

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DES ACÉTALS CYCLIQUES

XIII*. OUVERTURE DU 4-OXO ET DE 4-HYDROXY-3,6,8-TRIOXABICYCLO[3.2.1]OCTANES ET DU 3-OXO-2,5,7-TRIOXABICYCLO[2.2.2]OCTANE PAR L'ALUMINOHYDRURE DE LITHIUM ET L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM

PIERRE CALINAUD, JACQUES GELAS ET ANDRÉ THIALIER

Groupe de chimie organique 1, Bâtiment 6, Ensemble Universitaire des Cèzeaux, Université de Clermont-Ferrand, 63170 Aubière (France)

(Reçu le 9 novembre, 1972; accepté sous forme modifiée, le 6 février, 1973)

ABSTRACT

This study describes ring-opening reactions, by lithium aluminum hydride and by methylmagnesium iodide, on bicyclic, oxygenated heterocycles possessing a lactone or hemiacetal group. The reactions give rise to dihydroxy derivatives of 1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes; the latter are the first examples of compounds corresponding to 1,3-acetals of a ketone with glycerol. Evidence is presented for a hemiacetal intermediate in the reaction of magnesium at a lactone group.

SOMMAIRE

On étudie les réactions d'ouverture d'hétérobicycles oxygénés possédant une fonction lactone ou hémiacétal par l'aluminohydrure de lithium ainsi que par l'iodure de méthylmagnésium. Elles permettent d'obtenir des dioxolannes-diols ainsi que des dioxannes-diols; ces derniers sont les premiers exemples de composés correspondant à une acétalisation 1,3 du glycérol par une cétone. L'intermédiaire hémiacétal dans l'action du magnésien sur une fonction lactone a pu être mis en évidence.

INTRODUCTION

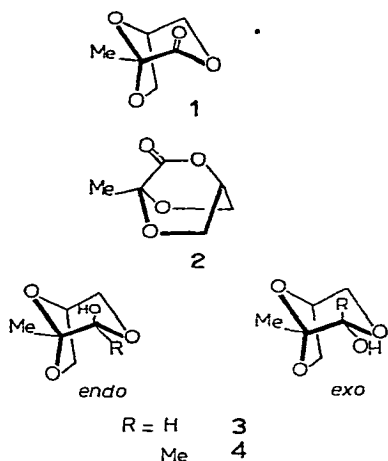
Dans le mémoire précédent¹ nous avons décrit la synthèse de composés hétérobicycliques à fonction lactone ou hémiacétal. Nous nous intéressons ici, pour certains d'entre eux, aux réactions d'ouverture de ces fonctions provoquées par l'aluminohydrure de lithium et l'iodure de méthylmagnésium.

La fonction acétal de nos hétérobicycles peut être attaquée par le complexe aluminohydrure de lithium-chlorure d'aluminium²: une telle réaction est étudiée au laboratoire³. En revanche, cette fonction reste inattaquée par l'hydrure seul. Nous pouvons ainsi espérer, en faisant réagir ce dernier, étudier la réactivité de la fonction

*Partie XII : J. Gelas et A. Thiallier, *Carbohydr. Res.*, 30 (1973) 21.

lactone dans les oxotrioxabicyclooctanes et celle de la fonction hémiacétal dans les hydroxytrioxabicyclooctanes.

Les acétals ne réagissent avec les magnésiens qu'à température relativement élevée, à reflux dans le toluène par exemple⁴. Il a été montré au laboratoire⁵ qu'il en est de même pour les alkyltrioxabicyclooctanes. Nous pouvons donc, là encore, espérer pouvoir ne faire réagir, dans les conditions habituelles de mise en jeu des magnésiens, que la partie lactone ou hémiacétal de nos molécules.



5-Méthyl-4-oxo-3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octane (1)

4-Méthyl-3-oxo-2,5,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane (2)

(R = H) 4-Hydroxy-5-méthyl-3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octane (3)

(R = Me) 4-Hydroxy-4,5-diméthyl-3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octane (4)

