

## TRANSPOSITION PROPARGYLIQUE—VIII\*

### CONFIGURATION ABSOLUE DES ACIDES (+) ET (-)-HYDROXY-2 METHYL-2 BUTYNE-3 OÏQUES

D. DUGAT, M. VERNY et R. VESSIÈRE

Groupe de recherches sur la réactivité des systèmes insaturés, Laboratoire de Chimie organique IV,  
Faculté des Sciences, 17 ter rue Paul Collomp, 63-Clermont-Ferrand

(Received in France 25 November 1970; Received in the UK for publication 1 December 1970)

**Résumé**— La configuration *R* de l'acide (-)-hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oïque est établie par corrélation avec celle de l'acide *R*-(-)-hydroxy-2 méthyl-2 butanoïque auquel il conduit par hydrogénation catalytique, et par les résultats de sa synthèse asymétrique conformément à la règle de Prelog.

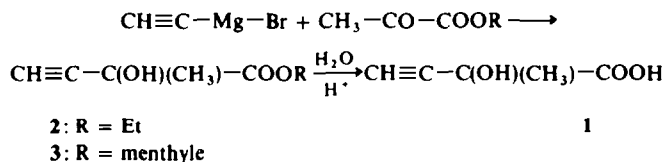
Un nouveau mode de détermination de la pureté optique des alcools asymétriques est proposé: il est basé sur l'analyse du spectre RMN du sulfite correspondant.

**Abstract**— The *R* configuration is assigned to (-)-2-hydroxy 2-methylbut-3-ynoic acid consistently with the results of both its catalytic hydrogenation to *R*-(-)-2-hydroxy 2-methylbutanoic acid and its asymmetric synthesis according to Prelog's rule.

A new method for determination of the optical purity of asymmetric alcohols is given, consisting in the NMR analysis of the corresponding sulphite.

#### INTRODUCTION

L'ACIDE hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oïque (**1**), dont l'ester éthylique **2** s'obtient assez facilement par condensation du monomagnésien de l'acétylène sur le pyruvate d'éthyle,<sup>1</sup> existe sous deux formes énantiomères. La synthèse asymétrique de l'acide **1**, par l'intermédiaire de son ester menthylique **3**, a été réalisée par Iwai et Yura.<sup>2</sup>



Le résultat de cette synthèse asymétrique est mentionné par Iwai et Yura comme étant contraire aux prévisions de la règle de Prelog.<sup>3</sup> En vue d'apporter quelque éclaircissement à ce problème, lié à celui de la détermination de la configuration absolue des énantiomères **1**, nous avons été amenés à reproduire certaines des expériences des chercheurs japonais. Les résultats auxquels nous sommes parvenus sont en contradiction avec ceux de Iwai et Yura, et donc en accord avec la règle de Prelog.

\* Partie VII: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1729 (1969). Ce mémoire recouvre une partie de la Thèse de 3ème Cycle de Mlle D. Dugat, soutenue le 13 juillet 1970 à Clermont-Ferrand.

Les réactions de l'ester **2** racémique avec le chlorure de thionyle et le pentachlorure de phosphore ont été décrites précédemment.<sup>1</sup> Nous avons envisagé de les répéter au départ d'alcool **2** optiquement actif, afin de vérifier la stéréochimie des mécanismes mis en jeu. Ces résultats feront l'objet de publications ultérieures, dont le présent mémoire constitue le préliminaire.

(A) *Dédoublément de l'acide 1 racémique*

(a) *Séparation des acides droit et gauche.* La synthèse asymétrique de l'acide **1** conduisant seulement à des échantillons de bas pouvoir rotatoire, nous avons envisagé de réaliser le dédoublément de l'acide racémique, par cristallisation fractionnée des deux sels diastéréoisomères nés de sa combinaison avec un alcaloïde convenablement choisi.

Nous avons successivement utilisé, avec le méthanol comme solvant, chacun des six alcaloïdes suivants: strychnine, brucine, cinchonine, cinchonidine, quinine et quinidine.

