

RÉACTION DE CONDENSATION DES DÉRIVÉS PROPARGYLIQUES ET ALLÉNIQUES DE L'ÉTAIN SUR LE CHLORAL—ÉTUDE CINÉTIQUE

MINH LEQUAN et GEORGES GUILLERM

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005-Paris (France)

(Reçu le 6 octobre 1972)

SUMMARY

The reaction of tin propargylic and allenic compounds with chloral can be carried out in equilibrium or non-equilibrium conditions for the organometallic derivatives.

Quantitative investigation has been made and the reaction mechanism discussed according to the kinetic data.

RÉSUMÉ

La condensation des composés propargyliques et alléniques de l'étain sur le chloral peut être conduite dans des conditions isomérisantes ou non-isomérisantes pour l'organométallique.

Une étude quantitative a été effectuée et le mécanisme de réaction est discuté en fonction des résultats cinétiques obtenus.

INTRODUCTION

Les réactions entre les dérivés carbonylés et les organométalliques, magnésiens, zinciques et aluminiques, insaturés en position 2, ont été très étudiées.

La structure de ces composés organométalliques a été largement discutée et, cependant, le mécanisme de la réaction reste encore posé¹⁻²¹.

Ce type d'organométallique doit exister sous deux formes isomères, en équilibre rapide. Ceci est admis pour les magnésiens propargyliques²² et a été montré sans ambiguïté par Roberts pour les magnésiens allyliques²³⁻²⁵.



M = Mg

La condensation des organométalliques (M = Mg, Zn, Al), issus de bromures

de propargyle sur les dérivés carbonylés, est susceptible de conduire, soit à un alcool β -acétylénique pur, soit à un mélange de ce dernier avec son isomère allénique; la structure des alcools formés est discutée en terme de réaction S_E2 , S_E2' , S_Ei' ou en invoquant un réarrangement de l'alcoolate intermédiaire formé^{1,6,14,15,18}. Il en est de même pour la condensation du magnésien de bromure de crotyle sur les dérivés carbonylés^{16,17,19,20}.

Une étude quantitative de la réaction de condensation de ces organométalliques du magnésium, zinc et aluminium, sur les dérivés carbonylés est très complexe en raison de la grande réactivité de ces organométalliques et du problème posé par l'existence de cet équilibre: on ne connaît pas la réactivité des deux formes isomères à l'équilibre, ni leurs pourcentages respectifs.

Les dérivés propargyliques et alléniques de l'étain sont facilement isolables à l'état pur (leur structure est établie aisément par spectrographie IR et RMN). Leur réactivité est faible vis à vis des dérivés carbonylés. Lorsqu'ils sont opposés à des aldéhydes très réactifs tel que le chloral, le temps de réaction devient dans ce cas compatible avec une étude cinétique.

On peut trouver des conditions réactionnelles telles que la réaction des dérivés propargyliques et alléniques de l'étain sur le chloral s'effectue sans isomérisation de l'organométallique. L'étude cinétique de ces réactions permet alors de déterminer les coefficients de vitesse relatifs à l'addition des deux formes isomères de l'organométallique sur le carbonyle, ainsi que l'influence de la position de la substitution (en 1 ou en 3 par rapport à l'hétéroatome) sur la chaîne carbonée propargylique ou allénique, sur les vitesses de réaction. La structure des alcoolates formés, avec inversion de la chaîne insaturée, permet d'éliminer le mécanisme S_E2 et les paramètres cinétiques d'aborder la discussion des mécanismes S_Ei' et S_E2' .

La réaction des dérivés propargyliques et alléniques de l'étain sur le chloral peut également être effectuée dans des conditions où les deux formes de l'organométallique considéré sont en équilibre. Dans ce cas, la structure et les pourcentages des alcoolates homopropargyliques et homoalléniques formés sont variables et dépendent du rapport entre la vitesse de l'établissement de l'équilibre et celle de la condensation des organométalliques présents sur le chloral.

