

## LA TRANSMISSION DES EFFETS DE CONJUGAISON PAR LE CYCLOPROPANE—I

### PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES DÉRIVÉS DU DIPHÉNYL-1,2 CYANO-1 CYCLOPROPANE

J. C. BOURMANNE, G. LEROY et J. WEILER

Laboratoire de Chimie Quantique, Université catholique de Louvain, Kapeldreef, Héverlé, Belgium

(Received in France 7 July 1969; Received in the UK for publication 22 October 1969)

**Resume**— Dans une série de dérivés du diphenyl-1,2 cyano-1 cyclopropane, nous avons étudié l'influence de la substitution sur la fréquence de vibration caractéristique du groupe nitrile, sur le spectre électronique et sur le déplacement chimique des protons cyclopropaniques, en résonance magnétique nucléaire. Les résultats obtenus conduisent à admettre la transmission atténuée des effets de conjugaison par le cyclopropane.

**Abstract**— The effects of substitution in the 1,2-diphenyl 1-cyanocyclopropane molecule have been studied by IR, UV and NMR spectroscopy. The results obtained can be related to a certain degree of conjugation of the cyclopropane group.

#### INTRODUCTION

LE PROBLÈME de la transmission des effets de conjugaison par le cyclopropane a été fréquemment discuté.<sup>1</sup> Il est actuellement étudié, au laboratoire de Chimie Quantique, dans trois optiques différentes :

(a) le calcul a priori de la structure électronique des microcycles par la méthode SCF-MO-LC (LCGO);<sup>2</sup>

(b) l'étude thermochimique des alcoylcyclopropanes, en vue d'établir une table d'énergies de liaison et de calculer l'énergie de résonance de certains dérivés du cyclopropane;

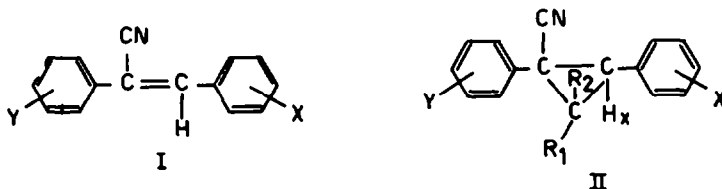
(c) l'analyse des spectres IR, UV et de résonance magnétique nucléaire de molécules renfermant un petit cycle.

La spectroscopie IR peut en effet s'avérer très utile lorsque les composés étudiés renferment un groupement dont la fréquence de vibration caractéristique est très sensible aux perturbations de la densité électronique du système.<sup>3</sup>

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est également une technique très intéressante car les déplacements chimiques des protons sont intimement liés à toute modification de la distribution des électrons au voisinage de ces noyaux.

Enfin, la spectroscopie UV peut donner une indication sur l'effet global de l'introduction d'un cycle cyclopropanique dans un système conjugué.<sup>4</sup> Cependant, en l'absence de critères sérieux de comparaison, l'interprétation des spectres UV est souvent très difficile.

Dans ce travail, nous avons abordé le problème de la conjugaison des cyclopropanes par une étude spectroscopique comparative de dérivés du cyanostilbène (I) et du diphenyl-1,2 cyano-1 cyclopropane (II).



## RESULTATS EXPERIMENTAUX

## A. Spectroscopie IR

Tous les spectres IR ont été relevés sur un spectrophotomètre Beckman IR 12 à partir de solutions dans le chloroforme. Nous nous sommes limités à étudier la fréquence de vibration caractéristique du groupe nitrile car elle est très sensible aux effets de conjugaison.

Nous réunissons dans le tableau 1 les fréquences observées dans une liste de dérivés de l' $\alpha$ -cyanostilbène et dans les cyclopropanes correspondants.

TABLEAU I. FREQUENCES DE VIBRATION CARACTERISTIQUES DU GROUPE — CN

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Y	I $\bar{\nu}_{\text{CN}}$ (cm <sup>-1</sup> )	II $\bar{\nu}_{\text{CN}}$ (cm <sup>-1</sup> )
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	2236.5	2207.0
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> Cl	2237.0	2209.0
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2240.0	2212.0
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	2230.5	
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> Cl	2232.0	
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2233.0	
H	H	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2241.0	2218.0
H	H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2242.0	2220.5
H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2243.0	2226.0
H	H	<i>m</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2243.5	2226.5
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2233.5	
CH <sub>3</sub>	H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2234.5	
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2236.0	
CH <sub>3</sub>	H	<i>m</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2236.5	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2229.5	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2229.5	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2231.0	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>m</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2231.5	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	2228.0	

## B. Spectroscopie de resonance magnetique nucleaire

Les déplacements chimiques des protons cyclopropaniques et des protons méthyliques (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>) sont rassemblés dans le tableau II. Toutes les fréquences ont été mesurées dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (C = 3% W/W), sur spectromètre Varian 60 (réf TMS).

