

TRANSPOSITIONS DE STRUCTURES A CARACTERE DIALLYLIQUE—IV

DERIVES α,α' DISUBSTITUES DE L'ISOBUTENE: TRANSPOSITIONS THERMIQUES DU METHYLENE-3 BENZODIOXEPANNE-1,5*

J. P. SCHIRMANN, A. ISARD et F. WEISS
Ugine Kuhlmann, C.R.L., 69 Pierre Bénite, France

(Received in France 16 April 1968; Received in the UK for publication 10 May 1968)

Résumé—Le méthylène-3 benzodioxépanne-1,5 **1** subit une transposition thermique en méthylène-3 oxa-1 spiro[4.5]décadiène-7,9 one-6 **4**, résultat qui s'interprète comme étant celui d'une transposition de Claisen non concertée. A 200°, en phase liquide, la transposition s'arrête à ce stade et l'on recueille un produit d'addition diénique de **4**, le partenaire diénophile pouvant être le diéther initial **1**, en l'absence d'un diénophile plus réactif, l'acrylonitrile, ou l'anhydride maléique. A 450°, en phase gazeuse, **4** se réarrange plus profondément pour conduire principalement à la (méthyl-4' furyl-2')-2 cyclopentène-2 one **8** et à la tétrahydro-3a,4,7,7a méthyl-5 indénedione-1,7 **9**. Le mécanisme suggéré met en évidence la parenté de ces transformations avec les réarrangements photochimiques des cyclohexadiénones.

Abstract—Thermal rearrangement of 3-methylen-1,5-benzodioxepane **1** to 3-methylen-1-oxa-spiro[4.5]-7,9 decadien-6-one **4** can be interpreted as a non-concerted Claisen rearrangement. At 200° in liquid phase the rearrangement stops at this stage and a Diels-Alder adduct of **4** is isolated the dienophile being the diether **1** in the absence of a more reactive dienophile such as acrylonitrile or maleic anhydride. At 450° in gas phase **4** rearranges to give principally 2-(4'-methyl-2' furyl)-cyclopent-2-enone **8** and 3a,4,7,7a-tetramethyl-5-methyl-1,7-indenedione **9**. Analogy between these transformations and the known photochemical rearrangements of cyclohexadienones is emphasized by the suggested mechanism.

Nous avons montré récemment que les α,α' -bis-aryloxy-isobutènes subissent une double transposition de Claisen en dérivés bisphénoliques, manifestant ainsi le caractère diallylique prévisible pour ce type de structure.¹ Il était dès lors intéressant d'étudier le comportement à haute température d'un représentant original de cette famille de composés, le méthylène-3 benzodioxépanne-1,5 **1**, éther cyclique mixte du pyrocatechol et de l'isobutènediol.

Le système allylique y est en effet bloqué dans une structure cyclique assez rigide pour qu'il ne puisse s'établir la structure pseudocyclique de transition par l'intermédiaire de laquelle procèdent, d'une manière générale, les transpositions des allylaryléthers.²

On aurait pu s'attendre alors à une réaction d'élimination, concertée ou non, du diradical "triméthylène-méthane" **2**, avec formation d'*o*-quinone **3**, analogue à plusieurs réactions produisant ce diradical.³ En fait nous n'avons pas observé de produit de réaction imputable à une réaction d'élimination de ce genre, même à 450°: ni méthylènegylopropane,^{3c} ni diméthylène-1,4 cyclohexane,^{3d,4} ne figurent en quantités décelables dans les pyrolysats.

* IIIe partie: réf. 3d.

Transposition à 200°

Le diéther **1** se transpose, en phase liquide à 200°, en méthylène-3 oxa-1 spiro[4.5]-décadiène-7,9 one-6 **4**, et conduit donc à l'*o*-quinoléther que l'on pouvait attendre d'une réaction normale de Claisen. Il est logique d'admettre que le réarrangement se produit en deux temps, la rupture homolytique d'une liaison O—CH₂ précédant la recombinaison, et il s'agirait par conséquent d'une transposition *non concertée* de Claisen, que nous schématisons en suggérant qu'il se forme, lors de la première étape, le système bisradicalaire mésomère (Fig. 1). Mais la symétrie du squelette isobuténique ne permet pas de juger, pour le moment, s'il en est réellement ainsi.

