

Etude i.r. et NMR de diaryl-2,4 diéthoxycarbonyl-5,5Δ₁ pyrrolines

J. F. ROBERT, J. KOCH, A. XICLUNA et J. J. PANOUSE

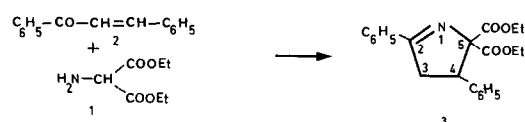
Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, U.E.R. des Sciences Médicales et Pharmaceutiques, Place Saint Jacques, 25030 Besançon Cedex, France

(Received 12 July 1979)

Abstract—The spectroscopic properties (i.r., NMR) of 2,4-diaryl-5,5 diéthoxycarbonyl Δ₁ pyrrolines has been studied. Chemical shifts and coupling constants of pyrrolic protons are affected by effect of substitution on phenyl rings. In all cases, we have noted the conservation of magnetic non-equivalence of ethyl ester and methylene groups. Examination of these NMR data gives conformational approach of these pyrrolines.

La condensation de l'aminomalonate d'éthyle **1** avec la benzalacétophénone **2** conduit à la diphenyl-2,4 diéthoxycarbonyl-5,5Δ₁ pyrroline **3** qui présente une non équivalence magnétique intrinsèque des groupements éthoxy [1, 2]. Afin de voir si cette propriété est liée à la structure du noyau présent, nous avons préparé une série de Δ₁ pyrrolines substituées sur l'un ou l'autre des cycles aromatiques par des groupements électrodonneurs (OH, OCH₃, CH₃) ou électroattracteurs (Cl, NO₂). Cette étude nous a semblé par ailleurs intéressante puisque les composés synthétisés sont nouveaux et que, à notre connaissance, très peu de travaux ont

été consacrés aux propriétés spectroscopiques i.r. et surtout NMR de Δ₁ pyrrolines [3].



Les pyrrolines **3-2** à **3-30** ont été synthétisées en opposant le chlorhydrate d'aminomalonate d'éthyle **1** sur diverses chalcones (**2-2** à **2-30**) sans solvant, selon le protocole précédemment décrit [1] pour la molécule de base **3** (cf. Tableau 1).

Tableau 1. Pyrrolines synthétisées

	R	R'	P.F.		R	R'	P.F.
3	H	H	94°	3-16	H	2'CH ₃	66-67°
3-2	3OH	H	144°	3-17	H	3'CH ₃	117°
3-3	4OH	H	179°	3-18	H	4'CH ₃	99°
3-4	H	2'OH	110°	3-19	2Cl	H	91°
3-5	H	3'OH	140°	3-20	3Cl	H	85°
3-6	H	4'OH	190°	3-21	4Cl	H	119-120°
3-7	2OCH ₃	H	45°	3-25	2NO ₂	H	136°
3-8	3OCH ₃	H	112-113°	3-26	3NO ₂	H	116-117°
3-9	4OCH ₃	H	108°	3-27	4NO ₂	H	153-154°
3-12	H	4'OCH ₃	80°	3-28	H	2'NO ₂	45°
3-13	2CH ₃	H	115-116°	3-29	H	3'NO ₂	130°
3-14	3CH ₃	H	96-97°	3-30	H	4'NO ₂	157°
3-15	4CH ₃	H	82°				

Les composés **3-1** (R = 2OH, R' = H), **3-23**, **3-24**, **3-25** (R' = Cl, R = H) n'ont pu être synthétisés.

Les composés **3-10** (R' = 2OCH₃, R = H), **3-11** (R' = 3OCH₃, R = H) ont conduit respectivement à **3-4** et **3-5** (R' = OH, R = H), par déméthylation au cours de la condensation.

Tableau 2. Spectres i.r.