La vitesse de l'établissement de l'équilibre entre deux formes de l'organométallique, dans le milieu réactionnel, est dans ce cas supérieure à la vitesse de condensation sur le chloral.

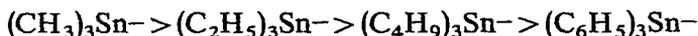
Cette double possibilité qu'offrent les dérivés propargyliques et alléniques de l'étain d'être condensés sur le chloral dans des conditions équilibrantes (rappelant les conditions de condensation des magnésiens du même type), ou hors d'équilibre, fait que l'on dispose d'un bon modèle pour aborder l'étude de la réaction entre un dérivé carbonylé et un organométallique insaturé en 2.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE CONDENSATION DES DÉRIVÉS PROPARGYLIQUES ET ALLÉNIQUES DE L'ÉTAIN HORS D'ÉQUILIBRE SUR LE CHLORAL

Les condensations des dérivés propargyliques et alléniques de l'étain sur le chloral conduisent à des alcoolates stanniques isolables. Pour obtenir les alcools correspondants, l'hydrolyse est à proscrire en raison de l'établissement d'un équilibre²⁶. Il est préférable de décomposer l'alcoolate formé par addition d'acide malo-

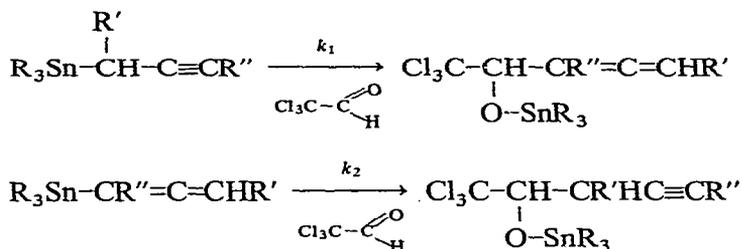
nique; le bis(trialkyl)stannoxy-malonate précipite dans le milieu réactionnel et s'élimine très facilement.

La réactivité des composés propargyliques et alléniques de l'étain vis à vis des dérivés carbonylés est liée à la nature des substituants portés par l'hétéroatome. On observe toujours la séquence suivante :



L'étude cinétique effectuée concerne la condensation de triphénylpropargyl- et triphényllallénylétains, diversement substitués, sur le chloral.

Ces réactions d'addition ont été conduites dans le tétrachlorure de carbone à des concentrations variant entre 0.25 et 0.5 mole par litre en réactif. Il s'agit de conditions pour lesquelles les organométalliques considérés ne sont pas en équilibre avec leurs formes isomères.



Dans tous les cas étudiés, la condensation s'accompagne d'une transposition propargylique ou rétropropargylique totale.

La structure des produits d'addition a été confirmée au niveau des alcools homoalléniques et homopropargyliques et au stade des alcoolates stanniques.

D'autre part, on a vérifié que les alcoxyétains formés ne sont pas en équilibre entre deux dans les conditions réactionnelles, contrairement aux alcoolates organozinciques α -éthyléniques signalés par Miginiac¹⁸.

L'état d'avancement de la réaction est déterminé par mesure de la variation de l'absorption $\log(T_0/T)$ de la bande de vibration infrarouge $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ pour les composés propargyliques et $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ pour les alléniques. La validité de cette méthode a été également confirmée par une étude parallèle effectuée en RMN, les résultats obtenus sont concordants.

Les essais de représentation linéaire montrent que ces réactions sont d'ordre global 2, du premier ordre par rapport à chaque réactif, ceci jusqu'à un état d'avancement de 90% de la réaction.

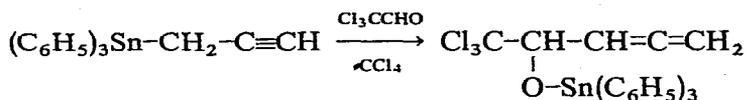
Les constantes de vitesse déterminées à partir des courbes cinétiques sont rassemblées dans les tableaux suivants. Il s'agit toujours d'une moyenne calculée à partir de plusieurs essais effectués à différentes concentrations.