## C. Spectroscopie UV

Les longueurs d'onde et les coefficients d'extinction molaires du premier maximum d'absorption, observés dans les spectres UV des cyclopropanes étudiés dans ce travail, sont réunis dans le tableau III.

Tous les spectres ont été pris dans le méthanol (C  $\approx$  10<sup>-4</sup> mole/litre) sur spectrophotomètre Beckman DK-IA.

TABLEAU II. FREQUENCES DE RESONANCE ET DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS CYCLOPROPANIQUE ET METHYLIQUES (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>).

				H <sub>x</sub>		R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Y	ν(cs)	τ(ppm)	ν(cs)	τ(ppm)	ν(cs)	τ(ppm)
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	171.9	7.13	123.9	7.90	138.6	7.69
H	H	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	173.4	7.11	126.2	7.88	139.2	7.68
H	H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	175.2	7.08	127.9	7.87	141.6	7.64
H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	182.1	6.96	135.9	7.73	146.9	7.55
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	170.7	7.16	61.5	8.98	141.8	7.76
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	172.4	7.13	62.0	8.97	142.3	7.63
CH <sub>3</sub>	H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	175.7	7.07	63.3	8.95	145.5	7.58
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	177.1	7.05	65.8	8.90	150.9	7.49
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	177.5	7.04	61.0	8.99	84.5	8.58
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	179	7.02	62.7	8.96	85.2	8.58
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	182	6.97	63.0	8.95	84.8	8.58
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	183.8	6.94	64.8	8.92	84.8	8.58
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	163.5	7.27	127.2	7.88	115.3	8.08
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> Cl	162.1	7.27	126.9	7.88	114.5	8.10
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> Cl	161.4	7.31	60.0	9.00	130.9	7.82
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	162.4	7.29	59.8	9.00	131.9	7.80

TABLEAU III. SPECTRES UV DES DERIVES CYCLOPROPANIQUE

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Y	λ <sub>max</sub> (mμ)	ε <sub>max</sub>
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	268	27.218
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	273	27.190
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	267	24.436
H	H	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	279	11.219
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	269	11.516
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	273	11.128
H	H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	277	8.890
CH <sub>3</sub>	H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	273	11.750
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	278	10.510
H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	273	19.783
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	277	22.770
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	278	21.940
H	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	271	16.439
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	267	17.514
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	271	18.445
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	269	18.578
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	266	21.350
CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> Cl	265	19.829
H	H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> Cl	271	20.355

## DISCUSSION DES RESULTATS

## A. Spectroscopie IR

La Fig. I illustre la relation entre les fréquences de vibration caractéristiques du groupe CN et le  $\sigma$  de Hammett<sup>5</sup> des substituants, dans les séries cyanostilbénique et