Seules la quinine et la brucine donnent naissance à des sels cristallisés. Dans les deux cas, l'un des diastéréoisomères précipite au sein de la liqueur-mère par simple refroidissement et conduit, par hydrolyse, à l'acide lévogyre, cependant que le second sel, demeuré en solution, peut être recueilli après évaporation du solvant et hydrolysé en acide dextrogyre.

La pureté optique des échantillons ainsi séparés est sensiblement la même dans l'un et l'autre cas. Dans la suite des opérations nous avons constamment utilisé la quinine.

Le dédoublément des acides bruts ( $\{\alpha_D^{24}\} = \pm 33^\circ$ )\* peut être parfait par une série de recristallisations dans le benzène. Ces opérations permettent de séparer des échantillons de pouvoir rotatoire élevé ( $\{\alpha_D^{24}\} = \pm 41-43^\circ$ ) de fractions de pouvoir rotatoire faible mais non nul ( $\{\alpha_D^{24}\} = \pm 7-9^\circ$ ), non résolubles par recristallisation.

Il est logique de penser que ces dernières fractions correspondent à un eutectique, dont l'existence se trouve effectivement confirmée par le tracé de la courbe donnant les températures de fusion finissant de différents mélanges de l'acide racémique avec un échantillon de pouvoir rotatoire  $\{\alpha_D^{20}\} = +42.7^\circ$  (Fig 1).

En assimilant à 100% la pureté optique de ce dernier (nous montrons plus loin que cette approximation peut être admise comme légitime), celle de l'eutectique serait voisine de 17%, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire spécifique de  $7.5^\circ$  environ. La présence de cet eutectique engage à considérer le dérivé racémique comme un véritable composé,<sup>4</sup> et non comme un simple mélange des deux énantiomères.

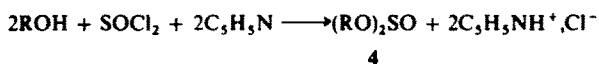
Dans ce qui suit, nous désignerons par  $(\pm)\mathbf{1}$  et  $(\pm)\mathbf{2}$  l'acide racémique et son ester éthylique, et par  $(+)\mathbf{1}$  et  $(-)\mathbf{1}$  les échantillons d'acides droit et gauche purifiés par recristallisation, de pouvoirs rotatoires respectifs  $\{\alpha_D^{20}\} = +42.7^\circ$  et  $\{\alpha_D^{24}\} = -41.0^\circ$ . A partir des acides  $(+)\mathbf{1}$  et  $(-)\mathbf{1}$  ont été préparés les esters éthyliques correspondants:

$$(+)\mathbf{2} \quad \{\alpha_D^{20}\} = +32.5^\circ \text{ (sans solvant)}$$

$$(-)\mathbf{2} \quad \{\alpha_D^{20}\} = -31.5^\circ \text{ (sans solvant)}$$

\* Les pouvoirs rotatoires spécifiques ont été mesurés dans l'acétone à la concentration de 0-100 g/cm<sup>3</sup>, sauf indication contraire.

(b) *Critère de pureté optique.* A partir des esters-alcools ( $\pm$ )**2** et (+)**2** ont été préparés les sulfites correspondants,<sup>1</sup> notés respectivement **4a** et **4b** :



L'analyse du spectre de RMN du composé **4b** a été envisagée comme un moyen de contrôler la pureté optique de l'alcool (+)**2** dont il dérive.