	R	R'	1ère fonction ester		2ème fonction ester		C=N
			VC=O	VC-O	VC=O	VC-O	
3	H	H	1748	1265	1730	1220	1580
3-2	3OH	H	1755	1290	1735	1230	1585
3-3	4OH	H	1756	1288	1732	1245	1582
3-4	H	2'OH	1758	1282	1740	1235	1580
3-5	H	3'OH	1753	1280	1730	1232	1581
3-6	H	4'OH	1738	1279	1728	1232	1577
3-7	2OCH ₃	H	1765	1270	1730	1230	1585
3-8	3OCH ₃	H	1755	1270	1730	1230	1582
3-9	4OCH ₃	H	1768	1265	1740	1225	1582
3-12	H	4'OCH ₃	1760	1270	1728	1225	1578
3-13	2CH ₃	H	1749	1271	1735	1236	1580
3-14	3CH ₃	H	1760	1275	1734	1229	1580
3-15	4CH ₃	H	1734	1275	1730	1232	1579
3-16	H	2'CH ₃	1751	1275	1731	1225	1572
3-17	H	3'CH ₃	1749	1275	1725	1225	1580
3-18	H	4'CH ₃	1732	1280	1726	1230	1579
3-19	2Cl	H	1733	1270	1731	1231	1580
3-20	3Cl	H	1759	1275	1734	1230	1583
3-21	4Cl	H	1745	1275	1732	1230	1582
3-25	2NO ₂	H	1758	1285	1740	1235	1590
3-26	3NO ₂	H	1766	1285	1742	1230	1582
3-27	4NO ₂	H	1768	1285	1728	1235	1583
3-28	H	2'NO ₂	1768	1280	1746	1231	1585
3-29	H	3'NO ₂	1755	1275	1732	1225	1585
3-30	H	4'NO ₂	1750	1275	1735	1225	1587

SPECTROSCOPIE I.R.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les différentes caractéristiques spectrales relevées pour chacune des pyrrolines synthétisées

Bande de vibration ν (C=O) des esters

Les bandes de vibration correspondant aux deux fonctions esters se situent dans un domaine compris entre 1768 et 1732 cm^{-1} pour l'une et entre 1746 et 1725 cm^{-1} pour l'autre. Dans tous les cas une anisotropie persiste; mais il n'est pas possible d'établir de corrélation entre les fréquences des bandes de vibration et les effets électroniques des substituants.

Bande de vibration ν (C=N) de l'imine pyrrolinique

La présence de substituants sur le phényle en 4 modifie de façon imprévisible la fréquence des vibrations ν (C=N).

Il n'en est pas de même en ce qui concerne les substituants portés par le phényle en 2 adjacent à la liaison C=N; nous observons que les groupements attracteurs d'électrons entraînent un léger effet hypsochrome et les groupements donneurs d'électrons un léger effet bathochrome. L'excellente corrélation* remarquée ($r = 0,99$) est sans

* Corrélation en fonction des coefficients de Hammett dont les valeurs ont été rassemblées par MCDANIEL et BROWN [4].

doute due à la conjugaison entre le cycle aromatique et la fonction imine intracyclique.

SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE PROTONIQUE

Influence des substituants sur les constantes de couplage des protons pyrroliniques.

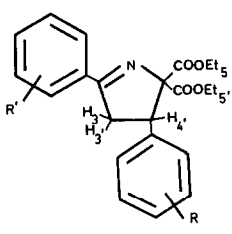
Nous avons reporté dans le Tableau 3 les valeurs observées pour les différentes constantes de couplage des trois protons H₃, H₃' et H₄' appartenant à un système ABX [1].

Il était logique d'attendre une diminution des constantes de couplages ³J avec l'augmentation de l'électronégativité des substituants introduits sur le

phényle en 4 et un effet inverse pour le phényle en 2 [5]. Or, pour une position donnée (*ortho*, *méta* ou *para*) sur l'un ou l'autre des phényles, si JH₃H₄' diminue bien de CH₃ à NO₂, l'effet est beaucoup moins net pour JH₃H₄': les variations ne sont pas significatives et seraient plutôt de sens inverse.