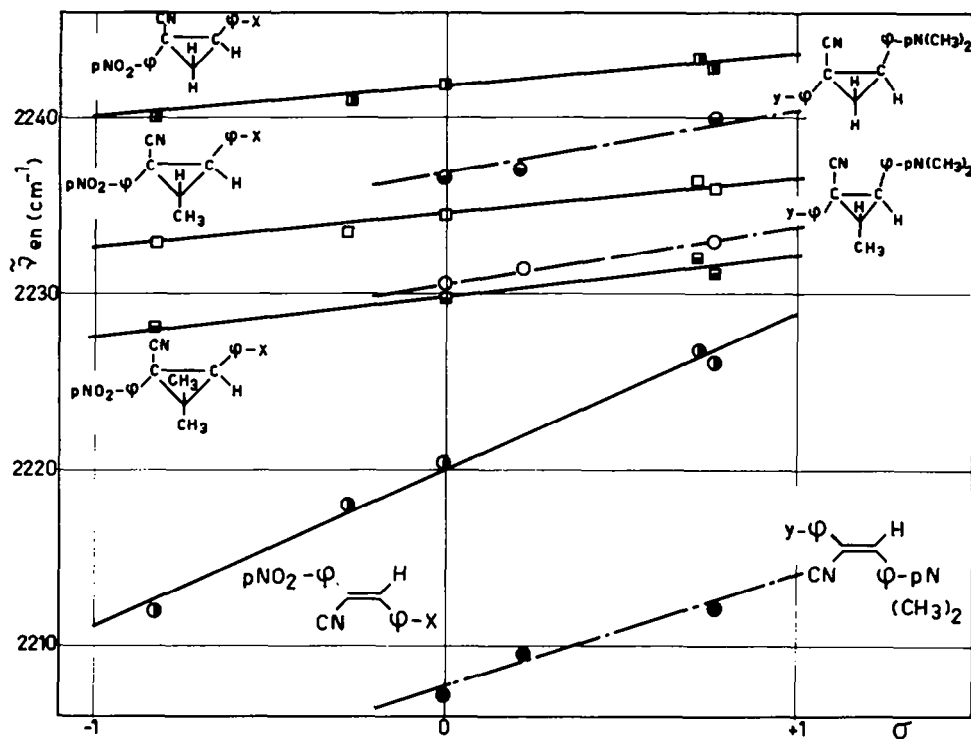


FIG. 1 Corrélation entre  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$  et  $\sigma$  de Hammett des substituants.

cyclopropanique étudiées. L'examen de ce graphique permet de faire les observations suivantes :

- dans les dérivés cyanostilbéniques, l'effet des substituants sur la fréquence  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$  est décrit de façon satisfaisante par la relation de Hammett.
- dans les séries cyclopropaniques considérées, on observe également une relation du même type, mais avec une atténuation des effets des substituants.
- la vibration caractéristique du groupe nitrile est également influencée par la substitution au niveau des hydrogènes cyclopropaniques. Un tel effet a déjà été observé pour la vibration du groupe carbonyle<sup>6</sup>.
- la fréquence  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$  semble plus sensible à l'influence des substituants portés par le noyau phényle fixé sur le carbone  $\alpha$ .
- enfin, dans tous les dérivés cyclopropaniques étudiés, la fréquence de vibration du groupe CN est inférieure à celle des nitriles non conjugués. Ainsi, dans le cyanure de benzyle,  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$  vaut  $2256 \text{ cm}^{-1}$ .

Tous ces points sont en faveur de l'hypothèse de la transmission des effets de conjugaison par le cyclopropane. Bien que Trachtenberg<sup>7</sup>, dans une analyse des constantes d'acidité des acides arylcyclopropaniques, soit arrivé à une conclusion différente, il faut remarquer que Charton<sup>8</sup> a montré que les valeurs de  $\rho$ , pour l'ionisation des acides carboxyliques, dépendaient fortement de la configuration de ces acides.

### B. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La géométrie des dérivés du diphenyl-1,2 cyano-1 cyclopropane, obtenus par addition de diazoalcanes sur les dérivés de l' $\alpha$ -cyanostilbène, a déjà été étudiée par plusieurs auteurs.<sup>9</sup> Selon leurs résultats, le groupe  $R_2$  (pour  $R_2 = H$ ) se trouve en position cis par rapport au groupe CN et en position trans par rapport au proton  $H_x$ . L'étude radiocristallographique d'un composé similaire a confirmé cette structure.<sup>10</sup>

L'effet des substituants sur les fréquences de résonance des protons cyclopropaniques et méthyliques ( $R_1, R_2$ ) est illustré dans les Figures 2-4. Suivant Corio<sup>11</sup>, nous avons admis l'équation de Taft<sup>12</sup>:

