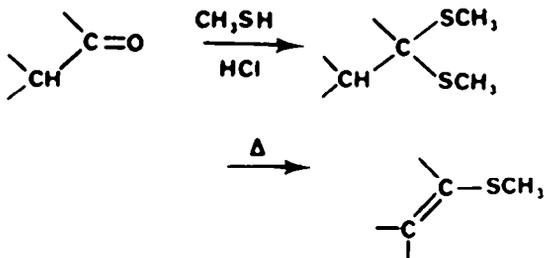
La même méthode appliquée au cyclopentène donne un incrément  $z_{\beta}$  pour le cycle à 5 éléments de 1.96 (voir également le Tableau 5).

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN  $^{13}C$  ont été enregistrés sur un appareil fonctionnant à 15.08 MHz avec Transformée de Fourier et Lock interne (solvant:  $CDCl_3$ ; dilution: 30-40%; référence interne: TMS; température: 25°).

#### Préparation des vinylsulfures

On peut utiliser le mode opératoire que nous avons précédemment décrit,<sup>1</sup> mais nous préférons actuellement la technique suivante: une solution méthanolique de cétone est traitée à 0° durant 1.5 h par un mélange gazeux ( $CH_3SH + HCl$ ); après extraction au chlorure de méthylène et évaporation du solvant le composé gem-dithiolique obtenu est porté à reflux durant plusieurs heures (6 à 12 heures selon les produits) et conduit au



vinylsulfure souhaité qui est alors distillé. Les principales caractéristiques des vinylsulfures sont portées dans le Tableau 4.

#### Préparation des énamines et des éthers d'énol

Ces préparations ont été décrites dans les précédentes publications.<sup>1,4</sup>

#### Préparation des alcènes

Les alcènes sont obtenus par dehydration des alcools correspondants selon la technique de Senderens.<sup>12</sup> La réaction de dehydration conduit en général à un mélange d'isomères séparables par CPG et obtenus avec des rendements faibles.

Tableau 5. Vérifications des incréments  $z$  des cyclopentènes

cyclopentènes	$\delta_{C_a}^{exp}$	$\delta_{C_a}^{cal}$	écart	$\delta_{C_\beta}^{exp}$	$\delta_{C_\beta}^{cal}$	écart
100 (c)	129,8	129,8	0	137,1	(a) 137,2	- 0,1
101	129,9	130,2	-0,3	129,9	(a) 130,2	- 0,3
102	123,6	124,5	-0,9	139,5	(b) 142,9	- 3,4
103	131,1	131,9	-0,8	139,4	(b) 136,0	3,4

(a) calculé avec les incréments  $\alpha$  et  $z = 0,43$

(b) calculé avec les incréments  $\beta$  et  $z = 1,96$  (valeurs moins précises)

(c) voir tableau II pour les structures 100-103

Tableau 6. Caractéristiques des vinylsulfures

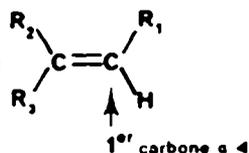
composé	Méthode <sup>a</sup> Rdt	Eb (mm Hg)	RMN $^{13}\text{C}$	RMN $^1\text{H}$	
			$\delta \text{SCH}_3$	$\delta \text{SCH}_3$	$\delta_{\text{H}}$ éthylénique
1	Ref 15		13,4		
2	B <sup>aa</sup>		14,8	2,20 e	4,56 e 4,95 a
4	A 80	144 (760)	14,9	2,17 e	4,45 e 5,05 e
3	B 90	34 (20)	14,4	2,10 e	4,48 e
5			14,6	2,15 e	4,97 t
6			14,6	2,12 e	5,23 t
7	B 50	140 (760)	14,7	2,11 e	5,00 q
8			14,9	2,11 e	5,49 q
9	B 55	99 (100)	15,4	2,08 e	-
10	A 80	166 (760)	19,7	2,05 e	-
11	A 85	158 (760)	19,2	2,20 e	5,88 q
12	B 90	150 (400)	14,8	2,14 e	5,12 t
13			14,8	2,15 e	5,48 t
14	A 70	120 (100)	14,8	2,12 e	4,92 d
15	B 75		14,8	2,10 e	5,30 d
16	B 50	53 (20)	15,1	2,20 e	5,14 m
17	B 60	170 (760)	15,0	2,18 e	5 à 5,20 m
18			15,0	2,18 e	5 à 5,20 m
19	B 60	78 (20)	15,2	2,16 e	-
20	B 70	73 (20)	14,0	2,20 e	5,15 à 5,50 m
21	B 70	81 (20)	14,7	2,15 e	-
25			14,3	2,15 e	5,20 à 5,50 m
22	B 75	73 (20)	14,0	2,12 e	5 à 5,20 m
24			14,0	2,12 e	5,10 à 5,35 m
23	B 65	81 (20)	14,1	2,12 e	5,10 à 5,30 m
26	B 65	84 (20)	14,8	2,06 e	-
27			14,5	2,06 e	5,05 à 5,30 m
28	B 65	89 (20)	16,0	2,06 e	-
29	B 80	122 (20)	14,1	2,16 e	5,20 à 5,50 m
30	B 70	81 (20)	14,0	2,14 e	5,12 e
31			14,0	2,14 e	5,02 m
32	B 70	92 (20)	14,0	2,13 e	5,02 e
33	A 90	108 (20)	15,0	2,08 e	-
34	A 75	98 (20)	13,8	2,48 e	5,45 d

