

REACTION D'AMINOMERCURATION—VIII STEREOCHIMIE

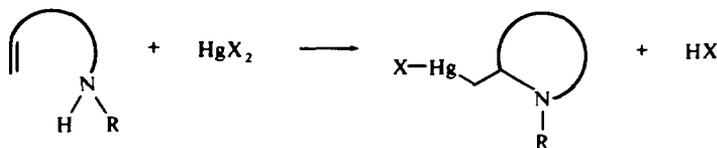
J. ROUSSEL*, J. J. PERIE, J. P. LAVAL et A. LATTES†

Laboratoire des Composés azotés polyfonctionnels—ERA n° 246, Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne—31-TOULOUSE

(Received in France 23 July 1971; Received in the UK 2 September 1971)

Résumé—L'aminomercuration intramoléculaire d'amines éthyléniques de configuration unique, permet d'établir le mode d'addition des atomes d'azote et de mercure par rapport au plan du système éthylénique. Même si une complexation du mercure par l'azote doit être envisagée dans l'état de transition de l'aminomercuration, celle-ci procède par addition *trans*. Dans les modèles étudiés, l'intérêt de ce résultat est double. Du point de vue du mécanisme, il implique pour cette réaction un état de transition du type ponté. D'un point de vue pratique, l'aminomercuration constitue une méthode stéréospécifique d'amination de systèmes éthyléniques. Ce résultat est établi à partir de l'étude en résonance magnétique nucléaire des aminomercuriques à 5 et 6 chaînons formés par hétérocyclisation des amines éthyléniques employées.

Nous avons donné, dans deux précédents mémoires,^{1,2} les résultats obtenus dans l'hétérocyclisation par les sels mercuriques de substrats éthyléniques diversement substitués.



Nous présentons ici l'étude de la stéréochimie de cette réaction.

ASPECTS THEORIQUES

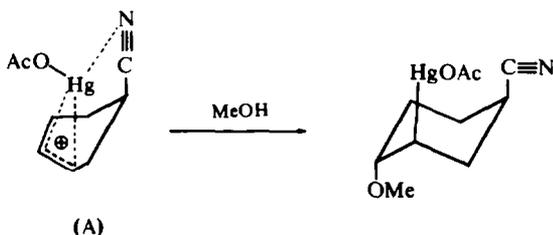
On peut se demander à priori si une telle étude est utile, puisque celle de l'oxymercuration qui lui est voisine a été déterminée par de nombreuses voies; l'attaque de l'oxygène et du mercure se font en *trans* par rapport au plan de la molécule éthylénique dans la plupart des cas, sauf dans les systèmes pontés bicycliques dans lesquels la tension impose une *cis* addition.

Ainsi Wright³ a pu mettre en évidence, par étude structurale aux rayons X, l'oxymercuration *trans* du cyclohexène. Cette même stéréochimie a été confirmée ensuite par spectroscopie de RMN,⁴⁻⁶ IR⁷ et mesure de pouvoir rotatoire.⁸ Sur la réaction inverse de désoxymercuration, la même stéréochimie, déterminée par méthode cinétique, est observée:⁹ la vitesse de désoxymercuration par exemple étant 10⁶ fois plus rapide dans l'iodomercuri-1 méthoxy-2 cyclohexane *trans* par rapport à celle observée dans l'isomère *cis*.

* Laboratoire de Chimie Physique II (Professeur Mathis) Université Paul Sabatier.

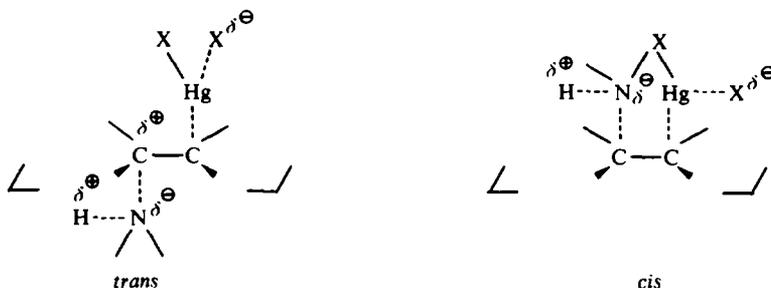
† à qui doivent être adressées les demandes de tirés à part.

Cependant, dans une revue de la stéréochimie de l'oxymercuration, Zefirov¹⁰ a montré qu'il existe de nombreuses exceptions à cette trans addition et a tenté une interprétation en établissant une distinction entre les réactions dans lesquelles le mercure peut être coordonné à un hétéroatome du substrat éthylénique, et celles dans lesquelles il peut être considéré comme libre. Ainsi, la stéréochimie de l'oxymercuration du cyano-4 cyclohexène-1, étudiée par Henbest et Nicholls¹¹ serait déterminée par la coordination entre mercure et groupement cyano conduisant à un état de transition du type A, donnant ensuite un produit d'addition dans lequel les groupes

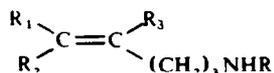


OMe et CN sont trans. Inversement, en l'absence de coordination le produit cis peut être obtenu, comme par exemple avec le carvométhène.¹² De même Manolopoulos¹³ a observé que l'hydroxymercuration du D-glucal est une cis addition, alors que la même réaction faite avec son triacétate, dans lequel une plus grande coordination du mercure est supposée, donne le produit trans.