Ces résultats montrent que la vitesse de condensation sur le chloral des dérivés stanniques varie largement avec la nature de l'insaturation de la chaîne carbonée: la vitesse d'addition du triphénylpropargylétain (II) sur le chloral est 6.5 fois plus grande que celle de son isomère allénique (I).

D'autre part, il apparaît clairement que la position de la substitution sur la chaîne carbonée propargylique ou allénique influence fortement la réactivité de ce type d'organométallique vis à vis des dérivés carbonylés.

Cette étude cinétique a été complétée, dans le cas particulier de la condensation des triphénylpropargyl et triphényllallénylétains sur le chloral, par la détermination des constantes de vitesse à différentes températures, ce qui a permis le calcul des paramètres d'activation pour ces réactions.

L'énergie d'activation a été, dans chaque cas, déterminée par la méthode graphique utilisant la forme logarithmique de l'équation d'Arrhénius :



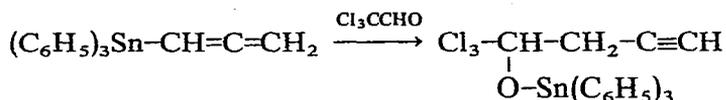
Paramètres d'activation

Énergie d'activation $E_a = 12.8 \text{ kcal mole}^{-1}$

Énergie libre d'activation $\Delta G^* = 23.6 \text{ kcal mole}^{-1}$

Enthalpie d'activation $\Delta H^* = 12.3 \text{ kcal mole}^{-1}$

Entropie d'activation $\Delta S^* = -38 \text{ u.e.}$



Paramètres d'activation

$E_a = 13.2 \text{ kcal mole}^{-1}$

$\Delta G^* = 24.8 \text{ kcal mole}^{-1}$

$\Delta H^* = 12.7 \text{ kcal mole}^{-1}$

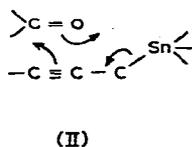
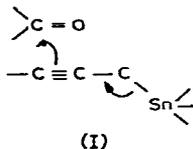
$\Delta S^* = -41 \text{ u.e.}$

Pour ces deux réactions, les paramètres d'activation sont comparables, on note dans les deux cas une contribution entropique particulièrement élevée.

L'ensemble de ces résultats permet d'aborder la discussion du mécanisme de ces réactions d'addition.

Les mécanismes de réaction avancés, pour expliquer les structures des alcools de condensation obtenus à partir des organométalliques insaturés en position 2 par rapport à l'hétéroatome, sont : S_E2 , S_E2' , S_Ei' .

La transposition propargylique ou rétropropargylique totale observée, dans des conditions non équilibrantes, sur la chaîne carbonée des alcoxyétains de condensation permet de conclure que le mécanisme S_E2 n'intervient pas dans les conditions réactionnelles choisies. Il reste les possibilités S_E2' et S_Ei' .



L'enthalpie d'activation des réactions étudiées est faible; par contre, on a noté pour les réactions de condensation des triphénylpropargyl et triphényllallényl étains sur le chloral une forte contribution entropique. Les états de transition rigides du type (II) imposés par un mécanisme cyclique S_Ei' doivent provoquer une perte d'entropie plus grande que ceux du type (I) pour un mécanisme S_E2' .

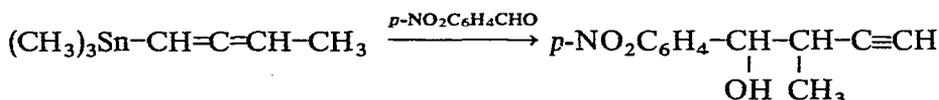
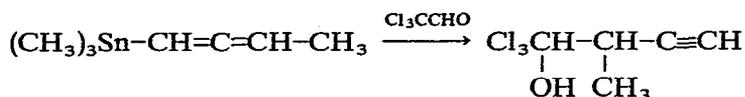
Il faut noter que la littérature ne fournit pas de renseignements sur les valeurs de l'entropie d'une réaction S_E2' . Pour les réactions cycliques, il existe de nombreuses valeurs; elles varient de -10 à -40 u.e.²⁷⁻²⁹.