D'autre part, lors d'une substitution sur le phényle en 4 JH₃H₄' augmente de la position *para* à la position *méta* puis *ortho*. Corrélativement, on observe une diminution de JH₃H₄'. La somme des deux constantes de couplage demeure comprise entre 14 et 15 Hz lorsque les substituants sont en *méta* et *para*. Par contre, elle diminue fortement

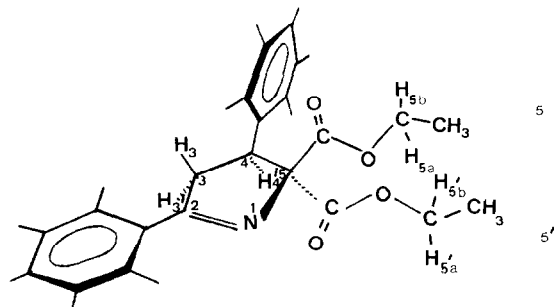
Tableau 3. Spectres de NMR. Protons nucléaires

	R	R'	JH ₃ 'H ₄ '	JH ₃ ,H ₄ '	JH ₃ ,H ₃ '	ν _{H₃'}	ν _{H₃}	ν _{H₄'}
								
3	H	H	8,38	6,27	17	215,50	201,54	269,
3-2	3OH	H	8,53	5,14	17	213,75	197,58	263,5
3-3	4OH	H	7,58	5,76	17	214,97	197,69	264
3-4	H	2'OH	8,07	6,93	17	216,83	203,85	267
3-5	H	3'OH	8,47	5,87	17	214,20	199,75	268
3-6	H	4'OH	8,58	5,42	17	213,48	199,84	266
3-7	2OCH ₃	H	9,58	2,76	17	213,52	197,12	295
3-8	3OCH ₃	H	8,48	5,85	17	214,80	200,88	268,5
3-9	4OCH ₃	H	8,34	6,32	17	212,92	197,72	267
3-12	H	4'OCH ₃	8,85	5,82	17	212,80	197,86	267
3-13	2CH ₃	H	9,52	2,81	17	219,72	196,39	290
3-14	3CH ₃	H	8,79	5,21	17	214,41	200,93	268
3-15	4CH ₃	H	8,39	6,27	17	212,63	198,71	267
3-16	H	2'CH ₃	8,26	6,74	17	213,68	198,96	269
3-17	H	3'CH ₃	8,60	6,06	17	215,72	201,27	269
3-18	H	4'CH ₃	8,66	5,99	17	214,49	200,83	267
3-19	2Cl	H	9,35	2,48	17	225,27	194,73	311
3-20	3Cl	H	8,57	6,09	17	217,51	201,45	269,5
3-21	4Cl	H	8,28	6,38	17	217,11	199,54	270
3-25	2NO ₂	H	9,05	3,28	17	228,88	199,13	309
3-26	3NO ₂	H	8,27	6,74	17	218,14	203,64	275
3-27	4NO ₂	H	8,19	6,81	17	219,98	202,35	275,5
3-28	H	2'NO ₂	8,08	7,58	17	209,03	194,30	278
3-29	H	3'NO ₂	8,34	6,60	17	219,49	205,68	273
3-30	H	4'NO ₂	8,42	6,24	17	219,75	206,25	274
r ₂						0,98	0,96	0,93
r ₄						0,90	0,86	0,96

lorsque les substituants sont en *ortho*. Dans ce cas JH_3H_4' est faible et les valeurs sont généralement inférieures à 3 Hz.

Lors d'une substitution sur le phényle en 2, JH_3H_4' diminue de la position *para* à la position *ortho* alors que JH_3H_4 augmente. Cependant les variations sont moins importantes que lors des substitutions sur le phényle en 4, surtout lorsque les substituants sont en *ortho*.