Ainsi, étant donné la grande tendance du mercure à donner des liaisons de coordination avec l'azote, la réaction d'aminomercuration est susceptible de se comporter différemment de l'oxymercuration ou suivant plusieurs modes stéréochimiques. En effet, l'état de transition de cette réaction d'aminomercuration, qui doit être rapprochée d'une addition électrophile "Ad E₃" au sens de R. Fahey,¹⁴ rend possible une telle coordination:



L'aminomercuration intramoléculaire se faisant aisément, nous avons mis à profit cette réactivité pour déterminer la stéréochimie de la réaction sur des molécules du type

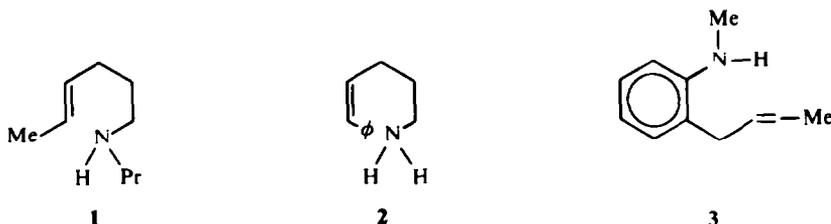


Ainsi, la mercuration par addition cis ou trans doit respectivement conduire aux mercuriques A et B dans le cas d'une cyclisation à 5 chaînons, aux mercuriques A' et B' dans le cas d'une cyclisation à 6 chaînons (Fig. 1).

Remarquons que dans deux isomères d'un même hétérocycle (A et B par exemple) l'enchaînement des substituants d'un des atomes de carbone est différent. En utilisant des substrats dans lesquels $R_1 = H$ et R_2 ou $R_3 = H$, la valeur de la constante de couplage $J(H-H)$ en RMN pourra être reliée à la configuration relative des deux atomes de carbone asymétriques, et donc au mode d'attaque *cis* ou *trans* des groupements azote et mercure par rapport au plan de la double liaison.

Choix des substrats éthyléniques

Les amines éthyléniques utilisées sont celles dont nous avons précédemment étudié l'hétérocyclisation: mercuriques uniques à 5 chaînons dans le cas de 1 et 2,¹ mercuriques à 5 et 6 chaînons dans le cas de 3.²



Nous nous sommes assurés de la configuration unique de ces systèmes éthyléniques et avons déterminé pour deux d'entre eux cette configuration.

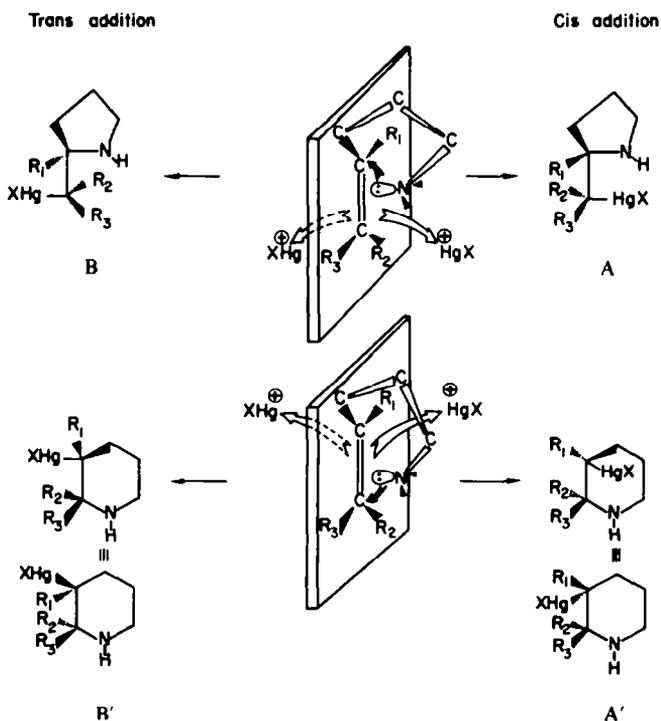


FIG 1. Différentes possibilités de *cis* et *trans* addition.

L' amino-1 phényl-5 pentène-4 (2) a une configuration *cis*, l'ortho (butène-2 yl)-1 N-méthyl aniline-(3) une structure *trans*. D'autre part, bien qu'une structure *trans* soit fortement présumée dans le cas du N-propyl amino-1 hexène-4 (1), celle-ci n'a pu être confirmée de façon formelle; ce produit sera donc seulement utilisé pour étudier la stéréospécificité de la réaction sans précision sur son sens.

Le détail de ces déterminations est reporté à la partie expérimentale.

Etude des organomercuriques obtenus par aminomercuration

Aminomercuration du N-propyl amino-1 hexène-4 (1). L'étude de ce mercurique, décrit précédemment,¹ a montré qu'il avait la structure suivante:



et qu'il était unique (étude du signal Me avec et sans irradiation de Hb); ce résultat permet de mettre en évidence la stéréospécificité de la réaction.

Aminomercuration de l' amino-1 phényl-5 pentène-4 *cis* (2). Le spectre du mercurique obtenu et son interprétation sont donnés sur la Fig. 2.

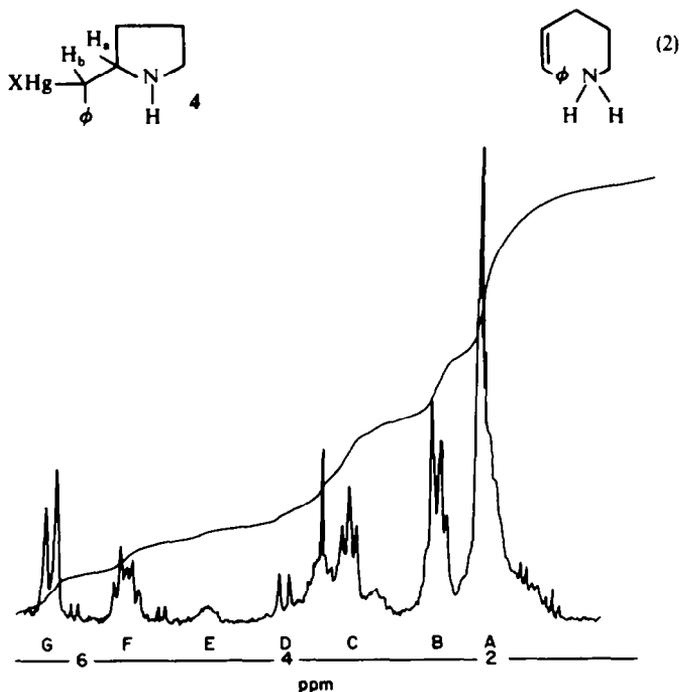
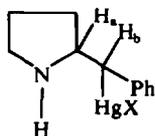


FIG 2. Spectre RMN du mercurique 4 (100 MHz, solvant pyridine, référence TMS).