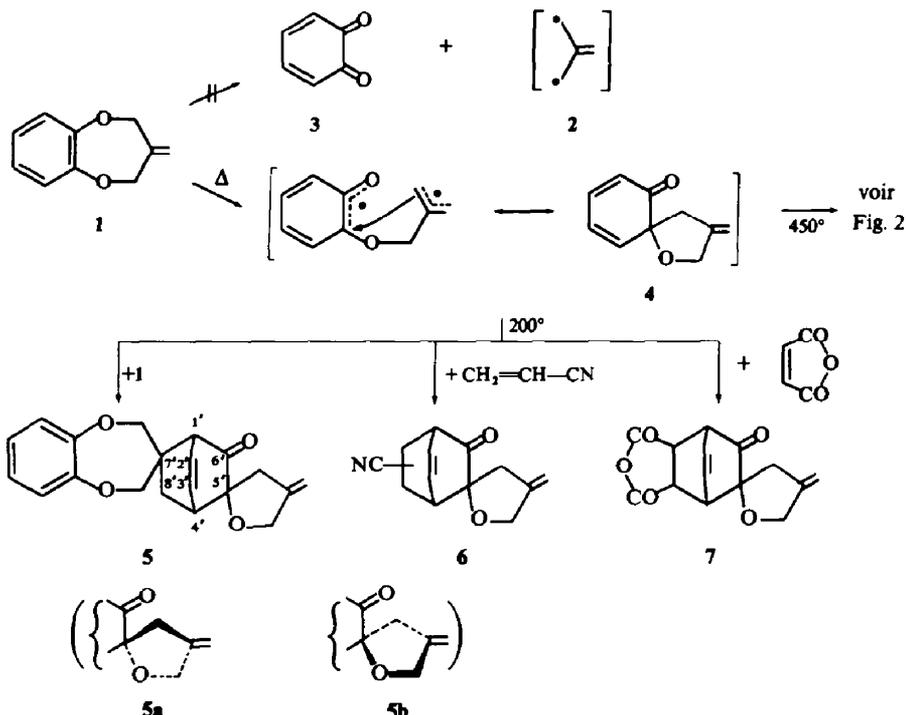
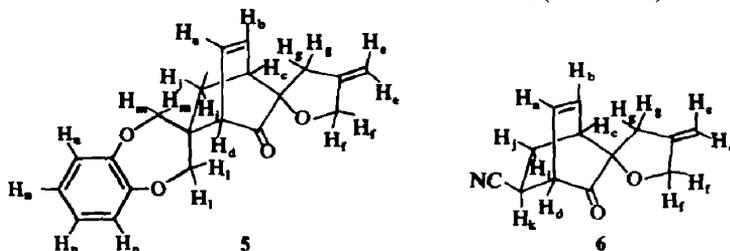


FIG. 1.

Le réarrangement s'arrête à ce stade de la cyclohexadiénone **4**, car la structure ne permet ni le passage à un phénol par tautomérie, ni la poursuite de la transposition en *para*, et l'on recueille, comme produit de la réaction, non pas un dimère, forme stable habituelle des cyclohexadiène-2,4 ones,⁵ mais un produit d'addition diénique avec une molécule du diéther de départ **5**. Si l'on effectue la réaction en présence d'un diéophile plus énergique que le diéther **1**, on obtient le produit d'addition attendu:⁵ l'acrylonitrile donne le produit **6**, avec un bon rendement, et l'anhydride maléique donne le produit **7**, quoique avec un mauvais rendement, à cause d'une résinification intense.

La structure générale des produits **5**, **6** et **7** se déduit sans ambiguïté de leurs spectres. Les spectres IR présentent, entre autres, les bandes d'absorption du groupe cétone non conjuguée à 1730–1740 cm⁻¹, celles de la double liaison cyclique à 705–725, et celles de la double liaison CH₂=C< à 905, 3070, 3095 cm⁻¹.