$$\nu(\text{cs}) = k(0.4 \sigma_I + 0.7 \sigma_M)$$

Les  $\sigma$  utilisés sont repris de Jaffé.<sup>13</sup>

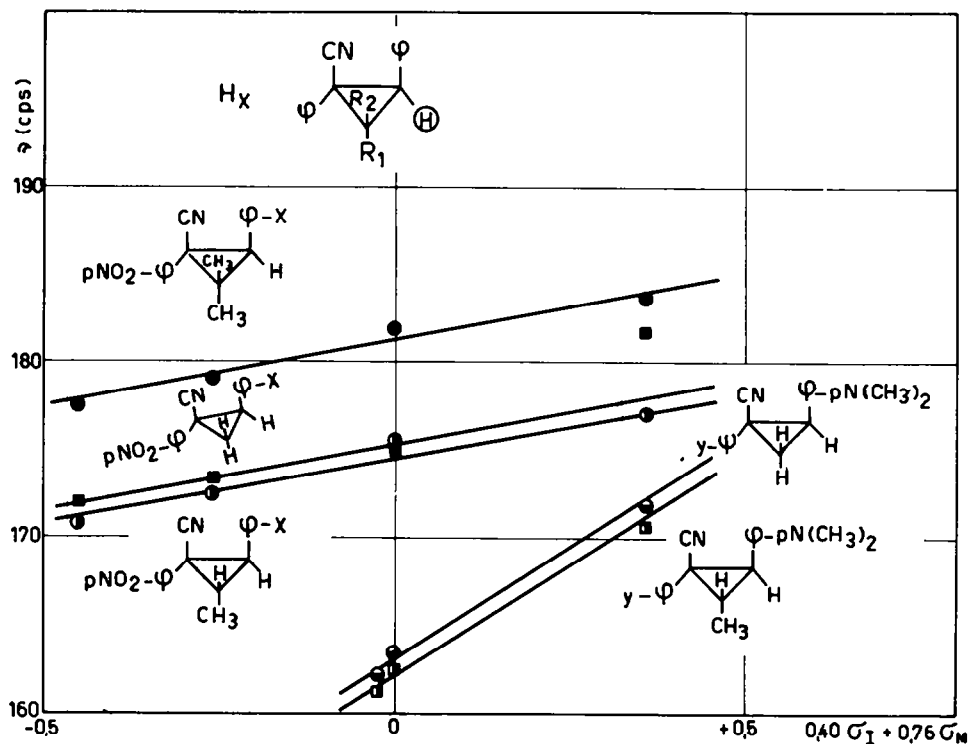


FIG. 2 Corrélation entre  $\nu$  (cps) du proton  $H_x$  et la constante  $\sigma$  de Taft des substituants.

De l'examen de la Fig. 2, on peut déduire ce qui suit :

(a) dans une série donnée, l'influence des substituants sur le déplacement chimique du proton  $H_x$  est indépendante de la nature de  $R_1$  et  $R_2$ .

(b) comme on l'avait déjà constaté en spectroscopie IR, l'influence des substituants est plus importante lorsqu'ils sont fixés sur le noyau phényle porté par le carbone  $\alpha$ .

La Fig. 3 montre que le proton  $H = R_2$  a le même comportement vis-à-vis des substituants que le proton  $H_x$ .

Enfin, comme l'indique la figure 4, seul le méthyle  $R_1$ , situé en position trans vis-à-vis du phényle substitué, ressent l'influence des substituants.

On peut interpréter ces observations en admettant que les substituants modifient les fréquences de résonance du proton  $H_x$  et des protons cyclopropaniques, essentiellement par effet mésomère. On peut justifier ce point de vue en comparant les variations de déplacement chimique du proton  $H_x$  induites par le groupe nitro respectivement dans le para diméthylamino stilbène<sup>14</sup> et dans le para diméthylamino phényl-2 phényl-1 cyano-1 cyclopropane.

