

CALCULS DE CONFORMATION SUR LES SYSTEMES TENDUS.

DERIVES DU BICYCLO[3.2.1]OCTANE HYDROCARBURE, CETONE EN -3 ET DERIVES BROMES CORRESPONDANTS

J. FOURNIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique associé au C.N.R.S. Université de Provence—Centre
St-Jérôme Traverse de la Barasse—Marseille-France

et

B. WAEGELL*

Laboratoire de Stéréochimie associé au C.N.R.S. Université de Provence—Centre St-Charles
Place V. Hugo—Marseille-France

(Received in France 27 October 1971; Received in the UK for publication 11 January 1972)

Résumé—Nous présentons ici les calculs de conformations dans la série du bicyclo[3.2.1]octane concernant l'hydrocarbure, la cétone en -3 et les dérivés bromés correspondants. La méthode de calcul a été exposée dans un précédent mémoire: nous utilisons les mêmes fonctions d'interaction, ainsi que d'autres fonctions pour des raisons qui sont discutées. Dans le présent travail, nous avons considéré des molécules ne possédant pas de plan de symétrie a priori, ce qui a nécessité des programmes plus lourds. Les différents résultats sont analysés et comparés, et montrent que ce type de calcul est beaucoup plus fiable en ce qui concerne les résultats géométriques que pour ce qui est des conclusions énergétiques. La théorie de l'effet antiréflexe ainsi que ses conséquences sont nettement mises en évidence. Dans tous les cas considérés nous avons comparé les résultats du calcul aux différentes données expérimentales.

Abstract—We present the results of calculations according to the Westheimer-Hendrickson-Wiberg technique, on several derivatives in the bicyclo[3.2.1]octane series, the hydrocarbon, the 3-keto derivative and corresponding bromoketones. The method of calculation is essentially the one of our preceding paper. but we have been using not only the same functions of interaction, but also others, for reasons which are discussed. We consider molecules which do not have a plane of symmetry, a problem which has requested a more elaborated program. The different results are analyzed and compared. It is clearly shown that this kind of calculation is much more reliable from the geometric point of view, than it is on energetic grounds. The antireflex theory as well as its consequences are clearly shown. In all studied cases, the results of calculations have been compared to the experimental data.

DANS LE CADRE de nos travaux sur les systèmes bicycliques pontés² nous avons étudié par la même technique de calcul¹ un certain nombre de dérivés du bicyclo[3.2.1]octane.

Au cours d'une précédente étude concernant la série du bicyclo[3.1.1]heptane, nous avons admis a priori, un plan de symétrie pour les différentes molécules étudiées, car nous ne disposions que de moyens de calcul limités (IBM 1130). L'accès à un ordinateur plus puissant, nous a permis—dans le travail que nous décrivons ici—de faire des calculs sans qu'aucune symétrie ne soit imposée a priori ni au squelette carboné, ni aux groupes méthylène. Bien entendu, dans ce cas également, on calcule l'énergie

* à qui la correspondance pourra être adressée.

globale de la molécule ΣW , que l'on minimise par un procédé d'itération. On admet que les conformations les plus stables correspondent aux différents minima. Au cours du présent travail nous comparerons entre eux, les résultats obtenus, avec et sans plan de symétrie imposé, et nous ferons un parallèle avec les données expérimentales.³

Nous avons constaté que les fonctions d'interaction que nous appellerons (a) et que nous avons précédemment utilisées avec les paramètres décrits par ailleurs^{2,4} conduisaient à une valeur de 12 kcal pour la différence d'énergie de contrainte entre les conformations chaise et bateau du cyclohexane. Ceci est trop élevé par rapport aux évaluations expérimentales, c'est pourquoi nous nous sommes servis de fonctions d'interaction (b),⁵ qui donnent pour cette même différence une valeur de 6.8 kcal, généralement admise.^{6,7}

fonctions (a)		fonctions (b)		
		Valeurs élevées	Valeurs limites	Valeurs faibles
C ... C	$16600^{-3.63r} - 325/r^6$	$7000^{-3.2r} - 325/r^6$	1.4 Å	$-70.95r + 135.50$
C ... H	$30000^{-4.17r} - 140/r^6$	$4012^{-3.4r} - 125/r^6$	1.3 Å	$-46.20r + 82.44$
H ... H	$r_1 \geq 2.4 \text{ \AA}$	$10000^{-4.6r} - 49.2/r^6$	1.2 Å	$-29.19r + 49.14$
	$r < 2.4 \text{ \AA}$	$-10.162r + 24.29$		

Pour les faibles distances, nous avons comme Geneste et Lamaty⁴ remplacé ces fonctions, par des relations linéaires qui correspondent à des tangentes aux courbes de Van der Wals pour les valeurs limites indiquées.

Bicyclo[3.2.1]octane (Fig. 1, 2, 2bis, Tableaux I, II et III) (14 et 37 var.)

Nous avons fait un calcul à 14 variables en imposant un plan de symétrie à la molécule, et une symétrie locale C_{2v} aux groupes méthylènes. La numérotation est celle de la Fig. 1. Nous avons pris pour les longueurs de liaison C_1-C_7 et C_7-C_{13} ,

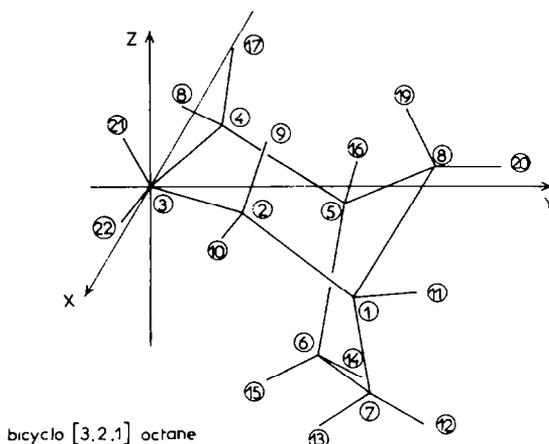


FIG 1

celles que l'on trouve habituellement dans le cyclopentane.⁹ La liaison C₆—C₇ a été choisie plus courte parce qu'elle n'est pas en tête de pont.¹²

TABLEAU I

Longueur de Liaison utilisées	ici	Calculées par Gleicher et von Schleyer ¹³
C ₃ —C ₂	1.532 Å ⁸	1.550
C ₁ —C ₂	1.536 Å ¹⁰	1.536
C ₁ —C ₇	1.539 Å ⁹	1.543
C ₇ —C ₆	1.536 Å ¹⁰	1.548
C ₁ —C ₈	1.539 Å	1.530
C ₂ —H ₉	1.120 Å ^{11a}	
C ₂ —H ₁₀	1.10 Å	
C ₁ —H ₁₁	1.108 Å ^{11b}	
C ₇ —H ₁₃	1.089 Å ⁹	
C ₈ —H ₁₉	1.089 Å	

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II. On trouve avec les fonctions (a) comme avec les fonctions (b) deux "minima" qui correspondent aux conformations "chaise" et "bateau". Nous appelons ici, et dans la suite de l'article, conformation "chaise", celle où le cycle à six chaînons est sous forme chaise (il en résulte automatiquement que le cycle heptagonal est sous forme bateau) et conformation bateau, celle où le cycle hexagonal est sous forme bateau.