TABLEAU I. SPECTRES DE RMN DES PRODUITS 5 ET 6 (À 100 MHz)



Indice	Nombre Structure		5 (20 protons)		6 (13 protons)	
	de protons	du signal	δ (ppm)	Constantes de couplage J (Hz)	δ (ppm)	Constantes de couplage J (Hz)
n	4	s.	6.90		—	
a	1	t.	6.60	ab = ad = 7.5	6.55	ab = ad = 6
b	1	t.	6.35	ba = bc = 7.5	6.30	ba = bc = 6
e	2	(AB)	5.0	ee = 2	4.90	ee = 2
f	2	(AB)	4.65–4.40	ff = 14	4.45–4.25	ff = 12
l	2	s.	4.20		—	
m	2	(AB)	3.90	mm = 12	—	
d	1	d.	3.40	da = 7.5	3.35	da = 6; dk = 2
k	1	m.	—		3.10	ki = 10; kj = 5; kd = 2
c	1	m.	2.90	cb = 7.5; cj = 2; ci = 2	2.80	cb = 6; cj = 2; ci = 2
g	2	(AB)	2.80–2.25	gg = 16	2.65–2.15	gg = 16
i	1	m. (5) t. (6)	2.20	ij = 12; ic = 2	2.60	ik = 10; ij = 12; ic = 2
j	1	m.	1.10	ji = 12; jc = 2	1.55	ji = 12; jc = 2; jk = 5

Les spectres de RMN de 5 et 6, pratiquement superposables dans les parties concernant les éléments communs de structure, s'interprètent convenablement (Tableau 1), et on peut notamment y mettre en évidence, grâce à la rigidité de la structure bicyclo[2.2.2]octénique, la variation de la constante de couplage entre protons vicinaux en fonction de l'angle dièdre;⁶ les valeurs trouvées $J_{ik} = 10$ c/s pour un angle dièdre de 0° , $J_{ic} = J_{jc} = J_{kd} = 2$ c/s, pour un angle dièdre de 60° , $J_{jk} = 5$ c/s, pour un angle dièdre de 120° , sont en accord avec les valeurs observées dans des cas similaires.⁷ La nette différence des déplacements chimiques des protons des deux groupes O—CH₂ dioxépaniques de 5 ($\delta = 4.20$ et 3.90 ppm) est attribuable à un effet de champ du groupe carbonyle sur les protons H₁, qui résonnent de ce fait à un champ plus faible, et permet de penser que la réaction diénique s'est faite en plaçant l'atome de carbone *spiro* en 7', comme il est indiqué (Fig. 1 et Tableau 1). L'orientation inverse, qui mettrait cet atome *spiro* en 8', paraît d'ailleurs défavorisée par l'encombrement stérique qui résulterait de son voisinage avec la deuxième jonction *spiro* en 5'.

Il reste pour 5 une autre possibilité d'isomérisation, résultant de l'attaque de la diénone 4 par l'une ou l'autre de ses faces, lors de l'addition de 1. Nous avons effectivement séparé deux isomères par chromatographie de 5 sur silice, qui pourraient être par

Alors que le spectre IR du produit **8** ne présente que la seule bande à 1710 cm^{-1} , caractérisant la fonction cétone conjuguée de la structure cyclopenténone,¹⁰ le spectre IR du produit **9** possède une double bande d'absorption à 1710 et 1700 cm^{-1} , cette dernière attribuable à la deuxième fonction cétone conjuguée, dans le cycle hexagonal. L'absence de bandes d'absorption énoliques traduit une énolisation négligeable de cette β -dicétone, explicable par la rigidité, et la non planéité, du système bicyclique. Le spectre UV présente, à $224\text{ m}\mu$, un maximum d'absorption de forte intensité ($\epsilon = 21,500$), résultant de la superposition des effets des deux systèmes conjugués indépendants.