- A, B, C: signaux des protons CH₂
- D: signal du proton H_b
- E: signal du NH
- F: signal du proton H_a
- G: signaux des protons de l'amine non cyclisée

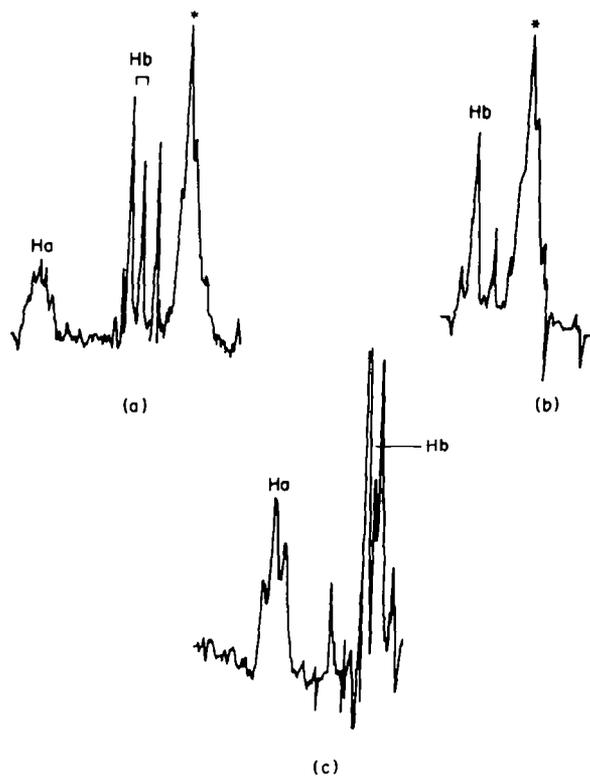


FIG 3. Spectre RMN (100 MHz) du mercurique 4. Signaux H_a et H_b .

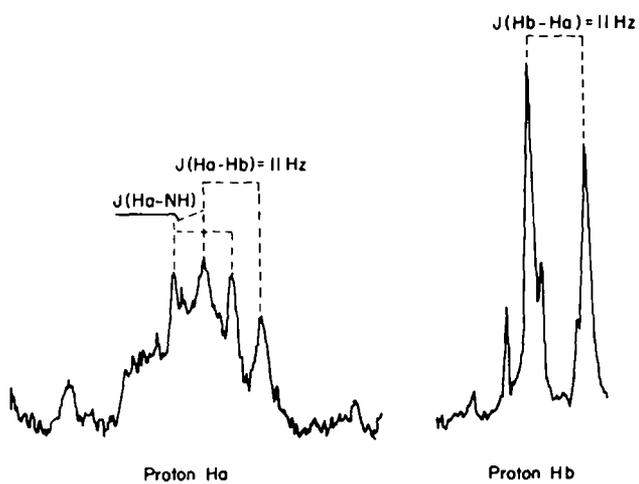


FIG 4. Spectre RMN (100 MHz) du mercurique 4. Détail des protons H_a et H_b .

Sur la Fig. 3 sont représentés les signaux des protons Ha et Hb. Mais avant de déterminer la constante de couplage $J(\text{Ha}-\text{Hb})$ nous avons vérifié que cette attribution est exacte puisque cette valeur doit ensuite être utilisée pour discuter la stéréochimie.

D'une façon générale ces vérifications sont rendues nécessaires par les nombreux signaux parasites apparaissant sur le spectre; le tube échantillon contient en effet: le mercurique, l'amine non cyclisée et dans certains cas le complexe que celle-ci forme avec le sel mercurique.

La Fig. 3 montre que les attributions de Ha et Hb sont correctes: l'irradiation de Ha transforme Hb en un signal unique (Fig. 3a, et b). De même l'irradiation du CH_2 en β de l'azote simplifie le signal à champ faible (Ha) (Fig. 3c).

L'attribution Ha, Hb est donc correcte, et la valeur du couplage (Ha—Hb) peut être déterminée: $J = 11 \text{ Hz}$.

Cette valeur est confirmée par l'étude du signal Ha, réduit par irradiation du CH_2 en β et étalé, à un système à 4 raies, dans lequel on retrouve la valeur $J(\text{Ha}-\text{Hb}) = 11 \text{ Hz}$. Le dédoublement de chaque signal est dû au couplage avec l'atome d'hydrogène porté par l'azote (Fig. 4); ce couplage est d'ailleurs partiellement détruit par deutériation sommaire (D_2O): $J(\text{H}_a-\text{NH}) = 6 \text{ Hz}$.

Remarquons enfin que ces doublets sont uniques ce qui confirme la stéréospécificité observée sur le premier modèle.