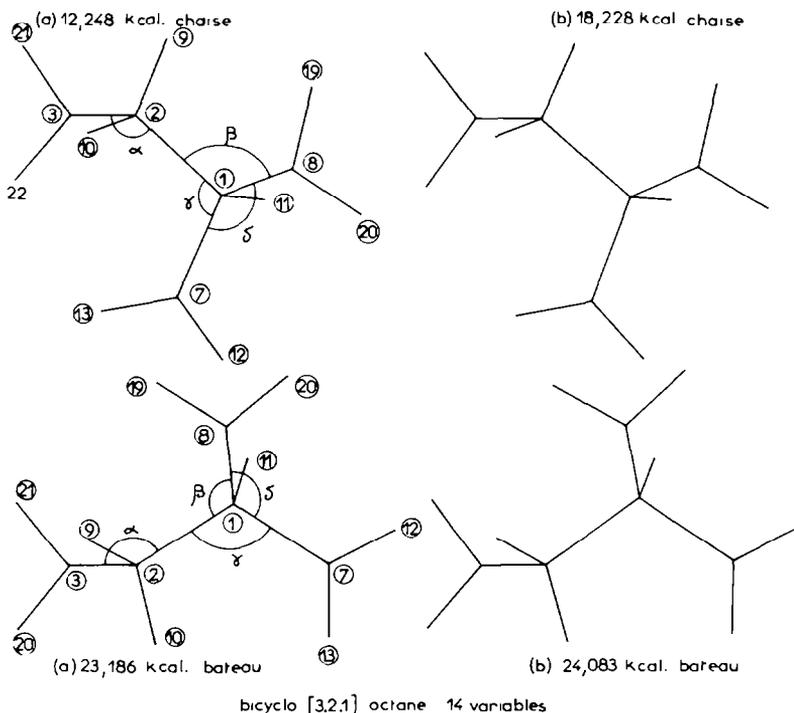


FIG 2

Conformation bateau									
Fonctions (a)					Fonctions (b)				
Coordonnées des atomes			Angles		Coordonnées des atomes			Angles	
x	y	z	2,3,4	111,65°	x	y	z	2,3,4	113,70°
3	0	0	1,2,3	114,41°	0	0	0	1,2,3	112,64°
2	1,267	0,861	2,1,7	112,65°	1,283	0,838	0	2,1,7	110,94°
1	1,171	0,856	2,1,8	110,22°	1,174	2,085	0,890	2,1,8	109,28°
7	0,768	0,036	1,8,5	99,12°	0,768	3,317	0,063	1,8,5	99,47°
6	-0,768	0,036	3,2,9	109,50°	-0,768	3,317	0,063	3,2,9	108,98°
5	1,171	2,132	3,2,10	110,42°	-1,174	2,085	0,890	3,2,10	109,92°
4	-1,267	0,861	11,1,7	111,57°	-1,283	0,838	0	11,1,7	110,50°
8	0	1,848	1,8,20	110,12°	0	1,910	1,869	1,8,20	110,73°
9	2,138	0,244	1,8,19	114,15°	2,132	0,204	0,362	1,8,19	113,59°
10	1,563	1,117	1,7,12	110,81°	1,542	1,138	-1,047	1,7,12	109,74°
11	2,103	2,309	1,4,29	113,41°	2,131	2,269	1,417	1,7,13	112,17°
12	1,155	4,280	0,493	110,98°	1,136	4,222	0,546	2,3,21	108,65°
13	1,201	3,387	-0,963	110,37°	1,179	3,290	-0,945	2,3,22	109,86°
14	-1,155	4,280	0,493	147°	-1,136	4,222	0,546	α	144°
15	-1,201	3,387	-0,963	113°	-1,179	3,290	-0,945	β	109,5°
16	-2,103	2,309	1,429	118°	-2,131	2,269	1,417	γ	115,5°
17	-2,138	0,244	0,342	129°	-2,132	0,204	0,362	δ	135°
18	-1,565	1,117	-1,049	101,75°	-1,542	1,138	-1,047	7,1,8	103,38°
19	0	1,100	2,434	103,35°	0	0,949	2,382	12,7,13	107,71°
20	0	2,869	2,527	101,85°	0	2,701	2,617	9,2,10	106,18°
21	0	-0,714	0,863	108,86°	0	-0,655	0,908	19,8,20	108,53°
22	0	-0,694	-0,879	102,12°	0	-0,697	0,877	21,3,22	105,75°

Energie	
ΣW	23,186 kcal
W_a	- 2,296
W_b	13,809
W_d	11,674

Energie	
ΣW	24,083
W_a	2,654
W_b	9,935
W_d	11,494

* W_a , est l'énergie d'interaction entre atomes non liés
 W_b , l'énergie de déformation angulaire
 W_d , l'énergie de déformation des angles dièdres
 α est la projection de l'angle 3-2-1 dans le plan vz (Fig. 2). β la projection de l'angle 2-1-8, γ celle de l'angle 2-1-7 et δ celle de l'angle 7-1-9

On remarquera que les solutions que l'on obtient, pour les conformations chaise par exemple, ne sont pas très différentes, en ce qui concerne la géométrie, que l'on utilise les fonctions (a) ou (b). Il en est de même dans les conformations "bateau".