En appliquant le théorie de Karplus on peut admettre que l'angle dièdre entre H_3' et H_4' reste sensiblement voisin de 0° alors que celui entre H_3 et H_4' reste sensiblement voisin de 145° lorsque les substituants sont sur le phényle en 2 ou en *méta* et *para* sur le phényle en 4. Par contre, lorsque l'on introduit des substituants en *ortho* sur ce même phényle en 4, on observe une diminution de 20 à 25° de l'angle dièdre entre H_3 et H_4' puisque JH_3H_4' devient parfois inférieure à 3 Hz, confirmant de ce fait la position *trans* de H_3 et H_4' [6]. Cette modification angulaire peut s'expliquer par le passage d'une forme pratiquement plane du noyau pyrroline en une forme enveloppe avec C_4 comme sommet: le phényle présente alors une position quasi axiale. Cette conformation tend corrélativement à amener dans un même plan la liaison C_3H_3 et la chaîne ester en 5, tous deux en *cis* de ce phényle.



Influence des substituants sur les déplacements chimiques des protons pyrroliniques.

D'après les résultats expérimentaux rapportés dans le Tableau 3 nous observons d'importantes variations des déplacements chimiques pour les protons H_3 , H_3' et H_4' .

(a) *Influence sur H_4'* . On observe un déplacement chimique d'autant plus important vers les champs faibles que les substituants sur le phényle en 4 sont électro-attracteurs. Cet effet est d'autant plus sensible que l'on passe de la position *méta* ou *para* en position *ortho*. On observe une excellente corrélation ($r = 0,96$) entre les déplacements chimiques et les coefficients de Hammett.

L'influence de substitutions sur le phényle en 2 est analogue bien que le déplacement vers les champs faibles soit moins intense lors d'une substitution en *ortho* par des groupements électro-attracteurs. On constate une bonne corrélation avec les coefficients de Hammett ($r = 0,93$)

(b) *Influence sur H_3 et H_3'* . On observe un glissement vers les champs faibles de ces deux protons lorsque l'on introduit des groupements électro-attracteurs et inversement un déplacement vers les champs forts lorsque les groupements sont de plus en plus électrodonneurs. Pour H_3 , l'influence des substituants se traduit par des coefficients de corrélation de 0,86 et 0,96 et pour H_3' de 0,90 et 0,98 selon que l'on considère le phényle en 4 ou en 2. La corrélation s'avère meilleure pour les effets électroniques induits par des substitutions sur le phényle en 2.

Le déplacement vers les champs faibles est d'autant plus important que la densité électronique des cycles aromatiques est plus faible. Cet effet est par ailleurs plus intense lors des substitutions en *ortho* sur le phényle en 4. Dans ce dernier cas, on observe un phénomène de déblindage systématique de H_4' pour tous les substituants mais il reste plus fort pour les groupements électroattracteurs (NO_2 , Cl). Il en est de même, à un degré moindre, pour H_3' . En revanche H_3 est davantage blindé, même en présence de NO_2 ou Cl .

Si l'on tient pour acquis une conformation de moindre encombrement stérique pour le phényle en 4 qui serait dans le plan des liaisons $C_4Ph_4-C_4H_4'$ [2], en accord avec la conformation proposée par LAUDE et LE QUOC KHANH en série pyrazolinique [7], le passage à une forme enveloppe avec le C_4 pour sommet dont nous avons précédemment parlé, placerait davantage H_3 dans le cône de blindage provoquant de ce fait les déplacements chimiques que nous observons dans les cas d'une substitution en *ortho*.

Influence des substituants sur les groupements éthoxycarbonyls

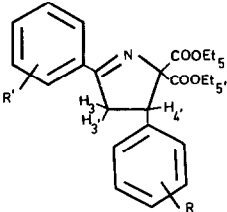
Dans tous les cas, la non équivalence magnétique au niveau des deux fonctions esters et au niveau de chaque proton méthylénique appartenant aux groupements éthoxy est conservée: on confirme donc les résultats obtenus sur le produit **3** non substitué [2].