RESULTATS ET DISCUSSION

Ouverture par l'aluminohydrure de lithium de l'oxotrioxabicyclooctane 1. — Elle conduit au dioxolanne-diol **5**, vraisemblablement par l'intermédiaire de l'alcoolate **3'** de l'hémiacétal **3** (schéma 1). Les liaisons C-1-C-2 et C-4-C-5 étant *syn* dans le bicycle, le dioxolanne-diol **5** obtenu par l'ouverture de ce dernier, possède la configuration *cis* à condition d'éviter son équilibration avec l'isomère *trans*, équilibration qui serait provoquée par exemple par l'hydrolyse en milieu acide du complexe magnésien. Le dioxolanne **5 cis** est identifié par comparaison avec un échantillon d'un mélange *cis-trans* antérieurement préparé au laboratoire par synthèse directe⁶. Cette nouvelle préparation permet de vérifier l'attribution des configurations *cis* et *trans* qui avait été avancée à cette occasion^{6a}. Nous vérifions ici également en r.m.n. que les deux groupements hydroxyméthyles sont non-équivalents d'une part et, d'autre part, que les protons de leurs groupements méthylènes sont diastéréotopiques : en effet, si on réalise le spectre de r.m.n. dans le diméthyl sulfoxyde on observe, pour le couplage

$^3J_{\text{HOCH}_2}$ un signal ressemblant à un triplet qui est, en fait, pour chaque groupement hydroxyle, composé de deux doublets (J 6,0 Hz et 5,2 Hz).

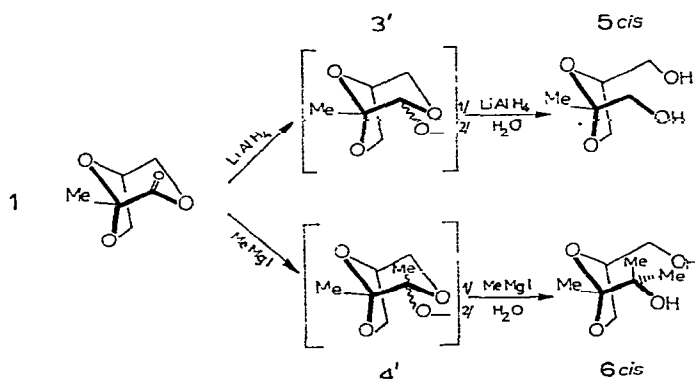


Schéma 1.

Ouverture par l'aluminohydrure de lithium de l'oxotrioxabicyclooctane 2. — Dans les mêmes conditions, l'oxotrioxabicyclooctane 2 conduit au dioxanne-diol 7, ici encore, vraisemblablement, par l'intermédiaire d'un alcoolate d'hémiacétal (schéma 2). Ce dioxanne-diol possède la configuration *cis* (définie par rapport aux deux groupements hydroxyles). Il est probable que l'équilibre conformationnel se trouve entièrement déplacé de la forme bateau *B* vers les formes chaise interconverties $^2\text{C}_5(\text{D})$ et $^5\text{C}_2(\text{D})$. Pour les raisons qui suivent, nous pouvons considérer que l'équilibre d'inter-

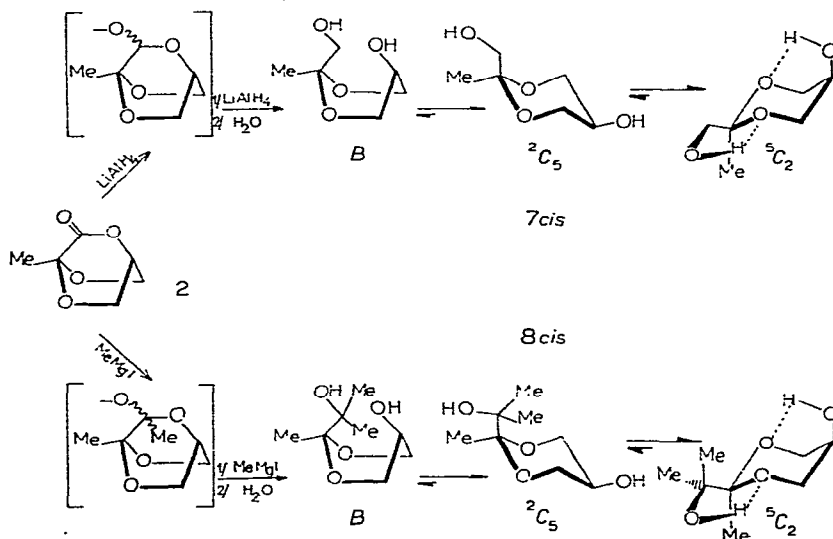


Schéma 2.