TABLEAU III. (BICYCLO[3.2.1]OCTANE-37 VARIABLES)

	Conformation chaise	Conformation bateau
<i>Energie</i>		
ΣW	19-456	25-665
W_a	2-019	3-978
W_b	9-558	9-587
W_d	7-880	12-100
<i>Angles</i>		
2-3-4	112-54	112-08
1-2-3	110-30	111-67
2-1-7	108-70	109-15
2-1-8	109-69	109-56
1-8-5	99-07	97-99
3-2-9	109-75	109-92
3-2-10	109-72	109-72
11-1-7	110-65	110-00
1-8-20	111-94	112-58
1-8-19	112-73	111-63
1-7-12	110-50	110-65
1-7-13	111-73	111-37
2-3-21	109-75	109-92
2-3-22	109-72	109-72
7-1-8	105-06	105-35
12-7-13	106-25	108-17
9-2-10	107-36	105-33
19-8-20	108-27	109-52
21-3-22	106-56	106-38
α	139	
β	109	
γ	113	
δ	138	
9-2-1	109-27	110-24
10-2-1	109-69	109-78

On peut aisément s'en rendre compte en comparant entre eux les angles de valence (Tableau II), ou les projections des différentes conformations sur le plan yz, représentées par la Fig. 2. Il faut également noter que le caractère axial des liaisons 2-9 et 4-17, ainsi que le caractère équatorial des liaisons 2-10 et 4-18 sont sensiblement diminués par rapport aux références que l'on trouve dans le cyclohexane non déformé. Le calcul met donc bien en évidence l'effet antiréflexe. Le pincement imposé à la molécule par la liaison entre les carbones 6 et 7, qui jouent en quelque sorte le rôle de substituants axiaux, se traduit par un aplatissement du cycle hexagonal, tout particulièrement au niveau des carbones 1, 2, 3, 4 et 5. D'une certaine façon, cet aplatissement, que l'on retrouve également dans la série de l'apopinane,

est le compromis d'une compétition entre le cyclohexane et le cycloheptane, qui tous deux cherchent à imposer leur conformation privilégiée au système. Ce même pincement se traduit par une réduction de l'angle C—C—C en 8, et se répercute sur l'angle H—C—H correspondant. Celui-ci est donc plus grand que les autres angles H—C—H. Ce détail mérite d'être signalé, car la plupart des études de géométrie moléculaire par diffraction électronique en phase vapeur, négligent des variations d'angles H—C—H.

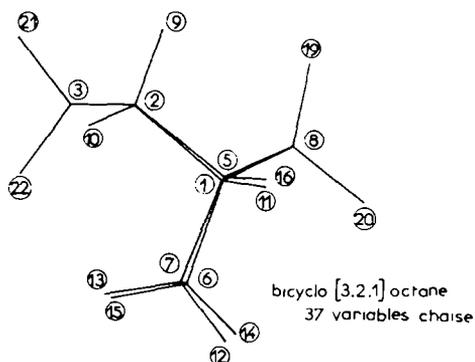


FIG 2 bis

Du point de vue énergétique, les solutions sont plus différentes. Mais on remarquera dans les deux cas (fonctions (a) ou (b)), que la conformation "chaise" est favorisée comme l'indique d'ailleurs Allinger.¹⁴ La différence d'énergie entre "chaise" et "bateau", passe néanmoins de 10.9 kcal avec les fonctions (a), à 5.8 kcal avec les fonctions (b). Dans les deux cas, elle est inférieure, à la différence d'énergie calculée avec ces fonctions, pour les mêmes conformations du cyclohexane isolé. Il est donc clair, qu'en termes énergétiques, l'effet antiréflexe se traduit par un affaiblissement de l'écart entre les conformations "chaise" et "bateau", en particulier au niveau du cycle à six chaînons. A la limite dans le cas du bicyclo[3.1.1]heptane⁴⁴ où l'effet antiréflexe est encore plus marqué, cette différence devient nulle.

Afin de pouvoir estimer les modifications apportées, lorsqu'on n'impose pas d'éléments de symétrie, nous avons fait un calcul de conformation avec 37 variables. La minimisation d'énergie a été faite à l'aide des fonctions (b), qui sont plus valables, si on se réfère au cyclohexane. Les résultats sont consignés dans le Tableau III. Nous n'avons pas rapporté toutes les coordonnées, car elles sont très voisines de celles obtenues par le calcul simplifié.

On peut cependant noter sur la Fig. 2 bis que la conformation ainsi obtenue n'est pas rigoureusement symétrique. Il n'est pas possible d'accorder une signification physique à ce résultat qui provient probablement tout simplement du fait qu'il est plus difficile de chercher un minimum avec 37 variables que ce n'est le cas avec 14 variables.

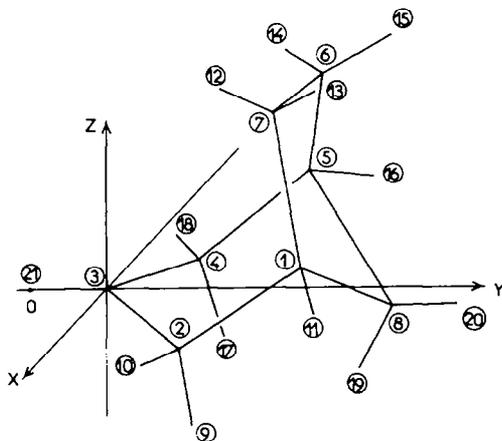
Par rapport au calcul simplifié avec les fonctions (b) la seule différence notable et vraisemblablement significative du point de vue géométrique est que l'angle $C_1-C_2-C_3$ est plus grand. Il est également supérieur à $C_1-C_2-C_3$. Par ailleurs l'angle

$C_2-C_1-C_7$ est plus petit que l'angle $C_2-C_1-C_8$. Ce sont précisément les angles qui influent le plus sur l'aplatissement du cycle hexagonal, et qui sont modifiés essentiellement à cause du degré de liberté plus grand laissé à la molécule, en particulier au niveau des méthylènes en 2, 4.

Enfin du point de vue énergétique, ce calcul plus complet n'entraîne pas non plus de modification majeure. La différence entre chaise et bateau est légèrement accrue et passe maintenant à 6.2 kcal.

Bicyclo[3.2.1]octanone-3 (Fig. 4-5, Tableau IV et V) (12 et 34 variables)

Nous avons fait deux séries de calculs, l'une avec 34 variables n'impliquant aucune symétrie a priori, l'autre plus simple avec 12 variables. Dans ce dernier cas nous imposons une symétrie locale C_{2v} aux méthylènes, ainsi qu'un plan de symétrie passant par les carbones 3 et 8 ainsi que le milieu de la liaison C_6-C_7 . La numérotation est celle de la Figure 3.



bicyclo [3.2.1] octanone-3

FIG 3

Dans le calcul complet (34 variables), nous avons utilisé les fonctions (b) pour les interactions $C---C$, $C---H$ et $H---H$. Pour les dièdres, autour des liaisons $C_{sp2}-S_{sp3}$, nous avons employé, les paramètres établis dans la réf. 2, qui rendent compte de la barrière de rotation de l'acétone et du propionaldéhyde,^{15,16} et que nous appellerons A. Les résultats géométriques sont rapportés dans le Tableau IV, et le détail des résultats énergétiques est consigné dans le Tableau V.