(a) *Influence sur les constantes de couplages*. La constante de couplage entre les protons méthyléniques de chaque groupement éthoxy reste constante ($J = -10,66$ Hz) et présente une valeur en accord avec celle que l'on est en droit d'attendre pour ce type de protons géminés [8, 9]. La constante de couplage entre chaque proton méthylénique et les protons méthyliques correspondants garde la valeur de 7 Hz.

Les substitutions réalisées sur chacun des cycles ne modifient donc pas les angles dièdres au niveau des différentes liaisons C-H des restes éthyles.

(b) *Influence sur les déplacements chimiques*. Les résultats consignés dans le Tableau 4 traduisent un déplacement général vers les champs faibles à mesure que croît l'effet électroattracteur des substituants. On remarque un effet homogène lorsque

Tableau 4. Spectres de NMR. Protons des chaînes esters

										
	R	R'	νCH ₃ (5a)	νCH ₂ (5a)	νCH ₂ (5b)	Δν	νCH ₃ (5'a)	νCH ₂ (5'a)	νCH ₂ (5'b)	Δν
3	H	H	50	226,00	213,70	12,30	76,50	261,07	249,60	11,47
3-2	3OH	H	48	226,00	212,33	13,67	74,5	258,36	249,60	9,06
3-3	4OH	H	52	228,66	215,00	13,66	75,5	258,72	247,95	10,77
3-4	H	2'OH	49,5	225,19	212,82	12,37	75,5	255,60	245,35	10,25
3-5	H	3'OH	48	226,91	212,41	14,50	73,5	260,40	247,60	12,8
3-6	H	4'OH	49	224,40	212,37	12,03	74	256,59	245,61	10,98
3-7	2OCH ₃	H	51	225,36	215,29	10,07	75	256,60	246,05	10,55
3-8	3OCH ₃	H	51,5	228,97	217,04	11,93	77	260,70	250,64	10,06
3-9	4OCH ₃	H	53	228,18	216,48	11,70	76	259,84	248,82	11,02
3-12	H	4'OCH ₃	49	224,30	212,37	11,93	75	259,57	248,09	11,48
3-13	2CH ₃	H	50	225,50	211,47	14,03	76	258,52	247,49	11,03
3-14	3CH ₃	H	50,5	226,80	214,86	11,94	76,5	260,43	249,88	10,55
3-15	4CH ₃	H	51,5	225,96	214,03	11,93	76,5	258,70	248,63	10,07
3-16	H	2'CH ₃	49	226,38	215,60	10,78	74,5	259,94	250,39	9,55
3-17	H	3'CH ₃	50,5	226,18	213,81	12,37	76,5	260,67	249,65	11,02
3-18	H	4'CH ₃	49,5	225,82	214,18	11,64	75	260,27	249,72	10,55
3-19	2Cl	H	54	229,57	218,10	11,47	76,5	259,94	249,34	10,60
3-20	3Cl	H	52,5	230,72	219,94	11,82	77,5	262,84	251,82	11,02
3-21	4Cl	H	53	230,74	219,92	10,82	77	261,32	252,00	9,32
3-25	2NO ₂	H	53	230,70	216,61	14,09	75	257,45	247,87	9,58
3-26	3NO ₂	H	52,5	228,75	216,59	12,66	78,5	261,66	252,34	9,32
3-27	4NO ₂	H	53	230,49	216,83	13,66	78,5	262,66	252,34	10,32
3-28	H	2'NO ₂	51,5	229,62	217,03	12,59	77	262,33	253,00	9,33
3-29	H	3'NO ₂	51	228,33	214,67	13,66	78,5	263,39	252,60	10,79
3-30	H	4'NO ₂	51	229,49	216,26	13,23	78,5	263,90	253,10	10,80
r ₂			0,90	0,97	0,88		0,93	0,91	0,93	
r ₄							0,99	0,86	0,94	

les substituents sont situés sur le phényle en 2 (cf. coefficients de corrélation r_2 du Tableau 4). Si l'on tient pour exacte la conformation que nous avons proposée [2], les substituents sur ce phényle situé dans le plan de la liaison C=N du cycle pyrrolinique doivent exercer des effets analogues sur les deux fonctions esters qu'ils 'voient' de façon identique.