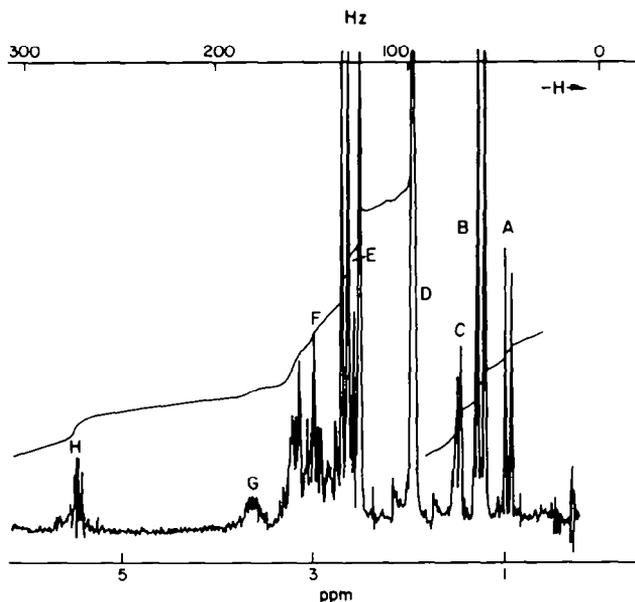


FIG 5. Spectre RMN (100 MHz) des mercuriques 5 et 6 obtenus par cyclisation de 3.

- A: doublet méthyle du mercurique à 6 chaînons: 6
- B: doublet méthyle du mercurique à 5 chaînons: 5
- C: signal méthyle de l'amine éthylénique non cyclisée
- D: signal méthyle du substituant lié au mercure (OAc)

E: zone des signaux $\text{>N}-\text{Me}$

F et G: signaux CH_2 et CH en α de l'azote

H: protons éthyléniques de l'amine non cyclisée.

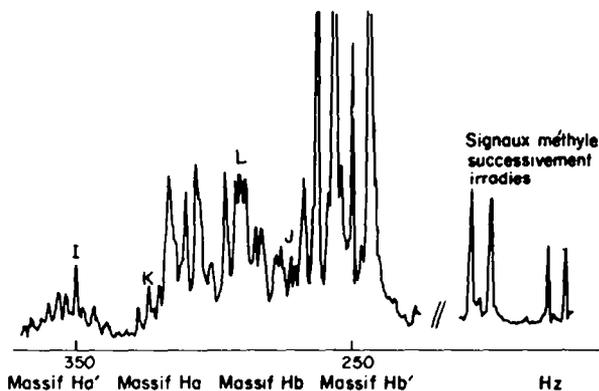
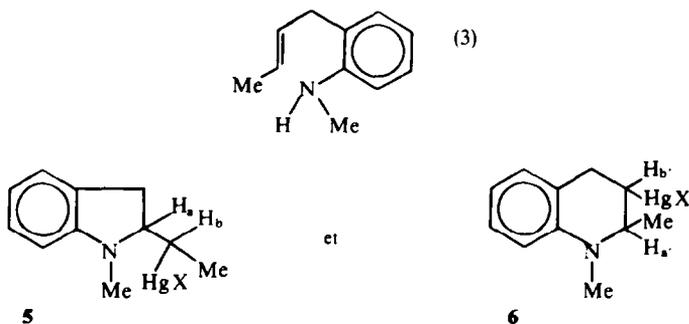


FIG 6. Spectre RMN (100 MHz) des mercuriques 5 et 6. Localisation des protons H_a , H_b , H_a' , H_b' par double irradiation.

Aminomercuration de l'ortho(butène-2 yl)-1 N-méthyl aniline (3). La résolution du spectre est légèrement plus complexe puisque l'hétérocyclisation de cette amine conduit aux deux mercuriques²



L'étude par RMN du système de spins H_a , H_b , H_a' et H_b' doit permettre de distinguer les deux motifs :



Etant donnée la complexité de cette région du spectre située entre 2·7 et 3·8 ppm—zone des protons de type $\geq C-H$ (Fig. 5)— H_a , H_a' , H_b et H_b' sont repérés par double irradiation. Ainsi la comparaison du spectre non irradié (Fig. 6) avec ceux obtenus par double irradiation, permet de repérer la position des quatre protons (Fig. 7).

Sur la Fig. 7 A on voit que l'irradiation du signal méthyle à champ faible—c'est-à-dire le méthyle du mercurique à 5 chaînons simplifie les massifs K et L du spectre 6: il s'agit donc des protons $H_a(K)$ et $H_b(L)$; de même l'irradiation du doublet méthyle à champ fort (Fig. 7 B) du mercurique à six chaînons simplifie les massifs I et J de la

Fig. 6. Ainsi, successivement les déplacements chimiques des différents protons sont repérés (Fig. 8).

L'analyse détaillée des raies de résonance des protons Ha et Ha' permet de déterminer les valeurs des constantes de couplage.

L'ensemble du signal Ha' (2 quartets), en particulier, est entièrement résolu: on peut en tirer la valeur de la constante de couplage (Fig. 8) pour le cycle à 6.

$$J(\text{Ha}'-\text{Hb}') = 3 \text{ Hz}$$

De même que sur le signal Ha peut être déterminée la valeur:

$$J(\text{Ha}-\text{Hb}) = 3 \text{ Hz}$$

dans le cycle à 5.

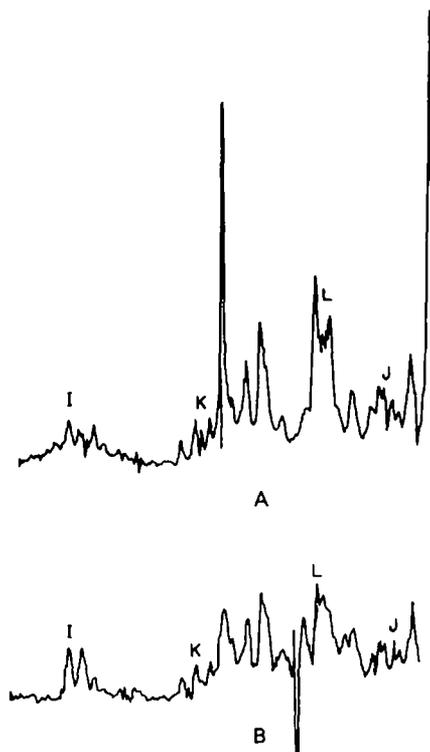


FIG 7. Spectre RMN (100 MHz) des mercuriques 5 et 6.