Dans le calcul simplifié (12 variables) nous avons considéré pour les dièdres autour des liaisons $C_{sp2}-C_{sp3}$ d'une part les paramètres A et d'autre part les paramètres B

$$V(O=C-C-H) = 0.713 \text{ kcal/mole}$$

$$V(O=C-C-C) = 2.8/9 \text{ kcal/mole}$$

$$V(C-C_{sp2}-C-C) = V(C-C_{sp2}-C-A) = 0$$

qui donnent de bons résultats en ce qui concerne la géométrie de la cyclohexanone particulièrement au niveau des angles dièdres autour des liaisons 2, 3, 4. Ces para-

TABLEAU IV. (BICYCLO[3.2.1]OCTANONE-3) 34 VARIABLES-FONCTIONS b

CONFORMATION CHAISE				CONFORMATION BATEAU			
Coordonnées		Angles		Coordonnées		Angles	
x	y	z		x	y	z	
3	0	0	2.3.4	3	0	0	2.3.4
2	1.308	0	3.2.1	2	1.308	0	3.2.1
1	1.176	0	2.1.8	1	1.148	0	2.1.8
8	0	0.090	3.4.5	8	-0.002	-0.0087	3.4.5
5	-1.162	0.790	1.7.6	5	-1.191	-1.058	1.7.6
4	-1.308	0.107	2.280	4	-1.308	-0.135	2.279
10	1.953	0.379	0.755	10	1.891	0.753	0.755
9	1.859	0.498	7.1.11	9	1.915	0.485	7.1.11
7	0.783	2.712	2.1.11	7	0.709	-0.875	2.1.11
11	2.121	2.770	8.1.11	11	2.094	1.273	8.1.11
20	0	-0.221	10.2.9	20	0.007	-0.415	10.2.9
19	-0.005	-0.908	19.8.20	19	0.02	1.210	19.8.20
7	-0.755	-1.765	12.7.13	7	-0.826	-1.947	12.7.13
16	-2.110	2.705	2.1.7	16	-2.132	1.210	2.1.7
18	-1.950	0.378	7.1.8	18	-1.882	-0.536	7.1.8
17	-1.849	0.514	α^*	17	-1.940	0.364	α
12	1.180	2.021	β	12	1.035	2.212	β
13	1.161	3.710	γ	13	1.137	1.430	γ
14	1.146	2.017	δ	14	-1.284	2.394	δ
15	1.137	3.701		15	-1.153	3.970	
21	0	-1.225		21	0.002	0	
Dièdre 5.6.7.1 0.38°				Dièdre 5.6.7.1 5.05°			
Energie ΣW 20.649 kcal				Energie ΣW 21.404 kcal			

* α est la projection de l'angle 3.2.1 sur le plan y z (Fig. 4) β est celle de l'angle 2.1.7 γ est celle de l'angle 2.1.8 δ est celle de l'angle 7.1.8

mètres B n'ont pas été utilisés dans le calcul à 34 variables parce qu'à l'usage ils ont donné des résultats, qui dans l'ensemble semblent moins satisfaisants que les paramètres Ab qui sont les meilleurs à tous les points de vue. Ces arguments vont être développés dans la partie qui suit, mais il n'en reste pas moins que l'utilisation de ces paramètres est intéressante du point de vue indicatif et comparatif.

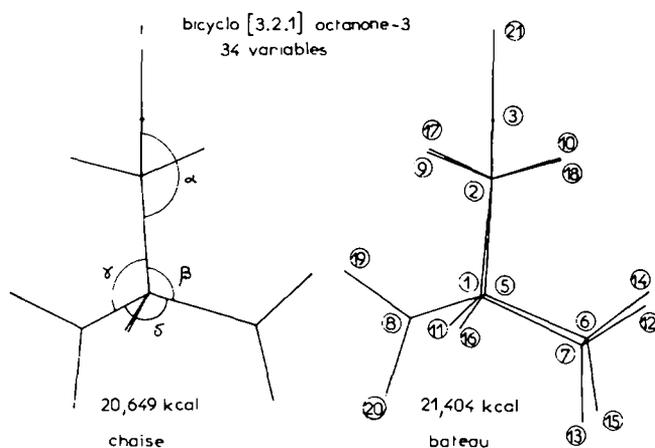


FIG 4

Du point de vue géométrique on constate immédiatement (Tableaux IV et V) qu'on a une solution correspondant à une conformation chaise, et une solution correspondant à une conformation bateau, quel que soit le type de calcul employé.

La Fig. 5 montre les projections sur le plan yz des conformations obtenues par le calcul à 12 variables, avec les paramètres B. Il apparaît que l'utilisation de fonctions (a) ou (b) ne modifie pas notablement la géométrie, bien que du point de vue énergétique, les solutions obtenues avec les paramètres Bb conduisent à admettre un équilibre conformationnel en faveur de 80% de forme chaise, alors que les solutions obtenues avec les paramètres Ba favorisent une conformation chaise unique.

Toujours du point de vue géométrique, il existe une différence assez grande entre les solutions A et les solutions B. Enfin, le fait d'utiliser 12 ou 34 variables sans modifier les paramètres (Aa) modifie également très sensiblement la géométrie.

Ces résultats qui peuvent paraître assez troublants se retrouvent au niveau des énergies, ce qui n'a finalement rien d'étonnant si on considère les paramètres A et B utilisés (Tableau V). La grande différence d'énergie se situe donc surtout au niveau de la déformation des angles dièdres Wd. Enfin, en utilisant 34 variables, on laisse plus de degrés de liberté à la molécule (vide supra) et par ailleurs il est difficile d'annuler en même temps 34 dérivées partielles. Cependant dans ce dernier cas, les dérivées partielles sont rigoureusement nulles pour la géométrie à laquelle nous aboutissons (Tableau IV) pour les angles en 3 et les angles H—C—C en 2, 4, 6, 7 et 8. Cependant les autres dérivées s'approchent moins de 0 que dans le calcul à 12 variables.