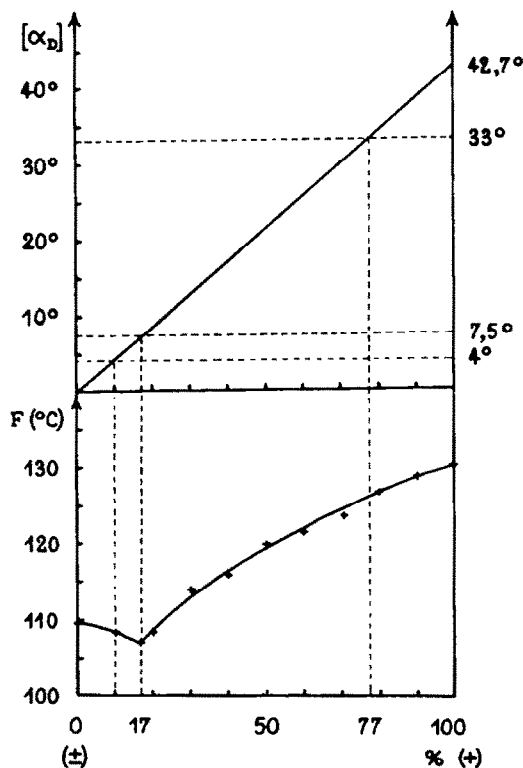


FIG 1. Températures de fusion finissante et pouvoirs rotatoires spécifiques des mélanges d'acides ( $\pm$ )**I** et (+)**I**.

La présence dans la molécule de sulfite de deux carbones asymétriques permet d'envisager *a priori* l'existence de deux diastéréoisomères, respectivement *méso* et ( $\pm$ ). Or l'atome de soufre, de par sa structure pyramidale, constitue un troisième centre d'asymétrie.<sup>5</sup> En conséquence la théorie prévoit, pour le sulfite **4a** dérivé de l'alcool racémique, l'existence : —de deux dérivés *méso*, résultant chacun de l'assemblage de deux chaînes organiques de pouvoirs rotatoires opposés, et distincts par la configuration au niveau de l'atome de soufre ; —d'un seul dérivé ( $\pm$ ), né du couplage de deux chaînes de même configuration, non-équivalentes en RMN du fait de l'absence d'un plan de symétrie.

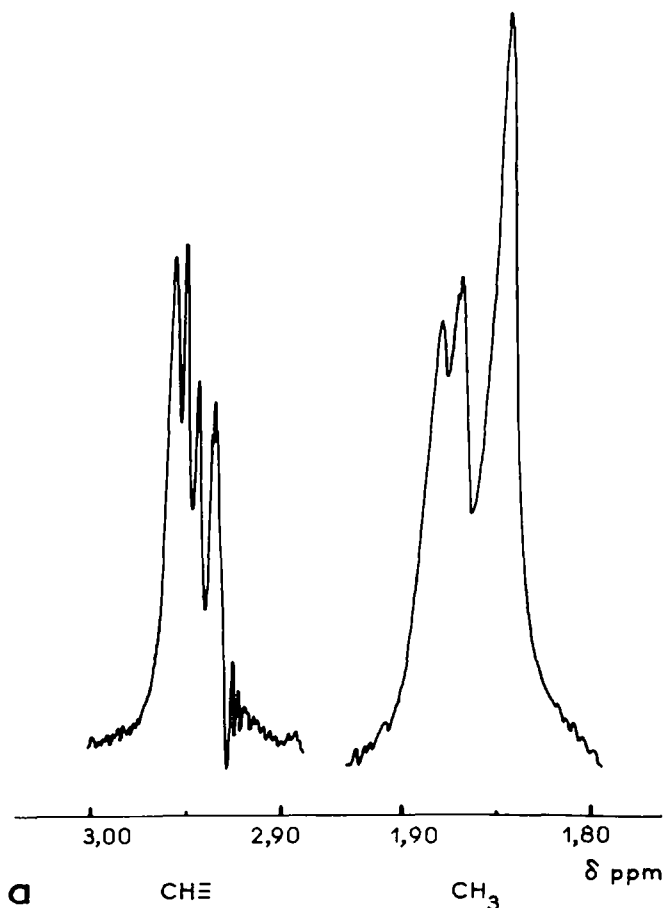
La distribution statistique de ces différents isomères est de 25% pour chacun des deux premiers et de 50% pour le troisième. En fonction d'une telle répartition, le

spectre de RMN du sulfite **4a** doit comporter pour chaque signal quatre composantes de même intensité : une pour chaque isomère *méso*, deux pour l'isomère ( $\pm$ ).

En fait la combinaison des deux molécules chirales ROH et ROSOCl peut évoluer de façon dissymétrique, et conduire à un mélange d'isomères (RO)<sub>2</sub>SO dont la composition s'écarte plus ou moins de la répartition statistique. Toutefois il est peu probable, dans le cas présent, que l'importance des facteurs stériques soit telle que la réaction manifeste une orientation préférentielle très accusée.