Par contre, les valeurs relevées pour les déplacements chimiques de ces mêmes protons, lorsque les substituents ont sur le phényle en 4, présentent des variations qui diffèrent selon la chaîne éthoxycarbonylée considérée. Si les corrélations sont bonnes vis-à-vis du groupement

éthyle 5' appartenant à l'ester en *trans* par rapport au phényle en 4, il n'en est pas de même pour le reste éthyle en 5 appartenant à l'ester en *cis*. Dans ce cas il doit exister des contraintes d'ordre stérique dont l'influence se superpose à celle des effets électroniques développés par les substituents et ceci se traduit par un déplacement systématique vers les champs faibles, même en présence de groupements électrodonneurs.

Influence sur les non équivalence magnétiques

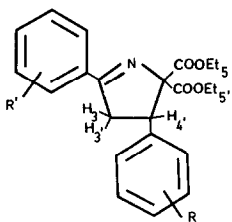
(a) Non équivalence magnétique des protons méthyléniques. Les effets électroniques induits par

les substituants présents sur l'un ou l'autre des phényles n'influencent que faiblement les valeurs de la non équivalence magnétique à l'intérieur de chaque groupement méthylène (cf. Tableau 4). Ces valeurs pour les protons H5a et H5b sont comprises entre 10,07 et 14,09 Hz, la moyenne (12,41 Hz) est voisine de la valeur trouvée pour la pyrroline non substituée (12,30 Hz). Elles varient entre 9,06 et 11,48 Hz avec une moyenne de 10,48 Hz, un peu plus éloignée de la valeur correspondante pour la pyrroline non substituée (11,47 Hz) pour les protons H5'a et H5'b. Il n'est pas possible d'établir de corrélation entre les coefficients de Hammett et les valeurs observées.

(b) *Non équivalence magnétique des deux groupements éthoxy.* Là encore, on observe le maintien

d'une non équivalence au niveau des deux méthyles d'une part et des deux méthylènes d'autre part (cf. Tableau 5). Pour les deux méthyles, les valeurs sont comprises entre 22 et 27,5 Hz, avec une valeur moyenne de 25,32 Hz, voisine de celle trouvée pour la pyrroline non substituée (26, 50 Hz) et elles sont comprises entre 29 et 36,5 Hz, avec une valeur moyenne de 33,40 Hz, également voisine de celle correspondant à la pyrroline non substituée (34,35 Hz), pour les deux méthylènes. Mais les variations observées pour ces différentes non équivalences ne se traduisent pas par des corrélations significatives. Ceci est d'ailleurs prévisible, d'une part parce que l'effet des substituants sur le phényle en 4 n'est pas ressenti de manière analogue par les protons appartenant aux

Tableau 5. Spectres de NMR. Non équivalence magnétique des groupements méthyle et éthyle appartenant aux fonctions esters

				
Δ_1 pyrroline	R	R'	$\Delta\nu$ CH ₃	$\Delta\nu$ CH ₂
3	H	H	26,50	34,50
3-2	3OH	H	26,50	34,66
3-3	4OH	H	23,5	31,51
3-4	H	2'OH	26,00	31,47
3-5	H	3'OH	25,50	34,34
3-6	H	4'OH	25,00	32,72
3-7	2OCH ₃	H	24,00	31,00
3-8	3OCH ₃	H	25,50	32,49
3-9	4OCH ₃	H	23,00	32,00
3-12	H	4'OCH ₃	26,00	35,50
3-13	2CH ₃	H	26,00	34,52
3-14	3CH ₃	H	26,00	34,32
3-15	4CH ₃	H	25,00	33,67
3-16	H	2'CH ₃	25,50	34,38
3-17	H	3'CH ₃	26,00	35,17
3-18	H	4'CH ₃	26,00	35,00
3-19	2Cl	H	22,50	30,81
3-20	3Cl	H	25,00	32
3-21	4Cl	H	24,00	31,33
3-25	2NO ₂	H	22,00	29,00
3-26	3NO ₂	H	26,00	34,33
3-27	4NO ₂	H	25,50	33,84
3-28	H	2'NO ₂	26,50	34,34
3-29	H	3'NO ₂	27,50	36,50
3-30	H	3'NO ₂	27,50	35,63