Par contre dans le calcul à 12 variables, les dérivées ne sont rigoureusement nulles que pour l'angle $C_2-C_1-C_7$, et les angles H—C—C en 7 et en 1. Ici les dérivées

TABLEAU V. BICYCLO[3.2.1]OCTANONE-3

	CONFORMATION CHAISE*				CONFORMATION BATEAU					
	Ab*	Ab	Aa	Bb	Ba	Ab	Ab	Aa	Bb	Ba
Dièdres										
O=C=H _{eq}	52.19°	18.18°	17.71°	36.11°	35.39°	55.34°	55.92°	55.90°	57.09°	52.65°
O=C-C-H _{ax}	62.12°	99.19°	99.75°	79.65°	80.86°	60.31°	58.64°	57.19°	58.03°	63.00°
Energie										
ΣW	20.65 kcal	17.09 kcal	13.06 kcal	18.40 kcal	14.56 kcal	21.40 kcal	20.69 kcal	18.93 kcal	19.23 kcal	17.71 kcal
W _a	1.06	1.21	-3.40	0.99	-3.59	1.24	1.07	-1.50	1.12	-3.34
W _b	10.35	9.15	9.54	9.72	10.30	10.32	10.52	11.19	10.54	13.85
W _d	9.23	6.73	6.93	7.69	7.84	9.84	9.10	9.24	7.66	7.20
Angle 2.3.4	120.02°	117.07°	116.23°	118.67°	118.63°	120.13°	119.62°	119.62°	119.84°	119.56°
v _{c=O}	1711 cm ⁻¹	1717.0 cm ⁻¹	1718.8 cm ⁻¹	1713.5 cm ⁻¹	1713.6 cm ⁻¹	1710.6 cm ⁻¹	1711.4 cm ⁻¹	1711.4 cm ⁻¹	1711.0 cm ⁻¹	1711.6 cm ⁻¹

* A se rapporte aux calculs effectués avec les paramètres de torsion (2) en kcal/mole

$$V(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 0$$

$$V(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}) = 0$$

$$V(\text{C}-\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}-\text{C}) = 0.253$$

$$V(\text{C}-\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}-\text{H}) = 0.253$$

B se rapporte aux calculs effectués avec les paramètres de torsion suivants :

$$V(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 0.713$$

$$V(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}) = 2.8/9$$

$$V(\text{C}-\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}-\text{H}) = 0$$

$$V(\text{C}-\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}-\text{C}) = 0$$

a et b se rapportent aux jeux de fonctions d'interaction C---C, C---H et H---H (a) et (b)

Les termes "chaise" et "bateau" se rapportent au cycle hexagonal.

restantes s'approchent plus uniformément de zéro que dans le calcul complet, nous pensons donc que la géométrie obtenue par le calcul à 34 variables (Tableau IV en particulier) représente certainement plus fidèlement la conformation au niveau du carbonyle. D'autre part pour les mêmes raisons les énergies sont vraisemblablement mieux rendues avec le calcul à 12 variables puisqu'on est plus près du minimum réel étant donné qu'il y a moins de dérivées à annuler.

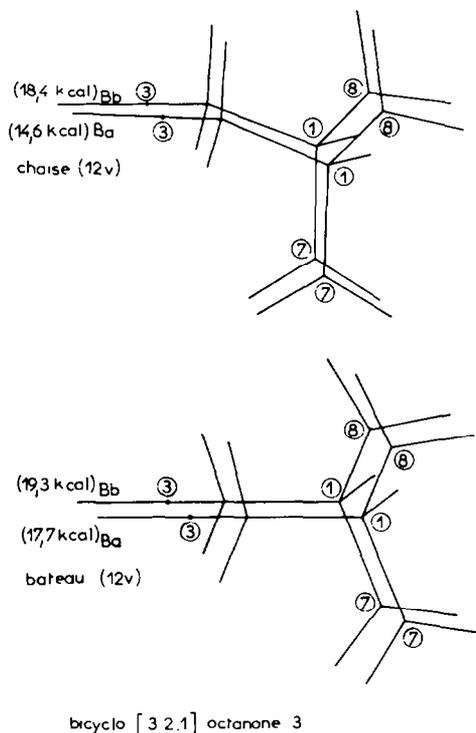


FIG 5

Il est relativement délicat de comparer des résultats de calculs de conformation à des résultats expérimentaux qui ne sont pas strictement structuraux comme ceux des rayons X, ou de la diffraction électronique. On dispose néanmoins d'un certain nombre de critères comme par exemple la relation de Schleyer et Nicholas¹⁷ qui relie la fréquence du carbonyle à l'angle C—C—C :



dans le Tableau V. On remarque aussitôt que quel que soit le type de calcul utilisé l'accord est relativement bon avec la valeur expérimentale de 1711 cm^{-1} ,³ d'autant plus que les fréquences calculées sont surévaluées. En effet la relation de Schleyer et Nicholas donne une fréquence de 1719.4 cm^{-1} pour la cyclohexanone pour laquelle on observe la valeur expérimentale de 1716 cm^{-1} ,^{18,31} Les liaisons $\text{H}_{10}\text{—C}_2\text{—C}_1\text{—C}_8\text{—H}_{20}$ sont coplanaires, et présentent la disposition en M ou W favorable aux couplages à longue distance à travers quatre liaisons σ entre les protons $\text{H}_{10}\text{—H}_{20}$.³² Il en est de même des liaisons $\text{H}_9\text{—C}_2\text{—C}_1\text{—C}_7\text{—H}_{12}$.

L'action des agents de bromation, et particulièrement du perbromure de pyridinium sur la bicyclo[3.2.1]octanone -3 conduit rapidement au dérivé *cis* dibromé diaxial,³ ce qui est relativement exceptionnel. L'étape cinétique de cette réaction est constituée par la formation de l'énol.¹⁹ Si on admet que l'énolisation se fait alternativement en direction du carbone 4 et du carbone 2, les carbones 1, 2, 3, 4 et 5 sont nécessairement dans un même plan. Il est clair qu'une telle conformation est pratiquement identique à celle que nous calculons pour la cétone. Par conséquent le passage de la forme cétonique à la forme énolique sera aisée, ce qui explique la facilité de la bromuration.

TABLEAU VI.

	Cyclohexanone	Tetraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone	Bicyclo[3.2.1]- octanone-3
ΣW chaise	1.49 kcal	18.59 kcal	17.09 kcal
ΣW bateau	7.46 kcal	30.61 kcal	20.69 kcal
ΔW	5.97 kcal	12.02 kcal	3.60 kcal

Ce phénomène de planéité du cycle hexagonal au niveau des carbones 1, 2, 3, 4 et 5 se traduit également par la disparition du caractère équatorial ou axial des hydrogènes en 2 ou en 4. Ceci est une conséquence de l'effet antiréflexe. Nous montrons dans le Tableau VI comment ceci se traduit du point de vue énergétique (fonctions Ab, 12 variables) lorsqu'on passe de la cyclohexanone à la bicyclo[3.2.1]octanone (effet antiréflexe) en passant par la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone (effet réflexe). La cyclohexanone constitue le moyen terme entre ces deux dernières molécules. La tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone est une molécule plus contrainte que la bicyclo[3.2.1]octanone-3 où la conformation bateau est moins défavorisée à cause du pincement des liaisons axiales en 1 et en 5.