Si le sulfite est préparé à partir d'alcool optiquement pur à 100%, seul se formera l'un des énantiomères du dérivé ( $\pm$ ), et seules demeureront, dans chaque signal de RMN, les deux composantes correspondant à cet isomère. Dans le cas le plus général, la pureté optique de l'alcool de départ pourra toujours, en principe, être calculée en fonction de l'intensité relative des raies attribuables à l'isomère ( $\pm$ ).

Le spectre de RMN du sulfite **4a** n'est qu'assez imparfaitement résolu à la fréquence usuelle de 60 MHz. Enregistré à 100 MHz (Fig 2, spectre **a**), il peut être considéré



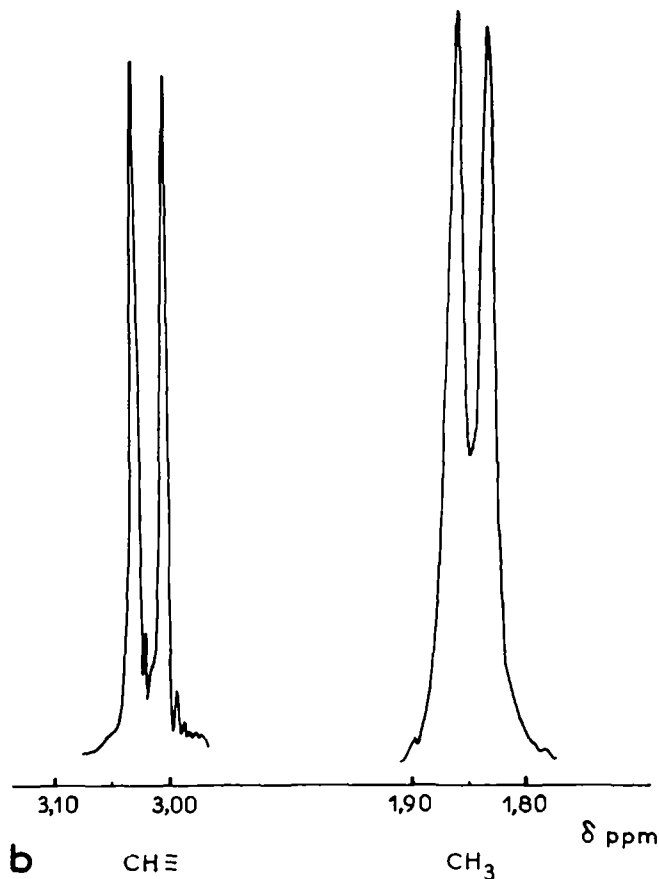


FIG 2. Spectres RMN des sulfites **4a** et **4b** (solvant:  $\text{CCl}_4$ )

comme conforme aux prévisions théoriques, compte tenu du fait que deux des quatre composantes du signal  $\text{CH}_3$  demeurent confondues en une seule d'intensité double. En revanche, le spectre du sulfite **4b** est parfaitement lisible à 60 MHz (spectre **b**): chaque signal ne comporte que deux raies fines d'égale intensité.

La comparaison de ces deux spectres permet d'attribuer, pour le groupe méthyle, les deux premières composantes du spectre **a** respectivement à l'un des isomères *méso* et au composé ( $\pm$ ), le troisième pic d'intensité double résultant de la superposition du second signal de l'isomère ( $\pm$ ) et de celui du second dérivé *méso*. Pour le proton acétylénique, les deux raies de l'isomère ( $\pm$ ), telles qu'elles apparaissent dans le spectre **b**, correspondent dans le spectre **a** aux deux composantes externes.

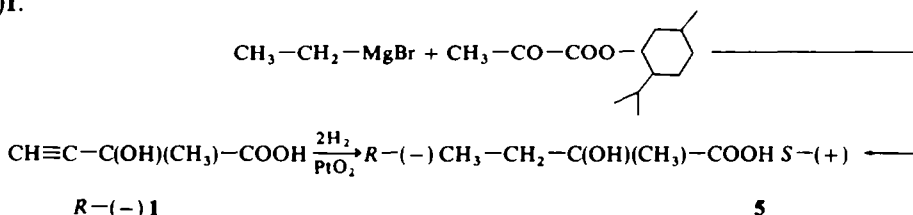
De l'absence dans le spectre **b** des raies correspondant aux isomères *méso*, on peut conclure que l'échantillon d'ester (+)**2**, et par conséquent l'acide (+)**1** dont il dérive, sont très proches de la pureté optique maximale.