conversion entre ces deux formes chaise est pratiquement totalement déplacé vers la conformation ${}^5C_2(D)$: le groupement hydroxyle en 5 a une préférence marquée pour la conformation axiale⁷; il est en effet connu⁸ qu'il se trouve ainsi stabilisé par une liaison hydrogène intramoléculaire; une série de 2-alkyl-2-hydroxyalkyl-1,3-dioxannes a été étudiée au laboratoire⁹; cette étude a permis d'aboutir à l'hypothèse selon laquelle le groupement hydroxyalkyle en 2 est préférentiellement en conformation équatoriale, ceci même dans le cas où les groupements portés par l'atome de carbone 2 sont CH_3 et CH_2OH ; notre attribution se trouve confirmée par le spectre i.r. à la dilution 10mm : seule une bande élargie à 3598 cm^{-1} et correspondant à une chélation totale est observée; ce résultat est en accord avec les observations de chélation totale aussi bien dans le cas⁸ d'un groupement hydroxyle en 5, que dans le cas⁹ d'un groupement hydroxyméthyle en 2; il est également en accord avec l'existence d'une seule bande en i.r. à 3600 cm^{-1} , remarquée par Gorin et Ishikawa¹⁰ pour le 5-hydroxy-2-hydroxyméthyl-1,3-dioxanne obtenu par l'équilibration des dioxolannes correspondants.

Cette synthèse du dioxannediol **7** est particulièrement intéressante en ce sens que, mis à part le cas particulier¹ de l'amide de l'oxotrioxabicyclooctane **2**, elle donne, à notre connaissance, le premier exemple d'accès à un 2,2-dialkyl-5-hydroxy-1,3-dioxanne*. En effet, il est connu¹² que l'action d'une cétone sur le glycérol conduit uniquement aux dioxolannes : en particulier, l'acétalisation du glycérol par l'hydroxyacétone ne mène qu'aux seuls dioxolannes **5** *cis* et *trans*^{6a}.

Thermodynamiquement, le dioxanne **7** est suffisamment défavorisé vis à vis de son isomère dioxolannique **5** pour que son instabilité soit extrême : c'est en effet ce que nous vérifions, en solution acide, le dioxanne **7** se transformant rapidement en un mélange des dioxolannes **5***cis* et **5***trans* selon le mécanisme indiqué dans le schéma 3.

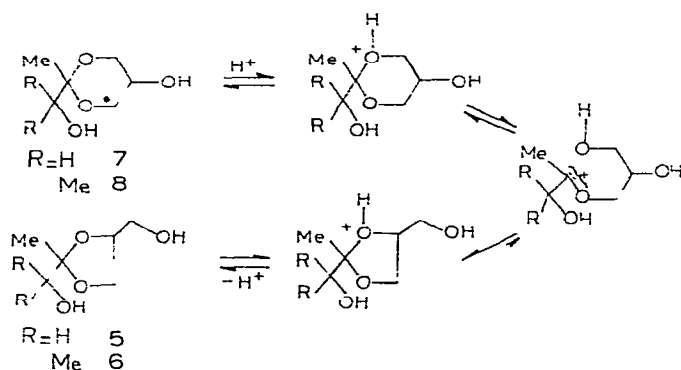


Schéma 3.

*Elle est à rapprocher de la synthèse du 1,3-*O*-(1-hydroxyisopropylidène)-L-érythritol (ou 5-hydroxy-2,4-dihydroxyméthyl-2-méthyl-1,3-dioxanne) réussie par Gorin *et al.*¹¹ à partir du 4,6-*O*-(1-carboxy-éthylidène)-D-glucopyranose.

Ouverture par l'aluminohydrure de lithium des hydroxytrioxabicyclooctanes 3 et 4. — La réduction de la fonction hémiacétal mène, dans chaque cas, à un dioxolanne-diol de configuration *cis* (schéma 4). Les composés 5 et 9 sont identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques de mélanges *cis-trans* déjà préparés au laboratoire^{6a}.

Un problème de stéréochimie s'est trouvé posé lors de l'obtention, par acétalisation du glycérol, des dioxolannes 9 *cis* et *trans*^{6b} : une isomérisie du type

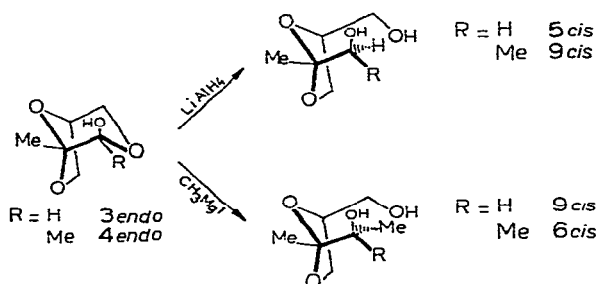


Schéma 4.