Bromo -2 bicyclo[3.2.1]octanone -3 (Fig. 6, Tableau VII) (34 variables)

Dans ce cas, il faut pour faire le calcul n'imposer aucun plan de symétrie a priori à la molécule, ce qui implique 34 variables. Les résultats présentés dans le Tableau VII ont été obtenus avec les fonctions (b) et les paramètres de déformations angulaires précédemment utilisés.² Les énergies dipolaires W_d et les moments dipolaires sont calculés avec les moments de liaison suivants.^{2, 21, 22}

Conformation chaise			Conformation bateau		
	Br 10	Br 9		Br 10	Br 9
$\mu_c = 0$	3 D	2.9 D	$\mu_c = 0$	2.9 D	3 D
$\mu_c - Br$	2.1 D	2 D	$\mu_c - Br$	2 D	2.1 D

Pour obtenir l'énergie réelle de la molécule, nous avons soustrait de l'énergie totale ΣW , une énergie attractive W_L qui correspond à l'attraction brome-hydrogène. Cette dernière est calculée à l'aide d'une fonction de Hill²⁰

$$W_L = 2.25 \times 0.131 \times 3.28^6/r^6$$

CONFORMATIONS CHAISE

Br en 9 (ax)

Br en 10 (éq)

	Coordonnées			Angles			Coordonnées			Angles		
	x	y	z	2.3.4	3.2.1	120.79°	x	y	z	2.3.4	3.2.1	120.12°
3	0	0	0	3.2.1	113.46°	0	0	0	3.2.1	114.41°	120.12°	
2	1.313	0.746	0	2.1.8	108.96°	1.309	0.753	0	2.1.8	108.02°	114.41°	
1	1.152	2.266	0.145	3.4.5	114.86°	1.166	2.273	0.176	3.4.5	114.77°	108.02°	
8	-0.019	2.732	-0.737	1.7.6	104.85°	0.017	2.751	-0.728	1.7.6	105.55°	114.77°	
5	-1.190	2.270	0.149	5.6.7	105.35°	-1.173	2.278	0.126	5.6.7	104.51°	105.55°	
4	-1.313	0.746	0	1.8.5	99.08°	-1.309	0.753	0	1.8.5	98.96°	104.51°	
10	1.963	0.353	0.823	7.1.11	110.87°	2.509	0.015	1.333	7.1.11	111.80°	98.96°	
9	2.262	0.370	-1.650	2.1.11	110.40°	1.838	0.556	-0.967	2.1.11	110.40°	111.80°	
7	0.757	2.612	1.592	8.1.11	110.77°	0.726	2.593	1.616	8.1.11	110.86°	110.40°	
11	2.090	2.783	-0.142	10.2.9	105.84°	2.114	2.783	-0.087	10.2.9	103.50°	110.86°	
20	-0.018	3.815	-0.856	19.8.20	111.03°	0.022	3.835	-0.835	19.8.20	110.42°	103.50°	
19	-0.026	2.233	-1.705	12.7.13	108.46°	0.028	2.273	-1.706	12.7.13	108.24°	110.42°	
6	-0.781	2.658	1.581	2.1.7	109.75°	-0.810	2.670	1.570	2.1.7	109.86°	108.24°	
16	-2.135	2.769	-0.144	7.1.8	106.01°	-2.112	2.778	-0.184	7.1.8	105.73°	109.86°	
18	-1.970	0.339	0.811	α	175°	-1.961	0.363	0.823	α	173.5°	105.73°	
17	-1.849	0.518	-0.956	β	109.5°	-1.848	0.519	-0.953	β	109.5°	173.5°	
12	1.117	1.864	2.297	γ	112°	1.040	1.825	2.320	γ	112°	109.5°	
13	1.164	3.580	1.879	δ	138.5°	1.142	3.545	1.942	δ	138.5°	112°	
14	-1.197	1.970	2.313			-1.260	1.997	2.298			138.5°	
15	-1.128	3.666	1.806			-1.144	3.686	1.777				
21	-0.003	-1.225	0			-0.008	-1.225	0				

Energie (kcal/mole) = $23.323 = \Sigma W - W_L$ $\Sigma W = 24.902$ $W_u = 1.505$ $W_b = 10.229$ $W_d = 9.421$ $W_{dp} = 3.747$ $\mu_b = 3.827^D$ $\nu_{C=O} = 1717.8 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm}$ Diédres $O=C-C-Br_9$ 64.25° $O=C-C-H_{10}$ 51.15°

5.6.7.1 2.74°

Energie (kcal/mole) attractive Pov---H

 $\Sigma W = 26.840$ $W_b = 10.452$ $W_d = 9.252$ $W_{dp} = 4.342$ $\mu_b = 4.260^P$ $\nu_{C=O} = 1727 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$ Diédres $O=C-C-H_9$ 65.76° $O=C-C-Br_{10}$ 47.09°

5.6.7.1 4.35°

Energie (kcal/mole) 24.645

 $\Sigma W = 26.840$ $W_u = 2.195$ $W_b = 10.452$ $W_d = 9.252$ $W_{dp} = 4.342$ $\mu_b = 4.260^P$ $\nu_{C=O} = 1727 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$ Diédres $O=C-C-H_9$ 65.76° $O=C-C-Br_{10}$ 47.09°

5.6.7.1 4.35°

CONFORMATIONS BATEAU

Br en 9 (éq)

Coordonnées

Angles

Coordonnées

Br en 10 (ax)