Les valeurs de -38 et -41 u.e. calculées pour les réactions étudiées, pourraient donc être en faveur d'un mécanisme S_Ei' .

Si un tel mécanisme existe, il devrait mettre en jeu un complexe entre l'hétéroatome et l'oxygène par l'intermédiaire des doublets p de celui-ci. De tels complexes sont connus dans la littérature entre des groupements carbonyles de cétone et d'aldéhyde avec des accepteurs électroniques du type $TiCl_4$, $SnCl_4$...³⁰. Dans les réactions étudiées, il n'a pas été possible de mettre en évidence une complexation entre le groupe carbonyle et l'atome d'étain par les méthodes spectroscopiques IR et UV.

Dans l'éventualité de ce complexe transitoire, l'atome d'étain prendrait une hybridation sp^3d qui serait défavorisée par les effets stériques au niveau de cet atome. Ceci pourrait expliquer la diminution de la vitesse de condensation sur le chloral entre le tri-*o*-tolylpropargylétain et tri-*p*-tolylpropargylétain.

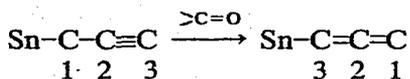
L'ensemble de ces faits pourrait être en faveur d'un mécanisme S_Ei' , bien qu'il ait été très critiqué dans des réactions semblables^{20,21,31,32}. Il est nécessaire de souligner que ces réactions ont été effectuées dans le tétrachlorure de carbone qui ne permet pas la solvataion des entités ioniques susceptibles de se former. Ceci rend délicat l'extrapolation de nos résultats à ceux concernant la condensation des magnésiens analogues sur les cétones et aldéhydes (le solvant usuel pour ces réactions étant l'éther ou le THF). Toutefois, il existe une analogie entre le déroulement stérique de la réaction d'addition d'un allénique chiral de l'étain (triméthyl-1-stannyl-1,2-butadiène sur le chloral et le paranitrobenzaldéhyde, dans le THF, et celui observé par la condensation magnésienne²¹.



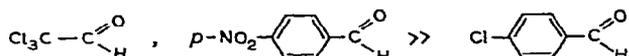
Dans le premier cas, on obtient deux alcools diastéréoisomères dans les proportions 21 et 79%, par contre avec le paranitrobenzaldéhyde, on note l'absence de stéréosélectivité.

CONDENSATION DES DÉRIVÉS PROPARGYLIQUES ET ALLÉNIQUES DE L'ÉTAIN SUR QUELQUES ALDÉHYDES RÉACTIFS DANS DES CONDITIONS ISOMÉRISANTES

Certains aldéhydes, utilisés à concentration élevée, sont des agents isomérisants pour les composés propargyliques de l'étain et les transforment en alléniques correspondants:



L'ordre d'efficacité des aldéhydes étudiés varie suivant la séquence :



D'autres dérivés carbonylés comme le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et la cyclohexanone ne provoquent pas d'isomérisation.

Le mécanisme de cette isomérisation n'a pas été étudié. Cependant, on peut penser qu'il ne s'agit pas d'une assistance nucléophile par les doublets *p* de l'oxygène du carbonyle au niveau de l'étain, car, contrairement au méthanol et autres solvants donneurs d'électrons étudiés précédemment³³, le chloral isomérisé aussi vite le triorthotolylétain que le triphénylpropargylétain.

Son action doit plutôt se situer au niveau de la triple liaison^{34,35}, par une assistance électrophile du carbone du carbonyle.