#### (B) Configuration absolue des acides (+)**1** et (-)**1**

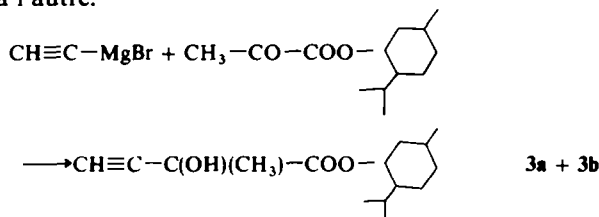
(a) Hydrogénation de l'acide (-)-hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oïque. La configuration absolue de l'acide **1** peut être établie par corrélation avec celle de l'acide

hydroxy-2 méthyl-2 butanoïque (**5**); celui-ci a été obtenu par synthèse asymétrique sous une forme dextrogyre,<sup>6a</sup> alors que la règle de Prelog<sup>3</sup> prévoit dans ce cas la formation préférentielle de l'énantiomère de configuration *S*. Plus récemment, Christensen et Kjaer<sup>6b</sup> ont confirmé par voie chimique l'attribution de la configuration *R* à l'énantiomère (-)**5**.

L'hydrogénation de l'acide (-)**1**, effectuée en milieu éthanolique et en présence d'oxyde de platine, conduit à la formation d'acide **5** lévogyre ( $\{\alpha_D^{20}\} = -5.22^\circ$ ,  $c = 0.206$ , acétone). Puisque la saturation de la triple liaison ne modifie pas la configuration du centre d'asymétrie, on peut conclure que celle-ci est *R* pour l'acide (-)**1**.



(b) *Synthèse asymétrique de l'acide 1*. La condensation du bromure d'éthynyl-magnésium sur le pyruvate de menthyle conduit aux deux diastéréoisomères **3a** et **3b** de l'hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oate de menthyle. Par suite de la différence entre les enthalpies libres des états de transition, l'un de ces diastéréoisomères se forme préférentiellement à l'autre.



L'orientation d'une telle synthèse asymétrique peut être prévue grâce à la règle de Prelog,<sup>3</sup> dont nous donnons le mode d'application traditionnel:

La molécule étant représentée, par convention, sous sa conformation la moins encombrée, c'est à dire de façon telle que les deux groupes carbonyles se trouvent en position antiparallèle et que le substituant le plus volumineux ( $-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{ iPr}$ ) du

carbone asymétrique se place en opposition du groupe C=O voisin (Fig 3), l'attaque du réactif magnésien doit s'effectuer préférentiellement du côté du plus petit (H) des deux autres substituants.

Ainsi l'ester formé en prédominance sera-t-il, comme le montre la Fig 3, celui qui correspond à l'acide de configuration *S*. Or le produit de la condensation du bromure d'éthynyl-magnésium sur le pyruvate de menthyle conduit, après saponification, à un échantillon d'acide **1** dextrogyre ( $\{\alpha_D^{20}\} = +0.7^\circ$ , après trois recristallisations).

Ce résultat confirme donc la correspondance établie précédemment, mais il entre en contradiction avec celui de Iwai et Yura.<sup>2</sup> En effet, si ces derniers ont bien obtenu l'acide saturé **5** dextrogyre ( $\{\alpha_D\} = +0.6^\circ$ ; EtOH) par condensation de l'éthynyl-lithium sur le pyruvate de menthyle, suivie de l'hydrogénation du produit de la

réaction, l'utilisation du bromure d'éthynyl-magnésium les a conduits à l'obtention d'acide **1** lévogyre ( $\{\alpha_D\} = -6.47^\circ$ ).