Angles

	x	y	z	2.3.4	120.11	x	y	z	2.3.4	120.92°
3	0	0	0	3.2.1	114.40°	0	0	0	3.2.1	113.88°
2	1.308	0.754	0	2.1.8	109.21°	1.314	0.744	0	2.1.8	107.53°
1	1.163	2.278	-0.117	3.4.5	115.04°	1.163	2.271	0.083	3.4.5	114.25°
8	-0.004	2.604	-1.066	1.7.6	105.11°	0.029	2.571	-1.078	1.7.6	105.16°
5	-1.180	2.279	-0.127	5.6.7	105.09°	-1.177	2.265	-0.173	5.6.7	105.03°
4	-1.308	0.754	0	1.8.5	99.08°	-1.314	0.744	0	1.8.5	99.11°
10	1.882	0.498	0.927	7.1.11	111.29°	2.395	0.215	1.522	7.1.11	110.38°
9	2.413	0.117	-1.462	2.1.11	110.45°	1.905	0.404	-0.888	2.1.11	110.25°
7	0.754	2.861	1.248	8.1.11	110.88°	0.707	2.884	1.252	8.1.11	110.99°
11	2.106	2.731	-0.481	10.2.9	104.92°	2.115	2.732	-0.415	10.2.9	104.16°
20	-0.004	3.656	-1.346	19.8.20	109.70°	0.037	3.617	-1.382	19.8.20	110.42°
19	-0.001	1.986	-1.962	12.7.13	107.85°	0.055	1.922	-1.952	12.7.13	107.41°
6	-0.783	2.917	1.216	1.2.16	109.48°	-0.829	2.936	1.167	1.2.16	112.21°
16	-2.126	2.721	-0.499	7.1.8	105.39°	-2.111	2.694	0.587	7.1.8	105.35°
18	-1.882	0.499	0.927	α	175.5°	-1.870	0.518	0.945	α	177°
17	-1.932	0.373	-0.849	β	108.5°	-1.942	0.343	-0.835	β	111.5°
12	1.105	2.245	2.074	δ	114.5°	1.033	2.303	2.113	δ	112°
13	1.167	3.860	1.377	γ	137°	1.111	3.889	1.365	γ	136.5°
14	-1.219	2.382	2.059			-1.291	2.420	2.008		
15	-1.123	3.951	1.254			-1.170	3.970	1.166		
21	-0.010	-1.225	0			-0.005	-1.225	0		

Energie (kcal/mole) 24.478

 $\Sigma W = 25.956$ $W_i = 1.478$ $W_a = 1.455$ $W_b = 10.384$ $W_d = 9.820$ $W_{dp} = 4.296$ $\mu_b = 4.182^D$ $\nu_{C-O} = 298$ nm $\lambda_{max} = 298$ nmDièdres O=C-C-C-Br₉ 52.98°O=C-C-H₁₀ 61.29°O=C-C-Br₁₀ 3.56°

5.6.7.1

Energie (kcal/mole) 25.015

 $\Sigma W = 27.078$ $W_i = 2.063$ $W_a = 2.680$ $W_b = 10.816$ $W_d = 9.755$ $W_{dp} = 3.807$ $\mu_b = 3.943^D$ $\nu_{C-O} = 1722.5$ cm⁻¹ $\lambda_{max} = 301$ nmDièdres O=C-C-H₉ 56.50°O=C-C-Br₁₀ 56.86°

5.6.7.1

3.58°

Les minimisations d'énergie donnent une conformation chaise et une conformation bateau avec pour chacune d'elle respectivement le brome soit axial, soit équatorial. Les projections sur le plan zy sont représentées par la Fig. 6. La conformation bateau, à brome axial et la possibilité d'une équilibre conformationnel sont exclues. De plus, la conformation chaise à brome axial est la plus favorisée du point de vue énergétique (Tableau VII). L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec l'expérience.³

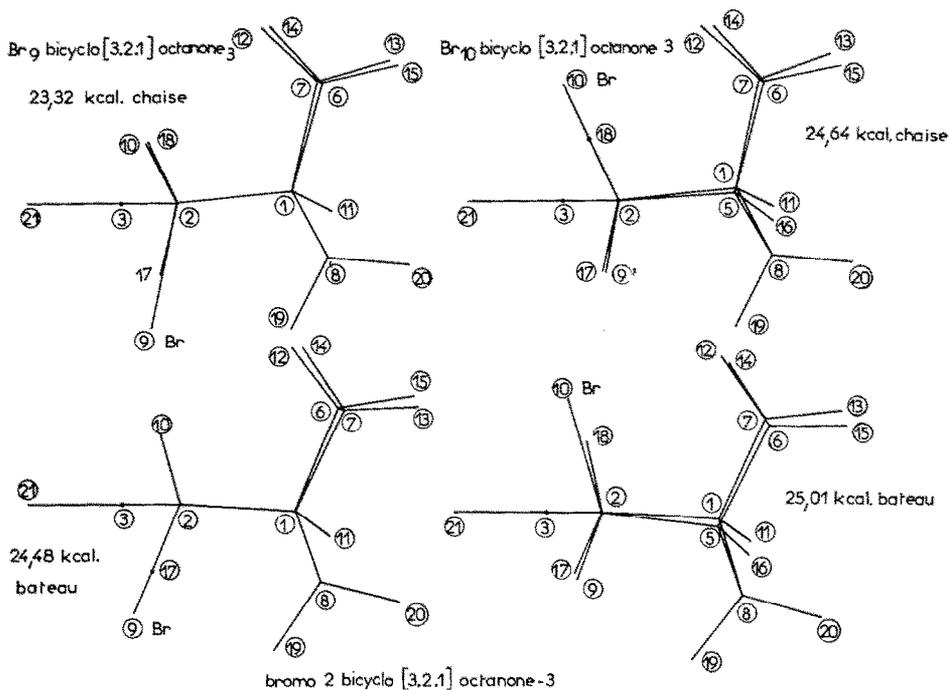


FIG 6

La fréquence $\nu_{C=O}$ trouvée expérimentalement pour cette cétone bromée est de 1715 cm^{-1} ³ dans CHCl_3 , en bon accord avec la valeur de 1717.8 calculée pour la conformation chaise à brome axial (Tableau VII). Ces valeurs ont été estimées à l'aide de la relation de Schleyer et Nicholas¹⁷ et des règles de Jones²³ qui ont été souvent utilisées dans ce but.^{24, 25} Selon ces dernières un brome axial en α du carbonyle ne donne pratiquement pas lieu à un déplacement de fréquence ($\Delta\nu = 0$) tandis qu'un brome équatorial déplace fortement la fréquence du carbonyle vers les hautes fréquences ($\Delta\nu = 15$ à 22 cm^{-1}).

Le calcul qui donne la valeur de l'angle C—C—C montre aussi par le biais des angles



dièdres $\theta = \text{C—C—C—Br}$ que le caractère axial ou équatorial du brome est fortement atténué par rapport à ce que l'on trouve dans la bromocyclohexanone. L'ensemble de ces données permet de calculer les fréquences des carbonyles indiquées

dans le Tableau VII, en admettant que le déplacement imposé par le brome varie de façon linéaire quand on passe du brome axial au brome équatorial.