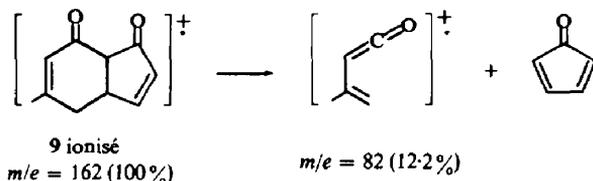
La répartition des protons étant la même, et leur environnement similaire, le spectre de RMN de la dicétone **9** est très semblable à celui du produit **8**: $\delta = 7.90$ ppm (multiplet, 1 proton éthylénique H_a); $\delta = 6.20$ ppm (multiplet, 1 proton éthylénique H_b); $\delta = 5.95$ ppm (1 proton éthylénique H_c); $\delta = 2.50\text{--}3.30$ ppm (massif de quatre protons); $\delta = 2.10$ ppm (trois protons du groupe méthyle).

Les spectres de masse confirment la masse moléculaire des deux produits, l'ion moléculaire donnant d'ailleurs le pic de base de chaque spectre; il en est de même dans le cas du diéther initial **1**. Les rapports d'intensité des pics $M^+/(M+1)^+/(M+2)^+$ concordent avec les rapports théoriques $100/11.04/0.95$ calculés pour la formule brute $C_{10}H_{10}O_2$ par Beynon¹¹ (cf. Tableau 2). Il est aléatoire d'y chercher

TABLEAU 2. SPECTRES DE MASSE (PARTIELS) DES PRODUITS **1**, **8**, **9**, **X**, **Y** (INTENSITÉS RELATIVES)

$m/e =$		1	8	9	X	Y
164	$M + 2$	1.1	1.4	1.1	—	—
163	$M + 1$	11.2	11	11.5	—	—
162	M^+	100	100	100	28.4	3.6
161	$M - 1$	6.5	2.3	4.8	—	—
147	$M - 15$	6.6	—	10	4.7	—
145	$M - 17$	—	—	3.2	2.8	—
144	$M - 18$	—	—	1.7	—	—
134	$M - 28$	13.6	14.2	48.5	29	56
133	$M - 29$	8.0	20	31.5	17.5	21.6
119	$M - 43$	6.4	2.2	45.5	20	16
106	$M - 56$	3.6	35	13.2	7	20.5
105	$M - 57$	8.0	30	30	31.2	30
91	—	20	64.5	81.5	57.6	100
82	—	2.0	—	12.2	5.6	—
81	—	5.9	2.3	2	5	—
80	—	24.4	2.3	6.6	5.4	3.2
43	—	—	4	8.1	100	16.8
39	—	30	20	51	29.2	35.8

des arguments précis de structure, en raison de leur complexité, dûe à la facilité des réarrangements, bien supérieure sans doute sous l'effet du bombardement électronique que sous celui de la température. Il en est un toutefois, assez caractéristique pour être spécifique de la structure **9**, c'est l'observation, dans le spectre de cette dicétone **9**, d'un ion de masse $m/e = 82$, absent dans le spectre de **8**, issu de la fragmentation rétrodiénique habituelle des structures cyclohexénones.¹²

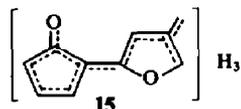


Le mécanisme que l'on peut suggérer pour interpréter ces isomérisations fait appel au parallélisme évident de ces dernières avec l'isomérisation photochimique bien connue des cyclohexadiénones, particulièrement des cyclohexadiène-2,5 ones, mais aussi de certaines cyclohexadiène-2,4 ones, en bicyclo[3.1.0]hexénones.¹³ Selon l'un des mécanismes suggérés pour cette transformation photochimique¹⁴ il y a, schématiquement, clivage homolytique de la liaison C-1, C-6, formation du cycle pentagonal, enfin cyclisation du diradical 1,3. C'est un processus identique que l'on peut invoquer pour ces réarrangements thermiques, aux dépens de la diénone **4**, qui se formerait dans une première étape indépendante (Fig. 2). Toutefois la cyclisation du diradical-1,3 **10** en dérivé cyclopropanique **11** n'a pas de raison de se produire, à une température où au contraire les cyclopropanes se réarrangent en oléfines par clivage du cycle et réarrangement prototropique.¹⁵ La majeure partie de la transformation se fait donc par réarrangement prototropique du diradical **10**, qui se trouve particulièrement favorisé à cet égard, puisque les migrations de protons peuvent avoir lieu sous le triple effet de la tautomérie cétone-énol, de la tautomérie allyl-propényl et de migrations 1-5 dans des systèmes conjugués.^{16, 17} Trois protons doivent migrer, au total, pour aboutir à la structure **8**, et on peut le schématiser, par exemple, par la succession :