Figures de double résonance

- A: Simplification des signaux H_a ou H_b par irradiation du méthyle champ faible
 B: Simplification des signaux H_a ou H_b par irradiation du méthyle champ fort.

DISCUSSION ET INTERPRETATION

De l'ensemble de ce travail, nous retiendrons deux types de valeurs pour le système:

$J(\text{Ha}-\text{Hb}) = 11 \text{ Hz}$ pour l'hétérocyclisation réalisée avec l'amine éthylénique *cis*.

$J(\text{Ha}-\text{Hb}) = 3 \text{ Hz}$ dans le cas d'hétérocyclisation à partir de double liaison *trans*.

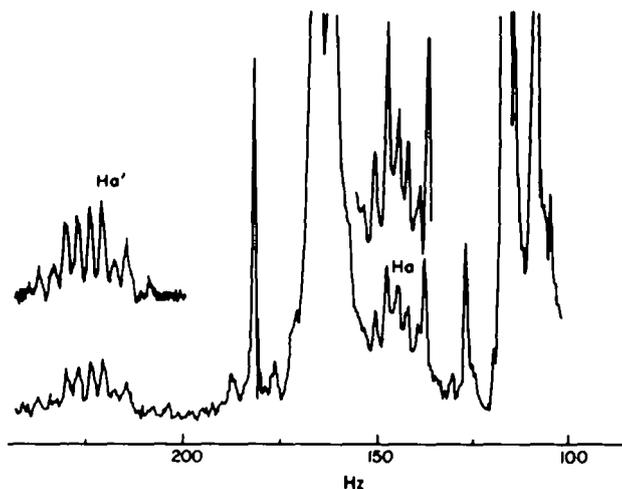


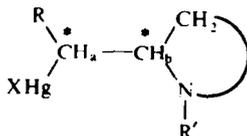
FIG 8. Spectre RMN (100 MHz) des mercuriques 5 et 6.
Détails des protons H_a et H_a' .

De plus, retenons la valeur $J(Ha'—Hb')$ dans le cas du cycle à 6 à partir d'une double liaison *trans*.

$$J(Ha'—Hb') = 3 \text{ Hz}$$

Ces valeurs sont à relier aux configurations relatives des deux atomes de carbone asymétriques créés lors de l'addition: l'amine éthylénique de configuration soit *cis*, soit *trans*, peut subir une attaque *cis* ou *trans*. Dans chacun de ces cas les configurations relatives de deux atomes de carbone asymétriques seront différentes et pourront être déterminées par l'angle $H_a—C_2—C_1—H_b$ accessible par RMN, à condition de fixer dans l'équilibre conformationnel de chaque diastéréoisomère, le ou les conformères prépondérants.

Nous envisagerons successivement chacun des résultats obtenus, en comparant la constante de couplage expérimentale à celle théoriquement prévisible.

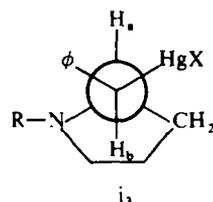
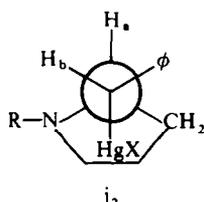
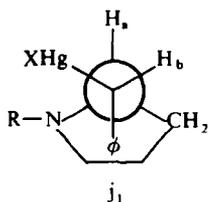
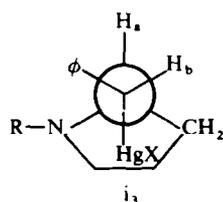
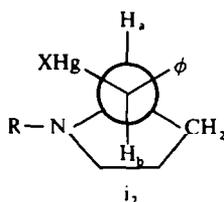
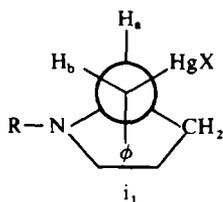


Cas d'une amine éthylénique *cis*

Le produit obtenu par *trans* addition à partir de (1) (où $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = Ph$) pour le cycle à 5 chaînons, sera de configuration *i*. Inversement le produit obtenu à partir du même éthylénique par *cis* addition aura la configuration *j*.



Si nous représentons les trois conformères décalés des diastéréoisomères *i* et *j* nous obtenons les schémas suivants:



Selon que l'addition sera respectivement *trans* (isomère *i*) ou *cis* (isomère *j*) les constantes de couplage seront de la forme:

$$J_{TC} = x_1 J_g + x_2 J_a + x_3 J_g$$

$$J_{CC} = x'_1 J'_g + x'_2 J'_g + x'_3 J'_a$$

relations dans lesquelles J_{TC} et J_{CC} représentent respectivement les constantes de couplage prévisibles par addition *trans* sur amine *cis* et addition *cis* sur amine *cis*; $x_1 \dots x_3$ sont les populations de chaque conformère, $i_1 \dots j_3$, J_g et J_a respectivement les constantes de couplage *gauche* ou *anti*.