Il se pourrait que ce dernier résultat, signalé comme constituant une exception à la règle de Prelog, soit attribuable à une saponification incomplète du mélange des esters menthyles **3a** et **3b**. A l'appui de cette interprétation, nous avons effectivement observé que l'hydrolyse acide de ce mélange, qui s'effectue avec un rendement très bas (3%), conduit à l'acide **1** lévogyre ( $\{\alpha_D^{23}\} = -1.9^\circ$ ;  $c = 0.052$ , acétone).

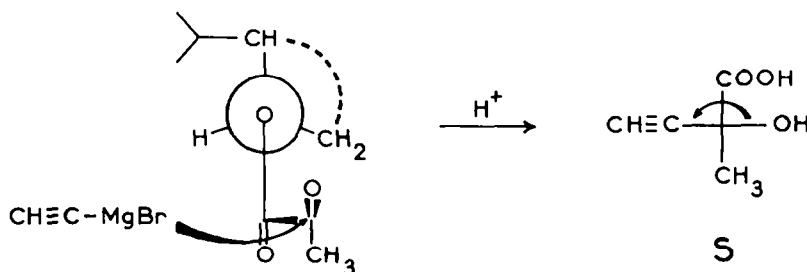


FIG. 3. Synthèse asymétrique de l'acide **1** selon la règle de Prelog.

L'analyse par RMN du mélange brut des esters menthyles **3a** et **3b** indique une prédominance d'environ 10% de l'un des diastéréoisomères. Cette évaluation est déduite de l'intensité relative des deux composantes du signal CH≡, dont l'écart est de 0.7 Hz, alors que le signal CH<sub>3</sub> demeure non résolu. A l'acide brut optiquement pur à 10% correspondrait, d'après la courbe de la Fig 1, un pouvoir rotatoire de 4°. Cette valeur diminue au fur et à mesure des recristallisations, au cours desquelles le solide recueilli se rapproche de la composition du racémique.

(c) *Structure chélatée de l'hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oate d'éthyle*. Le pouvoir rotatoire d'un échantillon d'ester ( $-\alpha$ ), pris dans différents solvants (Tableau 1).

TABLEAU I

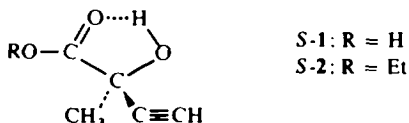
Solvant	$\{\alpha_D^{20}\}$	Concentration g/cm <sup>3</sup>
CCl <sub>4</sub>	-45.4	0.094
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-42.8	0.112
néant	-31.5	
MeOH	-25.6	0.094
CH <sub>3</sub> COOEt	-21.2	0.103
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-17.0	0.111

accuse un accroissement notable en valeur absolue à mesure que diminue la polarité du milieu environnant, ce qui traduit une modification dans la structure de ce composé.

L'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'oxhydrile et le carbonyle peut être mise en évidence par spectrographie IR, dans le cas de l'ester en solution dans le tétrachlorure de carbone : il lui correspond une forte bande d'absorption à 3530 cm<sup>-1</sup>, accompagnée d'une vibration de faible intensité à 3590 cm<sup>-1</sup>, due à

la structure O—H libre. Ces deux raies sont masquées, dans le spectre du produit non dilué, par une large bande, dont le maximum d'intensité se situe à  $3475\text{ cm}^{-1}$ , attribuable aux associations intermoléculaires.

L'existence d'une conformation chélatée semblable à la précédente peut être admise dans le cas de l'acide **1**, bien qu'elle n'ait pu être mise en évidence en raison de la faible solubilité de ce composé dans les solvants non polaires.



Puisque la prédominance de la conformation chélatée entraîne la rotation moléculaire vers ses valeurs maximales (dans  $\text{CCl}_4$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), on peut en conclure que cette structure détermine, pour chaque énantiomère, le signe du pouvoir rotatoire. Nous avons vérifié que l'application de la règle de Brewster<sup>7</sup> à l'acide **1** et à l'ester **2** représentés sous leur forme chélatée, assimilée à un cycle plan pentagonal, permet de prévoir pour ces composés un pouvoir rotatoire positif dans la configuration *S*, en accord avec les résultats expérimentaux qui précèdent.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin-Elmer 141, permettant une lecture au  $1/1000^\circ$  de degré, équipé d'un tube de 1 dm.