Le rapport entre les vitesses d'isomérisation et de condensation des dérivés propargyliques de l'étain varie avec l'aldéhyde utilisé, la substitution sur l'hétéroatome et dépend essentiellement de la concentration en aldéhyde.

TABLEAU 3

ISOMÉRISATION DES DÉRIVÉS PROPARGYLIQUES DE L'ÉTAIN PAR LES ALDÉHYDES

R	$\text{R}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$		$\text{R}_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	
	Aldéhyde	Temps de réaction	Isomérisation en allénique	% Condensation sur >C=O
^a CH ₃	Cl ₃ C-CHO	2 min	totale	10
^a C ₆ H ₅	Cl ₃ C-CHO	10 min	totale	ε
^b CH ₃	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CHO	10 h	totale	ε

^a *T* = 20°. Le triméthylpropargylétain utilisé contient 10% allénique; chloral utilisé comme solvant, [>Sn-] = 0.9 mole/l. ^b En solution dans THF, [>Sn-] = 1 mole/l, [*p*-NO₂C₆H₄CHO] = 3 moles/l.

Les résultats obtenus dans l'étude de la réaction d'addition des dérivés propargyliques et alléniques de l'étain sur le chloral, dans des conditions non isomérisantes (solvant CCl₄, concentration en réactif 10⁻¹ mole/l), et la mise en évidence d'une possibilité d'isomérisation des composés propargyliques et alléniques de l'étain par le chloral utilisé comme solvant, ont permis d'interpréter les structures et les pourcentages des alcools obtenus dans les réactions de condensation suivantes.

Suivant la structure de l'organométallique condensé, on obtient soit des alcools homopropargyliques et homoalléniques pratiquement purs, soit un mélange des deux alcools isomères dans des proportions variables.

On peut expliquer la formation très largement majoritaire de l'un des alcools, lorsque l'on condense les dérivés propargyliques et alléniques substitués en bout de chaîne sur le chloral, dans des conditions équilibrantes par le fait que l'équilibre, entre les dérivés propargyliques et alléniques substitués de l'étain, est fortement déplacé vers la forme linéaire de l'organométallique³⁶.

TABLEAU 4

CONDENSATION DE PROPARGYLIQUES ET ALLÉNIQUES DE L'ÉTAIN SUR LE CHLORAL, DANS DES CONDITIONS ÉQUILIBRANTES^a

Composé insaturé de l'étain	T(°C)	Alcool formé ^a	Rdt. (% global)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	20	$\text{CCl}_3\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2^b$	90
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	20	$\text{CCl}_3\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}=\text{CH}_2^b$	86
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	60	$\text{CCl}_3\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\equiv\text{CH}^b$	80
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	50	$\text{CCl}_3\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}\equiv\text{CH}^b$ $\text{CCl}_3\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ (75%)	84
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	60 (24 h)	$\text{CCl}_3\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}=\text{CH}_2$ (25%) $\text{CCl}_3\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ (85%)	74
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$	60 (24 h)	$\text{CCl}_3\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}=\text{CH}_2$ (15%)	75
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	80 (36 h)	$\text{CCl}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{C}=\text{CH}_2^b$	60
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}^{\text{H}}$	80 (36 h)	$\text{CCl}_3\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\equiv\text{CH}^b$	60

^a Chloral utilisé comme solvant. ^b L'alcool isomère ne peut exister qu'en faibles quantités non-décelables par RMN.

On a pu mettre en évidence, dans l'exemple suivant, que la condensation sur le chloral pur, sans solvant, conduit à l'établissement d'un équilibre entre les deux formes de l'organométallique; la réaction d'addition, beaucoup plus lente, s'effectue ensuite avec des vitesses différentes sur les deux isomères.

Quelle que soit la composition du mélange d'organométalliques condensé, les proportions relatives d'alcools isomères formés restent constantes, indépendamment de l'état d'avancement de la réaction.