Bien entendu, si les populations de chaque conformère sont identiques, il sera impossible de distinguer l'un ou l'autre diastéréoisomère, la constante de couplage devant dans ce cas être la somme des deux interactions H_a-H_b gauche et d'une interaction anti. En fait, les populations des conformères sont différentes, d'autant plus que nous sommes ici dans un cas très favorable puisque la forte interaction attractive entre azote et mercure va favoriser dans chaque cas les conformères dans lesquels ces deux groupes sont décalés gauche:

i_2 et i_3 dans le premier cas

j_1 et j_2 dans le second cas

Les équations précédentes deviennent:

$$J_{TC} = 1/2 (J_a + J_g)$$

$$J_{CC} = J'_g$$

De plus, si l'on tient compte de l'interaction répulsive entre l'azote et le phényle, la population du conformère i_3 va diminuer au profit de i_2 , de sorte que l'on a:

$$J_{TC} \geq 1/2 (J_a + J_g)$$

Ainsi, même si on ne tient pas compte des autres interactions, la constante de couplage dans le premier cas (série i) sera la somme de deux termes, l'un "anti", l'autre "gauche"; alors que dans le deuxième cas (série j) cette constante est la somme de deux termes "gauche". De plus l'interaction stérique phényl-azote i_3 favorisera i_2 , alors que cette interaction sera sans effet sur la constante de couplage moyenne dans le cas de l'isomère j.

La *trans* addition conduira donc au conformère privilégié i_2 dans lequel deux atomes d'hydrogène sont en conformation anti ($\phi = 180^\circ$) alors que la *cis* addition conduira aux deux conformères j_1 et j_2 (j_2 privilégié) dans lequel ces deux atomes d'hydrogène sont en conformation décalée gauche ($\phi = 60^\circ$). L'application des lois de Karplus^{15, 16} donnant $J = f(\phi)$, relation dans laquelle ϕ représente l'angle du dièdre Ha-C-C-Hb, à ces divers conformères, nous permet de déterminer les constantes de couplage théoriques J_g et J_a ,

$$J_g = 4 \pm 1 \text{ Hz}$$

$$J_a = 10.5 \pm 1.5 \text{ Hz}$$

en accord avec celles généralement données dans la littérature.¹⁷

En prenant les valeurs moyennes, les constantes de couplage que nous devons avoir pour *trans* et *cis* addition sont respectivement :

$$J_{TC} \geq 7.2 \pm 1.2 \text{ Hz}$$

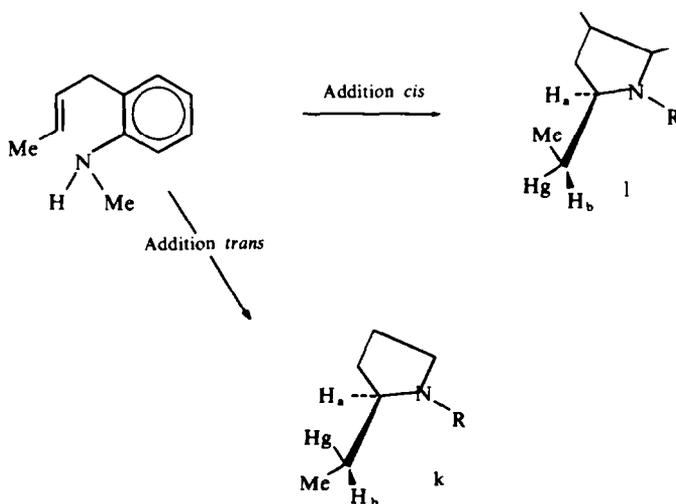
$$J_{CC} = 4 \text{ Hz} \pm 1$$

La valeur expérimentale que nous obtenons: $J = 11 \text{ Hz}$ à partir de (2) de configuration *cis*, voisine de J_{TC} théorique, montre que l'addition du mercure et de l'azote se fait donc en *trans* par rapport au plan de la double liaison.

De plus, la valeur élevée de la constante expérimentale permet de confirmer la prédominance du conformère i_2 .

Cas d'une amine éthylénique *trans*

Le même raisonnement appliqué aux résultats obtenus avec le produit 3 montre

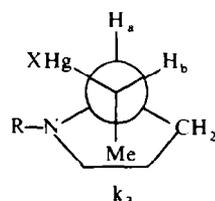
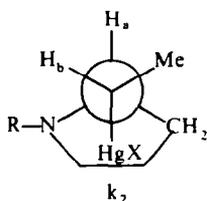
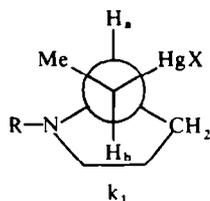


qu'aux conformères prédominants k_2 et k_3 dans le cas d'une *trans* addition (groupements azote et mercure décalés gauche) correspond un angle moyen $\text{H}_a\text{---C---H}_b$

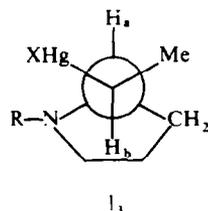
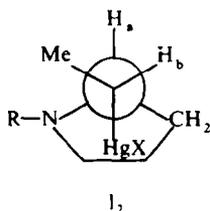
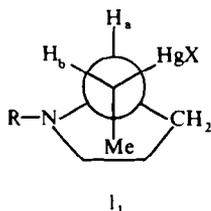


faible, alors que cet angle est plus élevé dans le cas d'une *cis* addition (conformères l_2 et l_3).

Produit de trans addition:



Produit de cis addition:



Un système d'équations comparable à celui posé pour l'addition sur une double liaison *cis*, donne ici:

$$J_{\text{TT}} = x_2 J_g + x_3 J_g$$

$$J_{\text{CT}} = x'_2 J'_g + x'_3 J'_a$$

les conformères k_2 , k_3 et l_2 , l_3 étant a priori d'égale importance et en utilisant les valeurs théoriques envisagées précédemment on a:

$$J_{\text{TT}} = J_g = 4 \text{ Hz} \pm 1$$

$$J_{\text{CT}} \geq 7.2 \pm 2.5$$

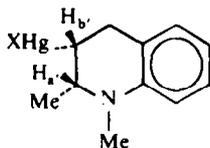
La valeur expérimentale observée $J(\text{Ha}—\text{Hb}) = 3 \text{ Hz}$ confirme le résultat obtenu avec le premier modèle, la réaction est une *trans* addition.