(cf Fig. 2).

Bien d'autres chemins, et d'autres intermédiaires, sont possibles, que l'on peut résumer en représentant une structure résonnante du type **15** :



Quant à l'indénedione **9**, sa formation peut s'expliquer par une cyclisation radicalaire du diradical **10**, avec coupure du cycle tétrahydrofurannique, suivie du réarrangement de la double liaison exocyclique (Fig. 2).

La présence, dans la plupart des essais, de quantités variables d'autres isomères de réarrangement que **8** et **9**, montre que la transformation peut effectivement s'arrêter en route, ou dévier vers des structures analogues. Les deux produits **8** et **9** apparaissent bel et bien comme les termes ultimes, stables, de l'évolution des deux séries identifiées du réarrangement. Nous avons détecté notamment deux isomères **X** et **Y**, de nature similaire (cétones non saturées), d'après leur spectre IR, légèrement plus volatils, d'après leur rang d'éluion en chromatographie, et très instables. Ils jaunissent et polymérisent très vite lors des tentatives d'isolement par chromatographie gazeuse préparative, de sorte que nous n'avons pas pu déterminer leurs

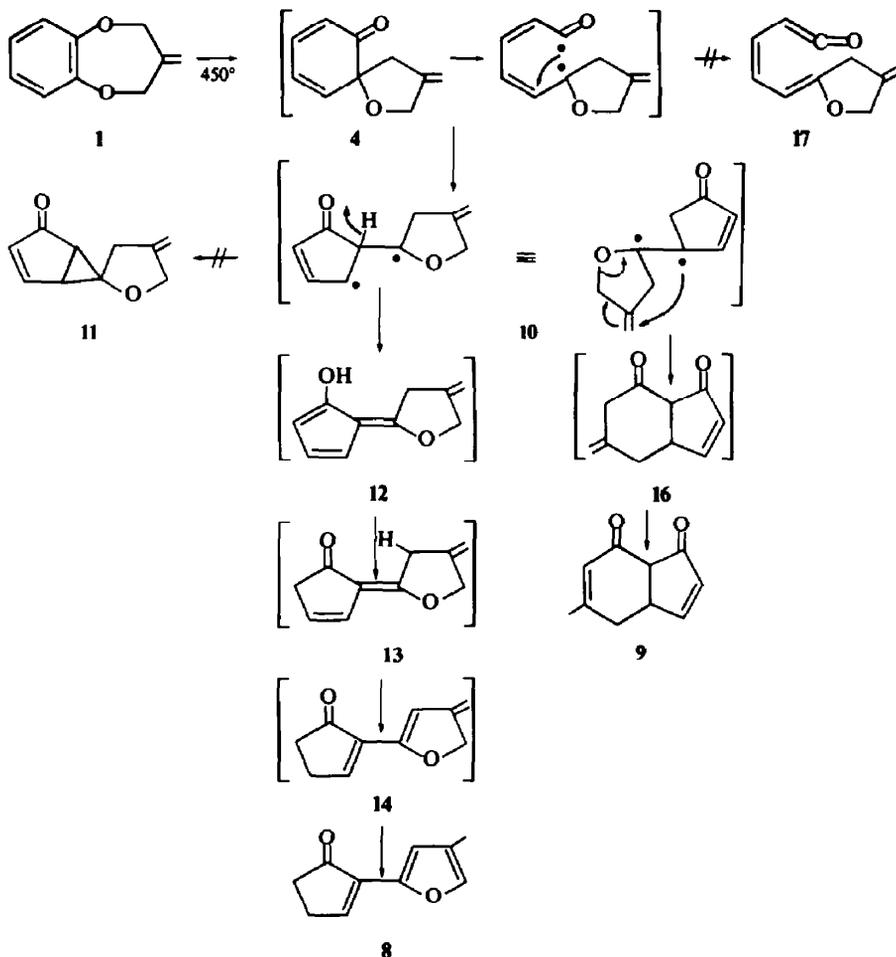


FIG. 2.

caractéristiques, ni élucider leur structure. Leur spectre de masse corrobore cette instabilité, puisque les pics parents y sont de faible intensité (Tableau 2), alors qu'ils constituent le pic de base des spectres de 8 et de 9. On remarque toutefois une nette parenté entre le spectre de X et celui de 9 (pics à $m/e = M - 17 = 147$ et à $m/e = 82$) qui suggère que X pourrait être un intermédiaire de 9, tel que 16.

Nous avons cherché à vérifier si la transformation de la diénone 4 se produisait, en partie au moins, par l'intermédiaire du cétène 17, ce processus étant habituel dans les transformations photochimiques des *o*-diénones,¹³ en effectuant la réaction en présence de méthanol. Il ne le semble pas, aucun ester n'ayant pu être décelé dans le pyrolysate. Il est encore plus surprenant d'y constater l'absence de produits phénoliques, qui montre que le réarrangement de la partie cyclohexadiénone est beaucoup plus facile qu'une coupure du cycle méthylènetétrahydrofuranne, et dénote une singulière stabilité de celui-ci.