Compte tenu des résultats précédents, le schéma réactionnel suivant permet d'expliquer la structure des pourcentages des alcools susceptibles de se former lors de la condensation d'un dérivé propargylique ou allénique de l'étain sur un excès de chloral.

Les nombres d'ondes correspondant à ces bandes pour les divers organostanniques varient de 2105 à 2220 cm^{-1} pour $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ et se situent aux environs de 1930 cm^{-1} pour $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$.

Pour se trouver dans les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert, il faut que $\log(T_0/T) d\nu$ et que $\log(T_0/T)$ soient des fonctions linéaires de la concentration. Nous avons donc contrôlé que le sommet des bandes d'absorption, c'est-à-dire $\log(T_0/T)_{\text{max}}$, pour les deux vibrations $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ et $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$, suit une loi linéaire en fonction de la concentration et s'extrapole à une valeur nulle pour $C=0$.

Les courbes $\log(T_0/T)_{\text{max}} = f(C)$ servent de courbe d'étalonnage.

Les réactifs utilisés sont introduits, sous azote, dans une fiole de 2 ml.

Cette fiole, fermée hermétiquement, est placée dans un bain thermostaté qui permet de garder la solution étudiée à température constante.

Une sonde thermométrique plongeant dans le bain permet l'enregistrement des températures durant toute la durée de la réaction. Les variations de température ne dépassent pas 0.1° .

Les prélèvements (0.1 ml), effectués à l'aide d'une seringue purgée à l'azote, sont introduits dans une cuve NaCl de 0.1 ou 0.05 mm d'épaisseur permettant l'enregistrement des bandes d'absorption IR $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ou $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$.

En commençant l'enregistrement au niveau des ailes de ces deux bandes, le temps d'enregistrement ne dépasse pas une minute.

Les transmissions sont connues à 0.5% près.

Les essais de représentation linéaire montrent que ces deux réactions sont d'ordre global 2, ceci jusqu'à un état d'avancement de la réaction correspondant à un rendement de 90%.

Les ordres partiels, par rapport à chaque réactif, ont été également déterminés, les réactions étant alors traitées en pseudo premier ordre.

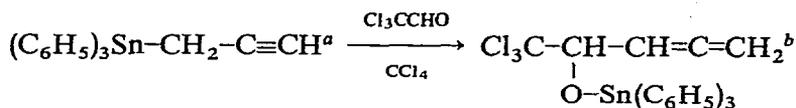
Ce mode opératoire a été adopté pour l'ensemble des réactions étudiées.

Les mesures des constantes de vitesse, à différentes températures, ont permis la détermination des paramètres d'activation pour ces réactions.

L'énergie d'activation a été, dans chaque cas, déterminée par la méthode graphique utilisant la forme logarithmique de l'équation d'Arrhénius.

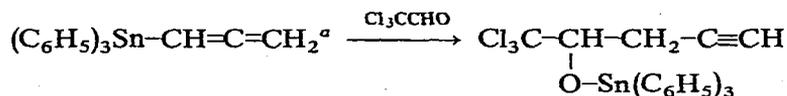
La variation d'entropie correspondant à ces variations est calculée par la relation³⁷

$$\frac{\Delta S^*}{4.576} = \log K - 10.753 - \log T \frac{\Delta E}{4.576}$$



$T(^\circ\text{C})$	$k \times 10^5 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
12.3	0.93
22.3	1.90
32.5	3.98
42.2	7.92
20	16.2 sec^{-1} pseudo 1er ordre

^a $[\text{>Sn-}] = 0.25 \text{ mole/l}$; $[\text{>Sn-}]/[\text{>C=O}] = 1$ ou 0.5. ^b $[\text{>Sn-}]/[\text{>C=O}] = 0.1$.