Vérification de l'hypothèse relative à l'interaction azote-mercure

Ce dernier modèle n° 3 a donné, comme nous l'avons vu précédemment, deux cycles l'un à 5, l'autre à 6, pour lesquels les constantes de couplage ont été déterminées; nous avons vu que cette valeur était de 3 Hz dans le cas du cycle à 6. $J(\text{Ha}'—\text{Hb}') = 3 \text{ Hz}$

Or, dans ce cas, la constante de couplage ne fait plus appel à un équilibre conformationnel, puisque l'angle $\text{Ha}—\text{C}—\text{C}—\text{Hb}$ ne peut prendre qu'une seule valeur 60° ou 180° ; la valeur 180° devant être écartée, on a par ce modèle une valeur sûre de J pour un angle connu.

Le fait que l'on observe des constantes de couplage identiques entre cycle à 5 et cycle à 6 (3 Hz) montre que l'hypothèse, faite sur l'interaction azote-mercure qui nous



avait amené à considérer certaines conformations comme privilégiées, est correcte : les conformères dans lesquels ces atomes sont en conformation anti (i_1 et j_3 par exemple page (10) n'interviennent pas. Ce résultat justifie également l'approximation faite; $J_g = J'_g$ et $J_a = J'_a$.



FIG 9. Spectre RMN (100 MHz) de l'amine éthylénique. 1

Signal méthyle

A : sans irradiation

B : signal obtenu par irradiation des protons éthyléniques.

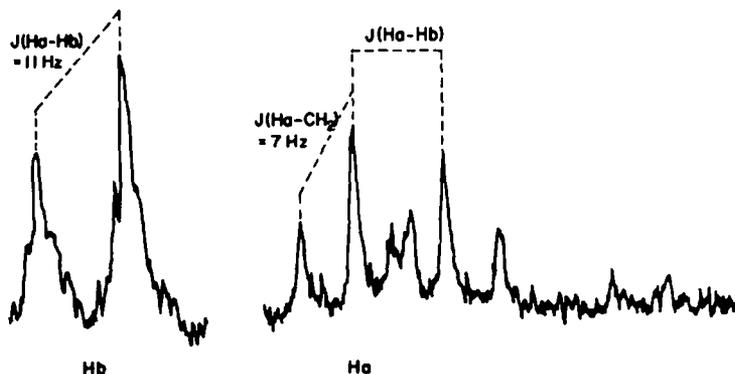


FIG 10. Spectre de RMN (100 MHz) de l'amine 2. Signaux des protons éthyléniques.

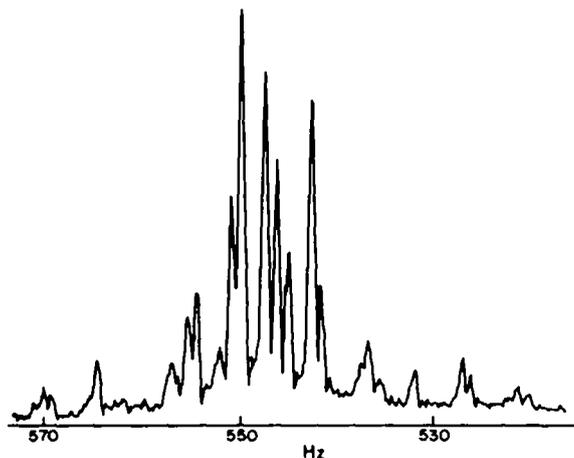


FIG 11. Spectre RMN (100 MHz) de l'amine 3. Protons éthylniques.

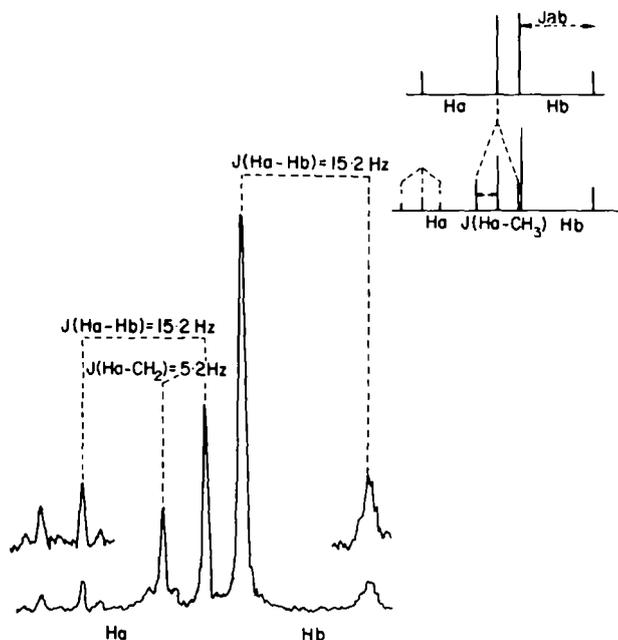


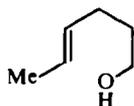
FIG 12. Spectre RMN (100 MHz) de l'amine 3. Protons éthylniques, avec irradiation du Me porté par la double liaison.

PARTIE EXPERIMENTALE

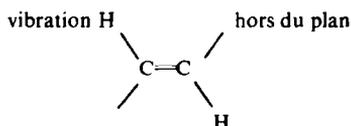
La synthèse des amines éthylniques utilisées a été décrite précédemment.¹² Les spectres de RMN sont réalisés à 100 MHz, avec comme référence interne le TMS: les solvants utilisés étant le benzène ou la pyridine: les constantes de couplage des systèmes de spin complexes ont été déterminées dans l'approximation du premier ordre.