*érythro-thréo** selon l'axe C-2-C-6 (schéma 5) est, en effet, susceptible de s'ajouter à l'isomérisie *cis-trans*; la détection des quatre isomères ainsi possibles au sein de leur mélange n'est ni sûre, ni aisée, puisqu'en c.p.v. on n'observe qu'un pic élargi et qu'en r.m.n. le dédoublement de nombreux signaux rend le spectre très complexe; leur éventuelle séparation est par ailleurs quasi-impossible. La réduction du dérivé 4 nous a permis d'avancer dans la résolution de ce problème : théoriquement (schéma 5) l'isomère 4endo devrait conduire au seul dioxolanne 9*cis érythro*; en revanche la réduction d'un mélange 4endo, 4exo[†] devrait donner un mélange des isomères

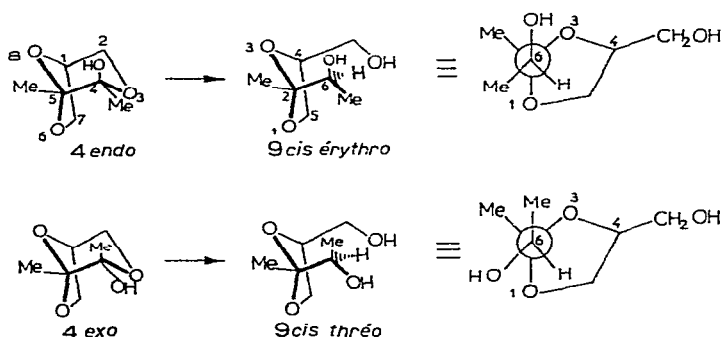


Schéma 5.

*Par convention, nous nommons *érythro* le composé qui, par rotation autour de l'axe C-2-C-6, amène en coïncidence sur la projection de Newman CH₃/CH₃, H/O-1, OH/O-3.

†Rappelons ici que nous n'avons pu isoler le composé *exo* pur et que nous avons donc été contraints de réduire un mélange composé de 40 % d'*exo* et de 60 % d'*endo*¹.

9cis érythro et thréo. En fait, par suite d'une isomérisation inévitable $endo \rightleftharpoons exo$ en cours de réaction, on aboutit, quelle que soit son origine, au même mélange de deux composés ainsi qu'en témoignent des spectres de r.m.n. identiques. Compatibles avec la formule du dioxolanne **9**, ces spectres montrent dans le diméthyl sulfoxyde un dédoublement [indiqué (a) et (b)] des signaux dus au couplage $^3J_{HOCH}$: doublet (J 4,20 et 5,00 Hz) pour H-C-6-OH et deux doublets (J 5,60 et 5,75 Hz) pour CH_2OH^* . Grâce à ces signaux, il est alors possible de dépouiller dans le spectre complexe du mélange des quatre isomères^{6b} du dioxolanne **9** ceux qui reviennent à chaque constituant, encore que l'attribution des signaux (a) et (b) respectivement au dioxolanne érythro et à son isomère thréo reste, *a priori*, difficile. La différence de couplage 3J entre les deux isomères est significative de la différence de structure; elle devrait permettre d'attribuer les configurations en apportant des éléments sur les populations d'isomères de rotation; il faudrait pour cela pouvoir l'évaluer dans le tétrachlorure de carbone[†], ce que nous n'avons malheureusement pu faire jusqu'ici.

Ouverture de l'oxotrioxabicyclooctane 1 par l'iodure de méthylmagnésium. — Il est connu¹⁴ que les lactones sont susceptibles de réagir avec deux moles de magnésien pour, après hydrolyse, donner des diols. Le passage par un intermédiaire hémiaacétal a souvent été proposé¹⁵. Traité à reflux dans l'éther par un excès d'iodure de méthylmagnésium (3 moles par mole) le dérivé **1** conduit effectivement au dioxolanne **6** de configuration *cis*, vraisemblablement par l'intermédiaire **4'** alcoolate de l'alcool **4** (schéma 1). Il est facile de prévoir que l'ouverture du trioxabicyclooctane **4** pourra apporter des éléments de réponse en ce qui concerne le mécanisme de cette réaction.