Un appareil Tottoli a été utilisé pour la détermination des points de fusion, qui ne sont pas corrigés.

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil Leitz à double faisceau. Les spectres de RMN ont été enregistrés, avec le tétraméthylsilane comme référence interne, sur un appareil Varian A60, et dans le cas du sulfite **4a**, sur un appareil Varian HA100.

( $\pm$ )-Hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oate d'éthyle **2**. La condensation du bromure d'éthynyl-magnésium sur le pyruvate d'éthyle est effectuée selon le mode opératoire précédemment décrit.<sup>1</sup>

#### Synthèse asymétrique de l'acide hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oïque **1**

(1) Hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oates de menthyle **3**. Le pyruvate de menthyle<sup>8</sup> (87 g; 0.385 mole) est soumis à l'action du bromure d'éthynyl-magnésium dans les mêmes conditions que son homologue éthylique.<sup>1</sup> On obtient ainsi 99 g d'un mélange brut dont le point d'ébullition élevé ne permet pas d'effectuer dans de bonnes conditions la séparation des esters **3** par distillation. C'est directement sur ce produit brut qu'ont été effectuées les réactions d'hydrolyse décrites ci-après. Spectre de RMN (solvant:  $\text{CCl}_4$ ): 2.42 ppm ( $\text{CH}\equiv$ ); 1.60 ppm ( $\text{CH}_3$ ).

(2) Hydrolyse des esters menthiliques **3**. Deux hydrolyses basiques à la température ordinaire ont été successivement réalisées sur 50 g d'ester **3** brut, l'une par la soude aqueuse à 10% pendant 45 heures, l'autre par la potasse méthanolique (25 g KOH + 460 ml MeOH + 90 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) pendant 5 heures. Dans ce dernier cas, nous avons repris les conditions opératoires utilisées par Iwai et Yura.<sup>2</sup> En fin de réaction, un lavage à l'éther permet d'éliminer le menthol et les impuretés. Après acidification de la phase aqueuse, extraction à l'éther, séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évaporation du solvant, on recueille un produit plus ou moins huileux duquel trois recristallisations successives dans le benzène permettent d'isoler l'acide **1** ( $F = 106-107^\circ$ ). 1ère méthode: Rdt 5.5 g (25%),  $\{\alpha_D^{20}\} = +0.7^\circ$ ; 2ème méthode: Rdt 3.3 g (15%),  $\{\alpha_D^{20}\} = +0.3^\circ$ .

#### Dédoublément de l'acide ( $\pm$ )**1**

(1) Acide ( $\pm$ )-hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oïque. 20 g d'ester ( $\pm$ )**2** sont hydrolysés à chaud par 150 ml de HCl à 16%, sous agitation pendant 7 heures. Après extraction à l'éther dans un perforateur, la phase organique est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'évaporation du solvant permet d'isoler l'acide ( $\pm$ )**1** avec un rendement de 70 à 80%. Une recristallisation dans le benzène conduit à l'obtention de cristaux blancs très fins ( $F = 107-109^\circ$ ). Spectre de RMN (solvant: acétone  $\text{D}_6$ ): 3.00 ppm ( $\text{CH}\equiv$ ); 1.67 ppm ( $\text{CH}_3$ ).



(2) *Acides (+) et (-)-hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oïques*. Dans un ballon de 1 litre surmonté d'un réfrigérant, on place 22.8 g (0.200 mole) d'acide ( $\pm$ )I, 66 g (0.204 mole) de quinine et 500 ml de méthanol anhydre. On chauffe à reflux pendant 2 heures et laisse reposer un jour entier. La solution dépose alors une certaine quantité de sel solide I, que l'on filtre et lave à l'alcool méthylique. On en obtient ainsi 38 g (43%),  $F = 192^\circ$ . Après évaporation à mi-volume de la liqueur mère et repos de 24 heures, une nouvelle fraction de sel précipite. On filtre et recueille 7 g de sel II (8%),  $F = 190^\circ$ . Le reste du solvant est alors évaporé complètement et le résidu constitue une dernière fraction de sel III: 38.5 g (44%),  $F = 187^\circ$ . Les acides sont libérés en agitant les sels de quinine en suspension dans l'éther avec HCl à 25% pendant 7 heures. Après extraction au perforateur, séchage des extraits et évaporation du solvant, on obtient trois fractions d'acide cristallisé: Acide I: 8.6 g (88%),  $\{\alpha_D^{24}\} = -33^\circ$ ; Acide II: 1.5 g (80%),  $\{\alpha_D^{24}\} = -23^\circ$ ; Acide III: 8.3 g (84%),  $\{\alpha_D^{24}\} = +32^\circ$ .