Déterminations de configuration des systèmes éthyléniques.

Configuration du *N*-propyl amino-1 hexène-4 (n° 1). Ce produit obtenu par synthèse à partir de l'alcool¹⁸



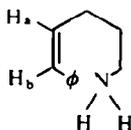
auquel une structure *trans* a été attribuée, doit également être de configuration *trans* comme l'envisage d'ailleurs Stella pour un composé similaire.¹⁹ Cependant cette structure reste pour nous incertaine, puisque malgré la présence dans le spectre IR d'une bande à 965 cm⁻¹, généralement caractéristique d'une configuration *trans*:



l'étude de la zone des protons éthyléniques en RMN semble peu compatible avec cette configuration: même après simplification (système complexe du type ABM₂X₃ pour CH₃—CH=CH—CH₂) par irradiations successives du Me puis du CH₂, la faible largeur du signal (10 Hz) paraît peu compatible avec une structure *trans* pour laquelle *J*(H—H) serait de l'ordre de 1 à 18 Hz. Il est possible qu'étant donné la faible inéquivalence des protons éthyléniques les bandes latérales du système AB qu'ils constituent soient confondues dans le bruit de fond. Par contre la zone des méthyles étudiée avec et sans irradiation, permet de confirmer la configuration unique de la double liaison: l'irradiation des protons éthyléniques réduit le système complexe du Me en un triplet dû au couplage longue distance avec le CH₂ de la chaîne (*J*(CH₃—CH₂) = 1.2 Hz) (Fig. 9, A et B).

Configuration de 2.

La structure *cis* peut être attribuée à cette molécule:



d'une part elle est obtenue par hydrogénation catalytique de l'amine acétylénique, et la *cis* addition lors de telles hydrogénations est bien établie: de plus, l'étude de son spectre de RMN dans la zone des protons éthyléniques permet de déterminer sans ambiguïté la valeur de la constante de couplage entre les deux protons éthyléniques (*J*(H—H) = 11.5 Hz) compatible avec la structure *cis*. Sur la partie à champ fort, apparaît également le couplage du proton H_a avec les deux atomes d'hydrogène du CH₂ en α de la double liaison (Fig. 10).

$$J(\text{CH}_2 \text{---} \text{H}_a) = 7 \text{ Hz}$$

Le spectre IR est d'autre part en accord avec cette attribution: pas de bande à 965 cm⁻¹ par contre deux bandes à 1315 et 698 cm⁻¹ caractéristiques de doubles liaisons *cis*.²⁰

Configuration de 3

La chromatographie en phase gazeuse nous ayant montré que ce produit est unique, nous avons déterminé la configuration de la double liaison. Le spectre IR tout d'abord s'accorde avec la structure *trans*: bande intense à 969 cm⁻¹. L'étude du spectre de RMN s'accorde également avec cette (structure *trans*). La zone des forchons éthyliques, a priori complexe (Fig 11) est très simplifiée par irradiation des protons Me: le système ainsi obtenu peut être ensuite interprété par analogie avec le spectra 10: celui-ci, se ramène en effet à un cas similaire plus favorable puisque de type AX. Dans le cas de 3 le proton H_b est moins déblindé,

et d'autre part seul Ha couple avec les deux protons en α de la double liaison: ainsi le système du type ABY_2 peut être entièrement résolu (Fig 12).

$$J(\text{Ha}-\text{Hb}) = 15.2 \text{ Hz}$$

$$J(\text{Ha}-\text{CH}_2) = 5.2 \text{ Hz}$$

La valeur obtenue 15.2 Hz s'accorde bien avec les données de la spectrographie infrarouge, pour une structure trans puisque les constantes de couplage observées dans ce type de molécule sont du même ordre de grandeur 14.5 à 16 Hz.²¹

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. J. Perie, J. P. Laval, J. Roussel, A. Lattes, *Tetrahedron* **28**, 675 (1972)
- ² J. J. Perie, J. P. Laval, J. Roussel et A. Lattes, *Tetrahedron Letters*, sous presse
- ³ A. Brook, G. Wright, *Acta. Cryst.* **4**, 50 (1951)
- ⁴ M. Anderson, P. Henry, *Chem. and Ind.* 2053 (1961)
- ⁵ S. Wolfe, P. G. Campbell, *Canad. J. Chem.* **43**, 1184 (1965)
- ⁶ W. L. Waters, *Tetrahedron Letters* **43**, 3769 (1969)
- ⁷ T. G. Traylor, A. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2746 (1963)
- ⁸ V. I. Sokolov, O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **148**, 867 (1963)
- ⁹ M. Freevoy, J. Gilje, L. Ditsch, *J. Org. Chem.* **27**, 726 (1962)
- ¹⁰ N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **34**, 527 (1965)
- ¹¹ H. Henbest, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.* 227 (1959)
- ¹² H. B. Henbest, R. S. Elhinney, *Ibid.* 1834 (1959)
- ¹³ P. Manolopoulos, M. Mednick, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2203 (1962)
- ¹⁴ R. C. Fahey in L. Eliel, N. Allinger, *Topics in Stereochemistry*, vol. 3, p. 240, Interscience Publishers, New York (1968)
- ¹⁵ M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959)
- ¹⁶ M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963)
- ¹⁷ E. L. Eliel, N. L. Allinger, *Conformational Analysis*, p. 154, John Wiley, New York (1965)
- ¹⁸ O. Riobe, *Ann. Chim.* **12**, 593 (1949)
- ¹⁹ L. Stella, *Thèse de spécialité, Marseille*, (1968)
- ²⁰ L. F. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, p. 34, John Wiley, New York (1956)
- ²¹ M. Riviere, *Thèse Doctorat d'Etat, Toulouse* (1970)