deux chaînes esters, et, d'autre part, parce que les substituants sur le phényle en 2, qui exercent un effet pratiquement analogue sur les deux chaînes, ne modifient que très légèrement la non équivalence magnétique.

CONCLUSION

L'étude des propriétés i.r. et NMR de plusieurs Δ_1 pyrrolines a montré la persistance d'une anisotropie et d'une non équivalence magnétique des fonctions esters des diaryl-2,4 diéthoxycarbonyl-5,5 Δ_1 pyrrolines diversement substituées.

Il nous a été possible de proposer une conformation qui rend compte de toutes les variations des paramètres i.r. et NMR que nous avons observées. Cette conformation n'est pratiquement pas modifiée par l'introduction des substituants donneurs ou attracteurs d'électrons, à l'exception des cas où l'on introduit une substitution en *ortho* sur le phényle en 4. Le cycle pyrroline pratiquement plan doit passer alors à une forme enveloppe avec C_4 pour sommet.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion instantanés sont déterminés au banc de Köfler. Les spectres i.r. sont enregistrés sur un appareil PHILIPS UNICAM SP 1100 après compression en pastilles de bromure de potassium à une concentration de 5%. Les spectres NMR ont été réalisés en solution à 10% dans le deutérochloroforme sur un spectrographe Perkin-Elmer R 24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en Hz par rapport au TMS utilisé comme étalon interne. La composition centésimale des composés ob-

tenus correspond aux normes habituellement admises ($\pm 0,30$ de la valeur théorique).

Diaryl-2,4 diéthoxycarbonyl-5,5 Δ_1 pyrrolines **3**. On mélange 0,005 mol de chalcone de type **2** et 0,006 mol de chlorhydrate d'aminomalonate d'éthyle **1**. On porte vers 170–190° pendant 5–40 minutes selon la chalcone jusqu'à disparition des vapeurs d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on ajoute 50 ml d'eau et 50 ml de benzène. On élimine la phase aqueuse et lave la phase benzénique à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage. La phase organique est filtrée sur charbon actif (1,50 g) puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le benzène est distillé sous pression réduite. Le résidu huileux est repris par du méthanol bouillant. Par refroidissement des cristaux se forment que l'on purifie par plusieurs recrystallisations du méthanol.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. KOCH, J. F. ROBERT et J. J. PANOUSE, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **286**, 95–98 (1978).
- [2] J. F. ROBERT, J. KOCH et J. J. PANOUSE, *Spectrochim. Acta* **35A**, 131–135 (1979).
- [3] T. J. BATTERHAM, *NMR Spectra of Simple Heterocycle* (édité par C. TALLOR et A. P. RHODES), New York (1973).
- [4] D. H. MCDANIEL et H. C. BROWN, *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958).
- [5] M. L. MARTIN et G. J. MARTIN, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire* (édité par AZOULEY), p. 79. Paris (1971).
- [6] A. GAUDEMER, *Determination of Configurations by Spectrometric Methods* (edited by H. B. KAGAN), p. 90. Stuttgart (1977).
- [7] B. LAUDE et LE QUOC KHANH, *Spectrochim. Acta* **31A**, 1121–1126 (1974).
- [8] G. E. HALL, D. HUGUES, D. RAE et C. E. WALKER, *J. Chem. Engng Data* **12**, 594–596 (1967).
- [9] F. KAPLAN et J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1053 (1962).