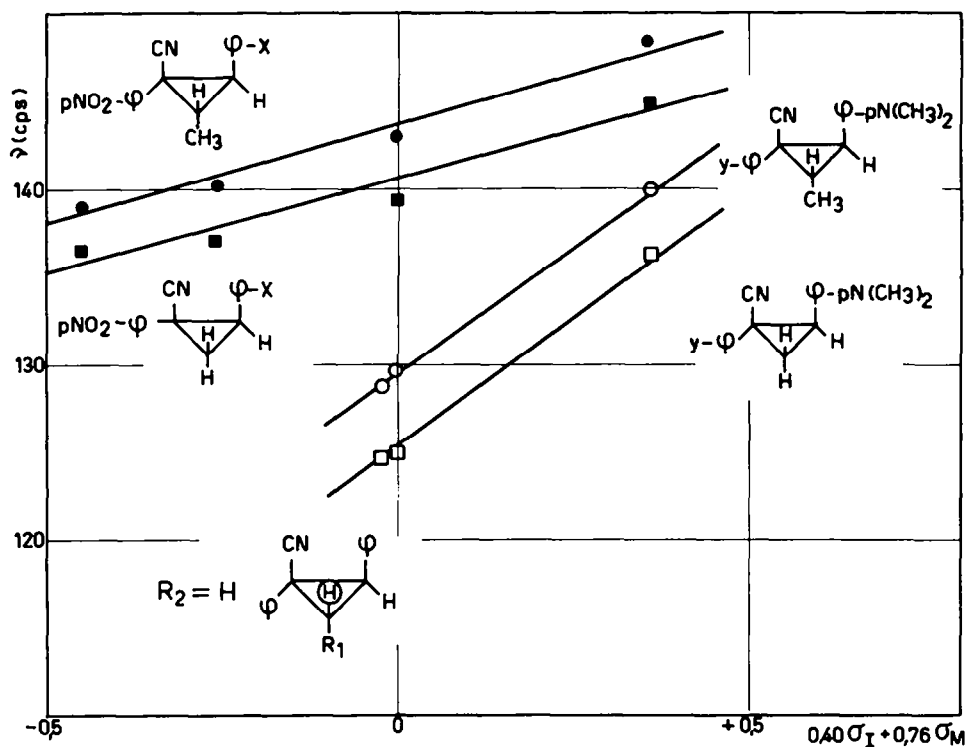


FIG. 3 Corrélation entre  $\nu$  (cps) du proton  $R_2$  et la constante  $\sigma$  de Taft des substituants.

Par contre, les substituants exerceraient un effet mésomère négligeable sur la distribution électronique des méthyles  $R_1$  et  $R_2$  et la différence de comportement présentée par ces deux groupements proviendrait de l'influence différente de l'anisotropie des phényles sur ceux-ci.

L'influence des substituants se manifesterait alors non par un effet classique de conjugaison, mais par une modification de l'anisotropie du noyau phényle.

L'effet mésomère plus important exercé par les substituants du phényle porté par le carbone  $\alpha$  trouve sa justification dans la géométrie des diphenyl-1,2 cyano-1 cyclopropanes. On observe en effet que le phényle fixé sur le carbone  $\alpha$  "bissecte" mieux que l'autre le noyau cyclopropanique et peut donc, selon le modèle de Coulson et Moffitt<sup>15</sup>, entrer plus facilement en conjugaison avec ce dernier.

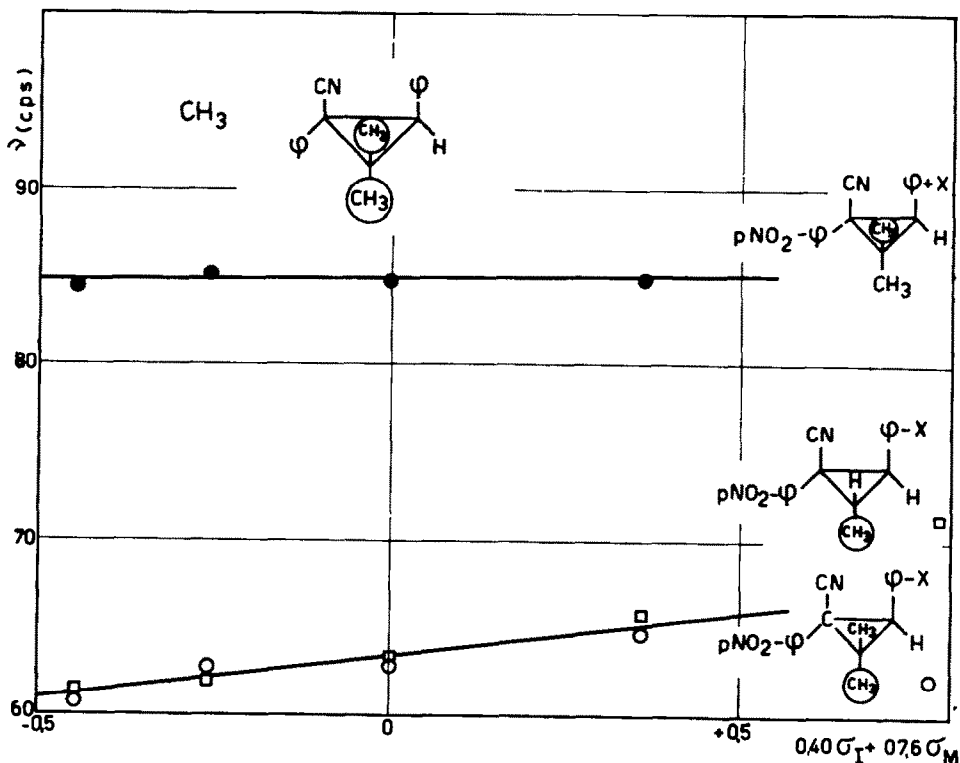
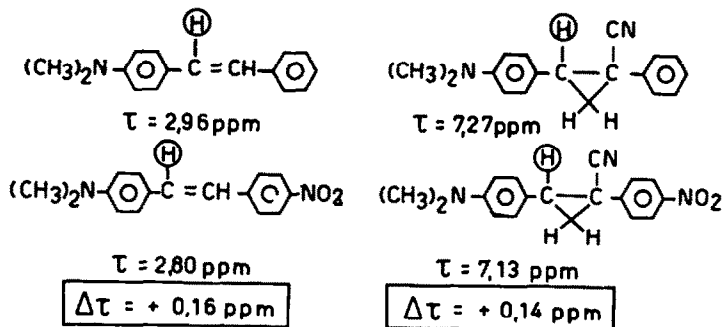