PARTIE EXPERIMENTALE

Avec la collaboration technique de Mme Simone Passot et Gérard Viviant.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 221 (NaCl) les spectres UV sur un appareil Beckmann, type D.B.; les spectres de RMN ont été enregistrés soit sur un appareil Varian A-60, soit sur un appareil Varian HA-100, avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Metropolitan Vickers MS 2 (courant d'ionisation 100 μ A; potentiel d'ionisation 70 eV; on indique les masses *m/e* et, entre parenthèses, l'intensité relative. Les points de fusion ne sont pas corrigés.

Méthylène-3 benzodioxépane-1,5 1. On chauffe à reflux, pendant une vingtaine d'heures, une solution de 49.5 g de pyrocatéchol et de 56 g chlorométhyl-2 chloro-3 propène dans 450 cm³ de méthyléthylcétone, en présence de 152 g de carbonate de potassium anhydre et de 2.5 g d'iodure de sodium.^{1,18} Puis on filtre le sel et on distille. On obtient 45 g de produit 1 (rdt: 62%). Eb_{0,1} = 52-54°; n_D²⁰ = 1.554; (Analyse C₁₀H₁₀O₂ (M = 162): Calc: C, 74.05; H, 6.22. Tr: C, 73.87; H, 6.23%); Spectre IR: 750, 910, 1230, 1255, 1290, 1660, 3090 cm⁻¹; Spectre de RMN (Varian A-60) (CCl₄): δ = 6.70 ppm (s, 4H aromatiques); δ = 4.95 ppm (m, 2H éthyléniques); δ = 4.70 ppm (4H des groupes O—CH₂); Spectre de masse (voir Tableau 2).

Benzodioxépane-1,5(3 spiro 7')bicyclo[2.2.2]octène-2' one-6(5' spiro 2'')méthylène-4' tétrahydrofuranne 5. On chauffe 20 g de diéther 1 à 200° pendant 7 h 30 mn, puis on reprend la masse réactionnelle dans l'éthanol. On obtient 6.5 g de cristaux incolores, que l'on recristallise dans l'éthanol: F = 111°. (Analyse C₂₀H₂₀O₄ (M = 324): Calc: C, 74.05; H, 6.22. Tr: C, 73.96; H, 6.17%).