<sup>a</sup> méthode A : préparation à partir des thioétones

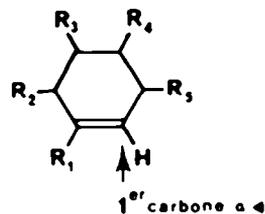
B : préparation à partir des cétones.

<sup>aa</sup> composé fragile non distillé isolé par CPG.

Tableau 7. Structures des alcènes étudiés



Composés	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	composés	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
107	H	Et	Et	141	i.Bu	H	Me
108	Pr	H	H	142	i.Bu	Me	H
109	i.Pr	H	H	143	s.Bu	H	Me
110	Bu	H	H	144	s.Bu	Me	H
111	s.Bu	H	H	145	Et	H	i.Pr
112	i.Bu	H	H	146	Et	i.Pr	H
113	Pent.	H	H	147	i.Pr	H	i.Pr
114	met-1 Bu	H	H	148	i.Pr	i.Pr	H
115	met-2 Bu	H	H	149	Pent.	H	Et
116	i.Pent	H	H	150	hept.	H	Met
117	et-1 Pr	H	H	151	Pent.	H	Pr
118	dimet-1,2 Pr	H	H	152	Bu	H	Bu
119	H	Et	Me	153	Pr	H	Et
120	H	Pr	Me	154	Pr	Et	H
121	H	i.Pr	Me	155	Et	Me	Me
122	H	Bu	Me	156	Me	Me	Et
123	H	Pr	Et	157	Me	Et	Me
124	H	s.Bu	Me	158	Pr	Me	Me
125	H	i.Bu	Me	159	i.Pr	Me	Me
126	H	i.Pr	Et	160	Me	Me	i.Pr
127	H	met-1 Bu	Me	161	Me	i.Pr	Me
128	H	et-1 Pr	Me	162	Me	Me	Pr
129	Me	H	Me	163	Me	Pr	Me
130	Me	Me	H	164	Et	Me	Et
131	Et	H	Me	165	Et	Et	Me
132	Et	Me	H	166	Bu	Me	Me
133	Pr	H	Me	167	i.Bu	Et	i.Pr
134	Pr	Me	H	168	Me	Et	i.Pr
135	i.Pr	H	Me	169	Me	i.Pr	Et
136	i.Pr	Me	H	170	Me	Me	s.Bu
137	Et	H	Et	171	Me	s.Bu	Me
138	Et	Et	H	172	met-3-Pent.	Me	Me
139	Bu	H	Me				
140	Bu	Me	H				
173	H	H	H	H	H		
174	Me	H	H	H	H		
175	H	Me	H	H	H		
176	H	H	Me	H	H		
177	Et	H	H	H	H		
178	H	Et	H	H	H		
179	H	H	Et	H	H		
180	i.Pr	H	H	H	H		
181	Me	H	H	H	Me		
182	Me	H	H	Me	H		
183	Me	H	Me	H	H		
184	Me	Me	H	H	H		
185	i.Pr	H	H	Me	H		
186	H	i.Pr	H	H	H		
187	H	H	i.Pr	H	H		
188 <	H	di-met	H	Me	H		
189	Me	H	H	i.Pr	H		



► Si un alcène comporte deux carbones  $\alpha$  potentiels, la première ligne correspond au calcul fait en prenant comme carbone  $\alpha$  celui marqué d'une flèche (carbone de droite) la deuxième ligne en prenant l'autre carbone.