FIG. 4 Corrélation entre  $\nu$  (cps) des méthyles ( $R_1, R_2$ ) et la constante  $\sigma$  de Taft des substituents.



### C. Spectroscopie UV

L'interprétation des spectres UV des diphenyl-1,2 cyano-1 cyclopropanes est assez difficile car on ne dispose pas des composés saturés correspondants pour mettre en évidence des modifications de fréquence ou d'intensité de bandes d'absorption, exclusivement dues à des effets de conjugaison. Notons cependant que la première bande d'absorption du para nitro phenyl-1, ortho méthoxy phenyl-2 cyano-1 cyclopropane est bathochrome par rapport à celle du cyano-1, para nitro phenyl-1, hydroxy-2, ortho méthoxy phenyl-2 éthane. Cependant, la présence d'un groupe hydroxyle et d'un pont hydrogène intramoléculaire, dans le dérivé de l'éthane, rend cette comparaison peu significative.

Signalons aussi que les résultats de spectroscopie UV sont compatibles avec ceux des spectroscopies IR et de résonance magnétique nucléaire. On observe en effet que

les substituants du noyau phényle fixé sur le carbone 4 exercent, dans certains cas, un effet de conjugaison classique sur la première bande d'absorption de ces systèmes. Comme le montrent les résultats suivants qui font apparaître le caractère donneur du cyclopropane.

$$R_1 = \text{CH}_3; R_2 = \text{H}; X = p \text{ N}(\text{CH}_3)_2; Y = p \text{ Cl}: \lambda_{\text{max}} = 265 \text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} = 19\cdot829$$

$$R_1 = \text{CH}_3; R_2 = \text{H}; X = p \text{ N}(\text{CH}_3)_2; Y = \text{H}: \lambda_{\text{max}} = 266 \text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} = 21\cdot350$$

$$R_1 = \text{CH}_3; R_2 = \text{H}; X = p \text{ N}(\text{CH}_3)_2; Y = p \text{ NO}_2: \lambda_{\text{max}} = 273 \text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} = 27\cdot190$$

En conclusion, les résultats spectroscopiques obtenus dans ce travail sont en faveur de l'hypothèse de la transmission des effets de conjugaison par le cyclopropane. Néanmoins, le caractère partiel de ces résultats interdit de porter un avis définitif sur cette hypothèse et nécessite des études complémentaires tant théoriques que thermochimiques.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les cyclopropanes étudiés ont été obtenus par addition des diazoalcanes sur les cyanostilbènes correspondants.<sup>16</sup>

##### Reactions d'addition des diazoalcanes

*Addition du diazométhane et du diazoéthane sur les dérivés de l' $\alpha$ -cyanostilbène.*<sup>17</sup> On dissout 1 g du cyanostilbène dans 100 ml de dichlorométhane. On ajoute ensuite la solution de diazoalcane. On laisse réagir le mélange à l'abri de la lumière et à température ordinaire, pendant 10 jours. Après ce délai, on chasse les solvants sous vide. On reprend l'huile obtenue au méthanol. Un précipité apparaît. Le produit final est recristallisé. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 70% en dérivé cyclopropanique.