Il s'agit d'un mélange d'isomères, séparables par chromatographie sur silice activée (éluant benzène + 5% d'acétate d'éthyle), dont les spectres IR, de RMN et de masse sont pratiquement identiques à ceux du mélange qui sont indiqués ici: Spectre IR (KBr): 705, 725, 770, 905, 1250, 1640, 1670, 1730, 3080, 3095 cm⁻¹; Spectre de RMN (Varian HA-100, CCl₄) voir Tableau 1; Spectre de masse: 324 (M⁺, 24), 296 (82), 188 (13), 173 (36.6), 162 (22), 105 (55), 91 (100), etc.

Cyano-7(8)bicyclo[2.2.2]octène-2 one-6(5 spiro 2'')méthylène 4' tétrahydrofuranne 6. On chauffe 20 g de diéther 1 et 10 g d'acrylonitrile à 200° pendant 2 h 30 mn, dans un autoclave, sous une atmosphère d'azote de 15 bars. Puis on distille l'excès de 1 (15 g) et d'acrylonitrile, et on extrait le résidu à l'éther, dans un soxhlet. On évapore pour recueillir des cristaux incolores, que l'on recristallise dans l'éther: on obtient 3.5 g de produit 5 (rdt = 68%: compte tenu des 15 g de 1 récupérés). F = 101-102°. (Analyse C₁₃H₁₃NO₂ (M = 215): Calc: C, 72.54; H, 6.09. Tr: C, 72.46; H, 6.22%); Spectre IR (KBr): 1735 (cétone non conjuguée), 2250 (—CN), 3080-3090 (>C=CH₂) cm⁻¹; Spectre de RMN (Varian HA-100, CCl₄) voir Tableau 1; Spectre de masse: 215 (M⁺, 0.7), 188 (4.9), 187 (38), 162 (23), 105 (9.3), 104 (10.9), 91 (12.3), 54 (100), etc.

Oxa-4 tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undécène-10 trione 3,5,9(8-spiro-2'')méthylène-4' tétrahydrofuranne 7. On chauffe un mélange de 16 g de 1 et de 10 g d'anhydride maléique pendant 6 h à 200°. Après refroidissement on a une masse dure et cassante, de laquelle on peut extraire, avec le diéthyléther, 0.5 g de cristaux jaunâtres, pas très purs; F = 105°, après recristallisation dans l'éther. Spectre IR: 1740 (cétone saturée), 1790, 1850,

1870 (anhydride), 900, 930, 3095 cm⁻¹ (>C=CH₂); Spectre de masse (P.M = 260): 261 (P + 1, 1.0), 232 (3.2), 204 (4.2), 162 (6.2), 160 (16.1), 159 (100), etc.

Essais à 450°. Le réacteur est un tube en acier inoxydable NSMC de 12 mm \times 700 mm, coudé en U et placé dans un four électrique. Il est rempli à moitié de billes de verre de 3 mm. On y introduit 20 g de produit 1, goutte à goutte, en 1 heure, sous un courant d'azote d'environ 10 l/h. On recueille 15 g de pyrolysat dans un piège refroidi à l'azote liquide. L'analyse et la préparation d'échantillons purs sont faites par chromatographie en phase gazeuse (2 m de Carbowax 20M à 40% sur Chromosorb W; 210°; 12 l/h d'hydrogène). Le pyrolysat se compose de 10% de X, 20% de Y, 24% de 1 non transformé, 23% de 8, 17% de 9, 5% de produits lourds. En supprimant le courant d'azote, on obtient une transformation presque complète de 1, et il se forme uniquement les produits 8 et 9, à coté d'une quantité accrue de produits lourds.

En opérant en présence de méthanol les résultats sont qualitativement inchangés: on n'observe pas de formation d'esters, et il ne se forme que les produits 8 et 9. On introduit un mélange de 10 g de 1 et de 10 g de méthanol, en 1 heure à 450°. On recueille 17 g de pyrolysat, contenant 9 g de méthanol, 6.1 g de produit 1 non transformé, 1.5 g de produit 8 et 0.4 g de produit 9 (Rdt, par rapport à 1 transformé: 39% de 8, 10% de 9).