Ouverture de l'oxotrioxabicyclooctane 2 par l'iodure de méthylmagnésium. — Elle conduit au dioxanne-diols **8cis**, lequel peut exister sous les deux conformations chaise limites $^2C_5(D)$ et $^5C_2(D)$ (schéma 2). Pour les mêmes raisons que celles invoquées plus haut, nous pouvons affirmer que l'équilibre d'interconversion est probablement totalement déplacé vers la conformation $^5C_2(D)$, laquelle montre en i.r., à la concentration de 10mm, une seule bande élargie à 3598 cm^{-1} correspondant à un phénomène de chélation totale.

De même que le dioxanne **7**, le diol **8** est d'une grande instabilité il se transforme en milieu étheré neutre, beaucoup plus rapidement en présence d'acide, en la forme dioxolannique **6**, par le mécanisme d'isomérisation indiqué dans le schéma 3.

L'action d'organo-magnésiens sur le composé **2** constitue donc une nouvelle possibilité d'accès aux 5-hydroxy-1,3-dioxannes 2,2-disubstitués.

Ouverture des hydroxytrioxabicyclooctanes 3 et 4 par l'iodure de méthylmagnésium. — Elle mène respectivement aux dioxolannes-diols **9** et **6** de configuration *cis*. Lorsque R = H, cette méthode constitue un nouveau mode d'accès aux isomères de type érythro-thréo du dioxolanne **9cis**. Les proportions dans lesquelles on atteint alors ces deux isomères, estimées grossièrement par intégration de leurs signaux

*En ce qui concerne les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage, voir la remarque formulée dans la note de la page 24 du mémoire précédent.

†En ce qui concerne le composé modèle 2-(1-hydroxyéthyl)-2-méthyl-1,3-dioxolanne que nous avons étudié par ailleurs¹³, on observe en r.m.n. $^3J_{HOCH}$ 3,6 (CCl₄) et 5,0 Hz (Me₂SO).

respectifs en r.m.n., sont proches de celles qui résultent de la réduction du dérivé **4** par l'aluminohydrure de lithium. L'absence de stéréospécificité (nous sommes partis de **3endo** pur) s'explique par une équilibration *endo* \rightleftharpoons *exo*, vérifiée par c.p.v., en cours de réaction.

De telles ouvertures nous confirment dans notre opinion que le trioxabicyclo-octane **4** constitue bien un intermédiaire réactionnel lors de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le composé **1**. Nous nous en sommes expérimentalement assurés en suivant, par c.p.v., le déroulement de cette dernière réaction : nous avons opéré, tout d'abord, en procédant par addition progressive de **1**, en solution étherée, sur le magnésien. Des prélèvements réguliers montrent alors qu'il se forme effectivement l'intermédiaire **4**, mais que sa concentration dans le milieu ne dépasse jamais quelques pour cent, dose trop faible pour nous permettre des évaluations valables de la proportion *endo/exo*.

La stéréochimie de l'addition du magnésien nous intéressant, nous désirions estimer cette proportion, ce qui exigeait la possession de prélèvements plus riches en **4**; c'est ce que nous avons pu obtenir en inversant l'ordre d'addition des réactifs : le magnésien se trouve alors en défaut par rapport au trioxabicyclooctane **1** et l'attaque de l'intermédiaire **4** par une seconde mole de magnésien s'en trouve ralentie. Il est alors possible, en hydrolysant très rapidement le prélèvement étheré et en procédant à son analyse immédiate, de n'équilibrer que très partiellement l'alcool **4** obtenu : on constate dans ces conditions* qu'il apparaît préférentiellement dans la configuration *exo*, ce qui correspond à une attaque axiale privilégiée. On peut penser que cette attaque s'effectue par la face la moins encombrée et rappeler à ce sujet que l'effet anti-réflexe¹⁶ joue un rôle dans ce type de molécule¹⁷ : le pont C-7-O-6 crée un pincement de la molécule qui entraîne, par réflexe, un écartement de l'atome d'hydrogène axial en 2 et de l'orbitale de l'atome de carbone 4, ce qui a pour effet de rendre l'attaque de la fonction carbonyle plus facile.