TABLEAU IV. CARACTERISTIQUES DES CYCLOPROPANES ETUDIÉS

Y	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Fus. °C
<i>p</i> NO <sub>2</sub>	H	H	H	176-177
		CH <sub>3</sub>	H	*98-100
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*118
<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> OCH <sub>3</sub>	H	H	*194-195
		CH <sub>3</sub>	H	*141
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*166
<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> NO <sub>2</sub>	H	H	*156-158
		CH <sub>3</sub>	H	*199-200
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*189.5-190.5
<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>m</i> NO <sub>2</sub>	H	H	*173
		CH <sub>3</sub>	H	*227
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*184
<i>p</i> NO <sub>2</sub>	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	173-174
		CH <sub>3</sub>	H	*178-180
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*172-173
H	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	104-105
		CH <sub>3</sub>	H	*101-102
<i>p</i> Cl	<i>p</i> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	124-125
		CH <sub>3</sub>	H	*132-133



*Addition du diazo-2 propane sur les dérivés de l' $\alpha$ -cyanostilbène*<sup>18</sup>. On dissout 1 g du cyanostilbène dans 100 ml de dichlorométhane. A cette solution on ajoute 150 ml d'une solution de diazo-2 propane. On laisse réagir le mélange durant 6 à 8 heures, à l'abri de la lumière et à température ordinaire. On chasse les solvants par distillation et on reprend l'huile obtenue par du méthanol. Un précipité apparaît. Le produit final est purifié par cristallisations successives jusqu'à point de fusion constant. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 80% en dérivés cyclopropaniques.

*Caractéristiques des produits obtenus*

Le Tableau IV réunit les points de fusion des produits synthétisés. Les composés non décrits par ailleurs sont marqués d'un astérisque et ont donné des analyses en accord avec les formules indiquées à  $\pm 0.5\%$  près.

Les auteurs tiennent à exprimer leurs vifs remerciements au Professeur G. Smets, qui a bien voulu mettre à leur disposition l'appareillage de son laboratoire.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim.* **357** (1967).
- <sup>2</sup> J. M. Andre, M. C. Andre et G. Leroy, texte soumis pour publication dans le bulletin des Sociétés Chimiques Belges.
- <sup>3</sup> G. W. Cannon, A. A. Santilli and P. Shenian, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1660 (1959).
- <sup>4</sup> L. A. Strait, R. Ketcham, D. Jambotkar and V. P. Shah, *Ibid.* **86**, 4628 (1964).
- <sup>5</sup> Mc Daniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958).
- <sup>6</sup> N. H. Cromwell and R. J. Mohrbacher, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6252 (1953).
- <sup>7</sup> E. N. Trachtenberg and G. Odian, *Ibid.* **80**, 4018 (1958).
- <sup>8</sup> M. Charton, *J. Chem. Soc.* 1205 (1964).
- <sup>9</sup> J. Weiler et O. B. Nagy, *Bull. Acad. Sci. Belg.* **54**, 81, (1968).
- <sup>10</sup> J. Meunier-Piret, A. F. Languillier-Pieret et M. Van Meerssche, à paraître dans *Bull. Soc. Chim. Belg.*
- <sup>11</sup> P. L. Corio and P. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3043 (1956).
- <sup>12</sup> R. W. Taft, Jr., *Ibid.* **79**, 1045 (1957).
- <sup>13</sup> H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **53**, 216 (1953).
- <sup>14</sup> H. Güsten and M. Salzwedel, *Tetrahedron* **23**, 173 (1967).
- <sup>15</sup> C. A. Coulson and W. E. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **15**, 151 (1947).
- <sup>16</sup> J. Jaz and J. Weiler, *Tetrahedron Letters* No. 3, 273 (1966).
- <sup>17</sup> B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und A. Schwall, *Aliphatische Diazoverbindungen; Methoden der Organischen Chemie*; Houben-Weyl, X/4, p. 537, G. Thieme Verlag-Stuttgart (1968).
- <sup>18</sup> A. C. Day, P. Raymond, R. M. Southamer and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. C*, 467 (1966).