A la suite de cinq opérations analogues à la précédente, les trois fractions d'acide sont soumises à une série de recrystallisations dans le benzène. On obtient finalement trois échantillons de chacun des acides droit et gauche (Tableau 2).

TABLEAU 2

$\{\alpha_D^{24}\}$	Masse (g)	Rdt global (%)
$-41^\circ$	23.8	21
$-19^\circ$	1.6	1.5
$-9^\circ$	9.7	8.5
$+43^\circ$	21.5	19
$+24^\circ$	0.8	0.7
$+9^\circ$	8.2	7

(3) *(+) et (-)-Hydroxy-2-méthyl-2 butyne-3 oates d'éthyle*. L'estérification des différentes fractions précédemment élaborées est effectuée par action d'un excès d'éthanol anhydre saturé de gaz chlorhydrique, à froid pendant 48 heures. Après avoir chassé l'éthanol, on procède à une rectification des esters 2 ( $E_{11} = 67^\circ$ , Rdt 80%).

#### Hydrogénation de l'acide (-)-hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oïque

La préparation de l'oxyde de platine à partir de l'acide chloroplatinique est réalisée selon la méthode de Vavon.<sup>9</sup> L'hydrogénation de l'acide (-)I s'effectue à froid et à la pression ordinaire. On place dans un ballon 4.3 g (0.037 mole) d'acide (-)I, 0.43 g d'oxyde de platine et 90 ml d'éthanol. Le contenu du ballon, purgé trois fois à l'azote puis deux fois à l'hydrogène avant le début de la réaction, est placé sous atmosphère d'hydrogène par l'intermédiaire d'un gazomètre. On agit énergiquement à l'aide d'une machine à secousses. Le volume théorique d'hydrogène est absorbé en 30 minutes, au bout desquelles la réaction peut être considérée comme terminée. Après filtration et évaporation de l'éthanol sous vide, on obtient 3.9 g (87%) d'un solide blanc pâteux, qui recrystallise dans le benzène sous forme d'aiguilles.  $F = 71-72^\circ$ ,  $\{\alpha_D^{20}\} = -5.22^\circ$ . Spectre de RMN (solvant:  $CCl_4$ ): 0.91 ppm ( $CH_3$ , triplet); 1.70 et 1.72 ppm ( $CH_2$ , multiplet); 1.40 ppm ( $CH_3$ , singulet).  $J_{\beta, \delta} = 2.5$  Hz;  $J_{\gamma, \beta_1} = J_{\gamma, \beta_2} = 6.6$  Hz.

#### BIBLIOGRAPHIE

- M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2578 (1968)
- I. Iwai et Y. Yura, *Yakugaku Zasshi* **80**, 1193, 1199 (1960); *Chem. Abstr.* 3647 (1961)
- V. Prelog, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 957 (1956)
- E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*. McGraw-Hill, New York (1962)
- R. E. Lack et L. Tarasoff, *Chem. Comm.* 609 (1968); M. K. Hargreaves, P. G. Modi et J. G. Pritchard, *Ibid.* 1306 (1968)
- <sup>a</sup> V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **308** (1953);
- <sup>b</sup> B. W. Christensen et A. Kjaer, *Acta Chem. Scand.* **16**, 2466 (1962)
- J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5493 (1959)
- K. Matsumoto et K. Harada, *J. Org. Chem.* **31**, 1956 (1966)
- G. Vavon, R. Dulou et N. Lozac'h, *Manipulations de Chimie organique* p. 124. Masson (1946)