Enfin, on a pu remarquer que lorsqu'on verse le magnésien dans la solution étherée du dérivé **1**, on obtient le dioxolanne **6** sous sa seule configuration *cis*. En revanche, en inversant l'ordre d'addition des réactifs, on aboutit à un mélange des dioxolannes **6cis** et *trans*. Ce fait doit être imputé à une isomérisation du dérivé *cis*, conséquence de son contact avec l'excès de magnésien utilisé, l'entité responsable de cette isomérisation étant soit l'iodure de méthylmagnésium, soit le diméthylmagnésium, soit l'iodure de magnésium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les indications concernant les méthodes générales, les appareils utilisés et les abréviations employées dans la description des spectres ont été données dans le

*Compte-tenu du peu de précision d'une telle mesure dû au fait que, d'une part **4** ne représente qu'environ 10% du prélèvement et que, d'autre part, il s'équilibre au contact de l'eau, nous ne donnons pas les pourcentages relatifs *endo/exo*; il n'en reste pas moins que, qualitativement, la formation préférentielle du dérivé *exo* n'est pas douteuse.

précédent mémoire¹. La synthèse et l'identification des oxo-trioxabicyclooctanes **1** et **2** d'une part et des hydroxytrioxabicyclooctanes **3** et **4** d'autre part, y ont également été décrites.

Pour chaque composé préparé, les analyses élémentaires se situent dans des limites convenables de précision.

Action de l'aluminohydrure de lithium sur les oxo- et les hydroxytrioxabicyclooctanes. — L'aluminohydrure de lithium (0,15 mole, 5,7 g) est agité magnétiquement à 0° dans de l'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte 0,10 mole de substrat (14,4 g des composés **1** ou **2** et respectivement 14,6 et 16,0 g des dérivés **3** et **4**) dissous dans quelques ml d'éther, puis laisse revenir à température ambiante. Après avoir porté à reflux durant une vingtaine d'heures, la solution refroidie est hydrolysée avec précaution. On extrait à l'éther en continu, sèche et distille.

2,4-Dihydroxyméthyl-2-méthyl-1,3-dioxolanne (5cis). — Il est obtenu avec 70 % de rendement au départ de **1** et 55 % au départ de **3**, p. éb₁₂ 140–142°; n_D^{22} 1,465; i.r. et r.m.n. voir référence 6a.

5-Hydroxy-2-méthyl-2-hydroxyméthyl-1,3-dioxanne (7cis). — Obtenu au départ de **2** (rdt : 70 %), p. éb₁₂ 150–152°; n_D^{22} 1,464; r.m.n. (diméthyl sulfoxyde) : s 1,28 (3) CH₃; d 4,60 et d 4,72 (1) HO–CH₂ $^3J_{\text{HOCH}_2}$ 6,0 Hz; d 4,92 (1) HO–CH $^3J_{\text{HOCH}}$ 4,6 Hz; m 3,25–4,15 (7) H₂C–OH et CH₂–CH–CH₂.

4-Hydroxyméthyl-2-méthyl-2-(1-hydroxyéthyl)-1,3-dioxolanne (9cis). — Préparé (rdt : 50 %) par ouverture de **4**, p. éb₁₀ 144–145°; n_D^{22} 1,464; i.r. et r.m.n. voir référence 6a.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur les oxo- et les hydroxytrioxabicyclooctanes. — *A. Addition du substrat dans le magnésien.* Dans un réacteur de 500 ml contenant 50 ml d'éther anhydre, on ajoute 7,35 g (0,3 mole) de magnésium, puis 42,6 g (0,3 mole) d'iodure de méthyle goutte à goutte. A la solution refroidie dans la glace et agitée énergiquement, on ajoute en une vingtaine de minutes 0,1 mole de substrat (14,4 g de **1** ou de **2**, 14,6 g de **3**, 16,0 g de **4**) dissoute dans 50 ml d'éther anhydre. On laisse revenir à température ambiante puis porte à reflux durant 5 h environ. La solution refroidie est traitée par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium et extraite à l'éther en continu durant environ 4 jours; on sèche et distille.

B. Addition du magnésien sur le substrat. Préparé comme décrit ci-dessus le magnésien est ajouté goutte à goutte à une solution refroidie du substrat dans l'éther anhydre. La réaction est violente. Des prélèvements de 1 ml, effectués à intervalles réguliers, sont traités rapidement par une solution saturée de carbonate de potassium; on suit en c.p.v. l'apparition de l'intermédiaire **4**.