► cas particulier - il s'agit du triméthyl-3,3,5 cyclonexène.

Nous indiquons successivement le point d'ébullition sous 760 mm Hg et les déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  des protons éthyléniques de ces alcènes: **98** et **99**: 123-124°;  $\delta = 4.95$  à 5.40 m; **100** et **101**: 66-75°;  $\delta = 5.20$  à 6.60 m; **102** et **103**: 92°;  $\delta = 5.10$  à 5.30 m; **104** et **105**: 130-132°;  $\delta = 5.30$  à 5.6 m; **106**: 146°;  $\delta = 5.05$  à 5.85 m.

#### RÉFÉRENCES ET NOTES

- <sup>1</sup>R. Chaussin, P. Leriverend et D. Paquer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1032 (1978).  
<sup>2</sup>M. P. Strobel, L. Morin et D. Paquer, *Tetrahedron Letters* 21, 523 (1980).

<sup>3</sup>M. P. Strobel, L. Morin et D. Paquer, *Nouveau J. de Chimie* 4, 603 (1980).

<sup>4</sup>M. P. Strobel, C. G. Andrieu, D. Paquer, M. Vazeux et C. C. Pham, *Ibid.* 4, 101 (1980).

<sup>5</sup>M. P. Strobel, L. Morin, D. Paquer et C. C. Pham, *Ibid.* 5, 27 (1981).

<sup>6</sup>Le choix de l'alcène de référence et le plus grand nombre de composés étudiés sont les deux principales causes des différences de valeurs que l'on peut trouver entre ce travail et celui des deux publications précédemment mentionnées.

<sup>7</sup>P. A. Couperus, A. D. H. Clague et J. P. C. M. Van Dongen, *Org. Magn. Resonance* 8, 426 (1976).

<sup>8</sup>J. W. de Haan et L. J. M. Van De Ven, *Ibid.* 5, 147 (1973).

- <sup>9</sup>J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press: New York (1972).
- <sup>10</sup>D. E. Dorman, M. Jautelat et J. B. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971).
- <sup>11</sup>T. Pehk, H. Kooskora, E. Lippmaa, V. I. Lysenkov et I. I. Bardyshev, *Vestsi. Akad. Nauk B SSR, Ser. Khim. Nauk* **2**, 27 (1976).
- <sup>12</sup>A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans Green and Co., London 1962. La méthode utilisée est peu rentable au plan préparatif (rendements faibles) mais suffisante pour notre étude.
- <sup>13</sup>Dans un but d'homogénéité nous avons éliminé tous les composés en OEt; c'est également une différence avec nos précédents travaux.
- <sup>14</sup>G. A. Kalabin, B. A. Trofimov, V. M. Bzhezovskii, D. F. Kuskharev, S. V. Amosova, N. K. Gusarova et M. L. Al'pert, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim* **3**, 576 (1975).
- <sup>15</sup>M. Giasuddin Ahmed et P. W. Hickmott, *J. Chem. Soc. Perkin II* **838** (1977).
- <sup>16</sup>K. J. Kolonko et R. H. Shapiro, *J. Org. Chem.* **43**, 1404 (1978).
- <sup>17</sup>Ces règles différentes que celles que nous nous étions précédemment imposées<sup>4,5</sup> sont également responsables des légères différences observées avec les précédentes publications.
- <sup>18</sup>Nous n'avons pas publié les tableaux donnant les valeurs expérimentales et calculées pour les carbones  $\alpha$  et  $\beta$  afin d'alléger ce texte. Les calculs complets pour 28 sulfures, 22 énamines, 31 éthers d'énol et 95 alcènes sont toutefois disponibles pour ceux qui en feraient la demande.
- <sup>19</sup>Pour les structures des alcènes voir Tableau 7 (Partie Expérimentale).