$T(^{\circ}\text{C})$	$k \times 10^5 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
23.5	0.29
32.5	0.58
41.1	1.02
50.0	1.92

$$^a [\text{>Sn-}] = 0.25 \text{ mole/l}, [\text{>Sn-}]/[\text{>C=O}] = 1.$$

L'analyse de l'état d'avancement de la réaction a également été effectuée par RMN dans le cas de la condensation de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ sur le chloral. Les dosages s'effectuent alors par intégration des différents signaux caractéristiques du triphényl propargyl étain: $-\text{CH}_2-$ (doublet à 2.14 ppm), CH (triplet à 1.74 ppm) par rapport à un étalon interne (TMS); les réactifs et l'étalon interne étant placés dans un tube scellé.

En fin de réaction, on vérifie qu'il ne se forme pas de produit secondaire.

Action des dérivés propargyliques et alléniques de l'étain sur le chloral dans les conditions équilibrantes

Le dérivé insaturé de l'étain et le chloral en excès (deux fois la stoechiométrie) sont agités sous atmosphère inerte. La température et le temps de réaction varient suivant les entités mises en présence.

L'évolution de la condensation est suivie par spectrographie IR. En fin de réaction, on ajoute la quantité théorique d'acide malonique (1/2, mole/mole) dissous dans un minimum de tétrahydrofurane et la solution est agitée une heure à température ambiante. Après addition d'un volume d'éther égal au volume de THF engagé dans la réaction, on essore le trialkyl stannoxymalonate qui précipite et on distille l'alcool sous vide.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Ch. Prevost, M. Gaudemar, L. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar et M. Andrac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 679.
- 2 M. Andrac, *Ann. Chim.*, (1964) 287.
- 3 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 979.
- 4 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1475.
- 5 L. Miginiac-Groizeleau, Ph. Miginiac et Ch. Prevost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3560.
- 6 J. L. Moreau et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2171, 2175.
- 7 R. Couffignal et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3218.
- 8 M. Gaudemar et J. L. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 5037.
- 9 R. Gouffignal et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 898.
- 10 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 1475.
- 11 B. Gross et Ch. Prevost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3610.
- 12 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 975.
- 13 M. Andrac, M. Gaudemar, F. Gaudemar, B. Gross, L. et Ph. Miginiac et Ch. Prevost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1385.

- 14 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 13 (1956) 1161.
- 15 M. Andrac, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 248 (1959) 1356.
- 16 R. A. Benkeser et W. E. Broxterman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5162.
- 17 R. A. Benkeser, W. G. Young, W. E. Broxterman, D. A. Jones, J. R. et S. J. Piaczynski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 132.
- 18 P. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 1077.
- 19 H. Felkin, Y. Gault et G. Roussi, *Tetrahedron*, 26 (1970) 3671.
- 20 H. Felkin et C. Frajerman, *Tetrahedron Lett.*, 13 (1970) 1045.
- 21 M. Karila, *Thèse 3ème Cycle*, Paris, 1971, M. Karila, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 269 (1969) 342.
- 22 J. Benaïm, *Thèse*, Paris, 1968; *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 262 (1966) 937.
- 23 J. E. Norlanders et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1969) 1769.
- 24 J. E. Norlanders, W. G. Young et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 494.
- 25 G. M. Whitesides, J. E. Norlanders et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2010.
- 26 K. König et W. P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 495.
- 27 A. Ledwith, D. Parry, *J. Chem. Soc.*, C, (1966) 1408.
- 28 E. C. Ashby et S. H. Ya, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1034.
- 29 O. Diels et K. Alder, Valeur de l'entropie
- 30 R. Weber, B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta*, (1967) 2226.
- 31 C. Servens, M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 4.
- 32 C. Servens, M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 20.
- 33 M. Lequan et G. Guillerme, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 268 (1969) 858.
- 34 M. Lequan et G. Guillerme, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 268 (1969) 1001.
- 35 A. Jean, M. Lequan et G. Guillerme, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 268 (1969) 1542.
- 36 M. Lequan et G. Guillerme, A paraître.
- 37 A. A. Frost et R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New York, 1961, pp. 98-100.