Le dioxolannediol **9**, obtenu (rdt : 40 %) au départ de **3**, se présente sous forme d'un mélange *cis-trans* (méthode *A*) ou sous la forme *cis* pure (méthode *B*); il est identifié (i.r. et r.m.n.) par comparaison avec l'échantillon préparé selon la méthode décrite ci-dessus et avec celui déjà obtenu au laboratoire^{6a}.

4-Hydroxyméthyl-2-(2-hydroxypropyl)-2-méthyl-1,3-dioxolanne (6). — La méthode *A* permet de préparer un mélange *cis-trans* au départ du dérivé **1** (rdt : 85 %)

ou du dérivé 4 (rdt : 60 %). La méthode *B* appliquée au composé 1 conduit (rdt : 80 %) au seul diol 6 de configuration *cis*, p. éb₁₂ 140–143°; n_D^{22} 1,461; i.r. et r.m.n. voir Réf. 6a.

5-Hydroxy-2-(2-hydroxypropyl)-2-méthyl-1,3-dioxolanne (8cis). — Il est obtenu (rdt : 65 %) en utilisant la méthode *B*, p. éb₁₂ 144–146°; p.f. 68°; r.m.n. (diméthyl sulfoxyde) : s 1,10 (6) (CH₃)₂; s 1,32 (3) CH₃; s 4,02 (1) C–OH; d 4,63 (1) HC–OH ³J_{HOCH} 5,0 Hz; m 3,25–4,20 (5) CH₂–CH–CH₂.

Isomérisation des dioxannes-diols 7 et 8. — Ces deux composés sont instables à l'humidité mais peuvent cependant être conservés purs en tubes scellés. Leur isomérisation est réalisée en plaçant 0,5 g de dioxanne-diol en solution dans 5 ml de tétrachlorure de carbone et en présence de 1 mg d'acide *p*-toluènesulfonique (ou de une goutte de solution commercial de trifluorure de bore étherate). On suit l'isomérisation vers la forme dioxolannique par c.p.v.; elle est totale au bout de trois à quatre h à 25°.

RÉFÉRENCES

- 1 J. GELAS ET A. THIALIER, *Carbohydr. Res.*, 29 (1973) 000.
- 2 (a) E. L. ELIEL, *Rec. Chem. Progr.*, 23 (1961) 129; (b) B. E. LEGGETTER ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2671.
- 3 S. VEYSSIERES-RAMBAUD, Thèse de 3^e cycle, N° 344, Clermont-Ferrand, 21 Juin 1973.
- 4 (a) M. F. SHOSTAKOVSKII, A. S. ATAVIN ET B. A. TROFIMOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 34 (1964) 2088; (b) R. QUELET, P. BERCOT ET J. D'ANGELO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3258.
- 5 P. CALINAUD ET J. GELAS, résultats inédits.
- 6 (a) J. GELAS ET M. TEPPAZ-MISSON, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 271 (1970) 218; (b) J. GELAS ET M. TEPPAZ-MISSON, résultats inédits.
- 7 E. L. ELIEL, *Pure Appl. Chem.*, 25 (1971) 509.
- 8 (a) S. A. BARKER, D. H. WHIFFEN, G. ZWEIFEL, J. S. BRIMACOMBE ET A. B. FOSTER, *Tetrahedron*, 7 (1959) 10; (b) J. GELAS ET R. RAMBAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1300.
- 9 J. GELAS ET D. PETREQUIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3471.
- 10 P. A. J. GORIN ET T. ISHIKAWA, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 1787.
- 11 (a) P. A. J. GORIN, T. ISHIKAWA, J. F. T. SPENCER ET J. H. SLONEKER, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 2005; (b) P. A. J. GORIN ET T. ISHIKAWA, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 521.
- 12 (a) R. U. LEMIEUX in *Molecular rearrangements*, part 2, P. DE MAYO (Ed.), Wiley – Interscience, New York, 1964, p. 709; (b) J. GELAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2341.
- 13 J. GELAS ET D. PETREQUIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1101.
- 14 N. R. EASTON, C. A. LUKACH, V. B. FISH ET P. N. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4731.
- 15 A. DUPERRIER ET J. DREUX, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 269 (1969) 34.
- 16 (a) C. SANDRIS ET G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1524; (b) B. WAEGELL ET C. W. JEFFORD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 844.
- 17 J. GELAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4465.