(Méthyl-4' furyl-2')-2 cyclopentène-2 one **8**. $F = 60^\circ$; $Eb_{0,1} = 96^\circ$; semicarbazone: $F = 199^\circ$; Spectre IR (KBr): 760, 1120, 1370, 1591, 1710, 3010, 3140 cm^{-1} ; Spectre de RMN (à 60 Mc/s, CCl_4) voir texte; Spectre de masse (voir Tableau 2); Spectre UV (méthanol): $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10,200$), $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6040$); Semicarbazone: $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17,100$).

Tétrahydro-3a,4,7,7a-méthyl-5 indènedione-1,7 **9**. $F = 59^\circ$; $Eb_{0,1} = 96^\circ$; Spectre IR (KBr): 770, 1370, 1590, 1625, 1700, 1710, 2990, 3080, 3090; Spectre de RMN (60 Mc/s, CDCl_3) voir texte; Spectre de masse (voir Tableau 2); Spectre UV (méthanol): $\lambda_{\text{max}} = 224 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 21,500$), $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 325$); Dosage par oximation: groupe carbonyle: 1.2 équivalent 100 g (calculé: 1.23).

Remerciements—Nous tenons à exprimer nos remerciements à MM. J. Delmau et J. P. Fleury (RMN), Mlle. R. Mounier (IR), M. G. Bonnard (masse) pour l'enregistrement des spectres et pour d'utiles discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ F. Weiss et A. Isard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2033 (1967).
- ² S. J. Rohads dans P. de Mayo, *Molecular Rearrangements* Vol. I; p. 655. Interscience, New York (1963).
- ³ ^a P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2587 (1966);
^b P. Dowd et K. Sachdev, *Ibid.* **89**, 715 (1967);
^c R. J. Crawford et D. M. Cameron, *Ibid.* **88**, 2589 (1966);
^d J. P. Schirrmann et F. Weiss, *Tetrahedron Letters* No. 51, 5163 (1967).
- ⁴ ^a R. G. Doerr et P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3062 (1967);
^b P. S. Skell et R. G. Doerr, *Ibid.* **89**, 4688 (1967).
- ⁵ A. J. Waring dans *Advances in Alicyclic Chemistry* (édité par H. Hart et G. J. Karabatsos) Vol. I; p. 223–228. Academic Press, New York and London (1966).
- ⁶ M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959); *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
- ⁷ Y. Terni, K. Aono et K. Tori, *Ibid.* **90**, 1069 (1968).
- ⁸ H. Prinzbach, R. Kitzing, E. Druckrey et H. Achenbach, *Tetrahedron Letters* 4265 (1966).
- ⁹ A. E. Gillam et E. S. Stern, *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*. E. Arnold, London (1957).
- ¹⁰ L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules* (2ème éd.) p. 148. Methuen, London (1964).
- ¹¹ J. H. Beynon, *Mass Spectrometry and Its Application to Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1960).
- ¹² ^a E. von Sydow, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1099 (1964);
^b H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds* p. 153. Holden Day, San Francisco (1967).
- ¹³ A. J. Waring en fait une revue bibliographique détaillée: Ref. 5, p. 241–252.
- ¹⁴ H. Hart et A. J. Waring, *Tetrahedron Letters* 325 (1965); H. Hart, P. M. Collins et A. J. Waring, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1005 (1966).
- ¹⁵ R. Breslow dans P. de Mayo, *Molecular Rearrangements* Vol. I; p. 233. Interscience, New York (1963).
- ¹⁶ F. Bickelhaupt, W. L. de Graaf et G. W. Klumpp, *Chem. Comm.* 53 (1968).
- ¹⁷ R. B. Woodward et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2511 (1965).
- ¹⁸ D. S. Tarbell dans *Organic Reactions* Vol. II; p. 1. Wiley, New York (1944).