A titre indicatif, mentionnons que cette atténuation du caractère axial ou équatorial se retrouve dans un certain nombre de cyclopentanones^{26, 27, 28} où un brome quasi axial donne un déplacement de +8 à +10 cm⁻¹ tandis qu'un brome équatorial donne un déplacement de +16 à +18 cm⁻¹. De même pour des dérivés bromés de cyclopentanones complexes comme le camphre on trouve un déplacement de $\Delta\nu_{C=O}$ uniforme de +14 cm⁻¹ que le brome soit *endo* ou *exo*; en effet le dièdre $0 = C-C-Br$ est identique dans les deux cas.

Dans l'UV, le bromo-2 bicyclo[3.2.1]octanone-2 donne un maximum d'absorption à 315 nm dans le cyclohexane et à 313 nm dans MeCN ($\epsilon = 105$ et 96).³ Ces résultats sont en accord avec ce que l'on peut calculer pour la conformation chaise à brome axial en utilisant les règles de Cookson.²⁹ Ces dernières établissent qu'un brome axial provoque un déplacement $\Delta\lambda$ de +28 nm ($\Delta\epsilon = +40$ à +120) à partir de la cétone non bromée qui dans le cas présent donne un maximum en UV à $\lambda = +280$ nm ($\epsilon = 19$) dans le cyclohexane.³ Dans les mêmes conditions un brome équatorial provoque un déplacement $\Delta\lambda = -5$ nm ($\Delta\epsilon = +5$ à +20). Pour des cyclopentanones où les bromes axiaux et les bromes équatoriaux sont peu différenciés, l'effet de ces derniers est presque le même dans les deux cas de l'ordre de $\Delta\lambda = +15$ nm à +20 nm ($\Delta\epsilon = +70$). Julg³⁰ démontre la relation $\Delta\lambda = -A + B \cos^2\theta$, θ étant l'angle que fait la projection de C-Br sur un plan perpendiculaire à la liaison C_2-C_3 , avec l'axe de l'orbitale π . Julg propose $A = -10$ et $B = +44$. Si le dièdre $O=C=C-Br$ est égal à α , on a $\theta = \pi/2 - \alpha$ et la relation précédente devient :

$$\Delta\lambda = -10 + 44 \sin^2\alpha$$

Cette relation permet de calculer les valeurs des maxima indiquées dans le Tableau VII.

cis Dibromo-2,4 bicyclo[3.2.1]octanone-3 (Fig 7 et 8, Tableaux VIII et IX) (34 et 12 variables)

Ce calcul est en tout point comparable à celui de la bicyclo[3.2.1]octanone 3, si ce n'est que nous avons introduit des bromes en 10 et 18 ou en 9 et 17 (numérotation de la Fig. 3). Nous avons effectué différentes séries de calcul avec des combinaisons diverses de paramètres A et B et des fonctions (a) et (b) en utilisant soit 12, soit 34 variables selon qu'on impose, ou non, un plan de symétrie à la molécule (Tableaux VIII et IX).

Les paramètres concernant le brome sont ceux utilisés pour la cétone monobromée. Ici comme dans le cas du bicyclo[3.2.1]octane, les résultats obtenus à l'aide des paramètres B sont essentiellement donnés à titre indicatif.

Du point de vue géométrique on obtient des conformations chaise et bateau dans tous les cas. La Fig. 7 représente sur sa partie gauche les projections sur le plan yz des conformations obtenues avec le calcul à 34 variables avec les bromes soit en 10-18, soit en 9-17 (paramètres Ab , Tableau VIII). Sur la partie droite on trouve les mêmes projections obtenues avec les mêmes paramètres mais cette fois avec un calcul à 12 variables. Comme nous l'avions déjà signalé dans le cas de la bicyclo[3.2.1]octanone, les résultats sont sensiblement différents et on notera en particulier que les formules

de gauche de la Fig. 7, ne sont pas rigoureusement symétriques par rapport au plan passant par C_3 , C_8 et le milieu de C_6-C_7 . Ceci provient ici encore de la difficulté d'annuler simultanément les 34 variables. Par ailleurs on constate que dans l'ensemble de ces calculs à 34 variables, les valeurs de l'angle $C_2-C_3-C_4$ sont généralement plus grandes que celles que l'on obtient par le calcul à 12 variables. Cela provient essentiellement du fait que dans ce dernier cas on impose une symétrie C_{2v} aux méthylènes en 2 et en 4.

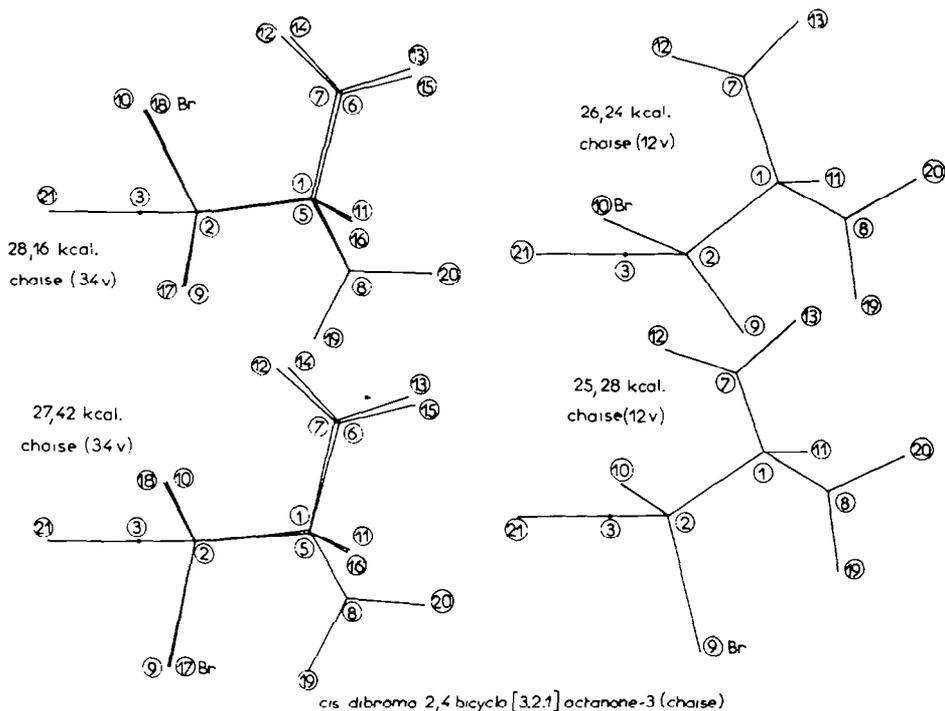


FIG 7

Du point de vue énergétique, on constate que le minimum est plus faible donc vraisemblablement mieux localisé pour les conformations chaise par le calcul à 12 variables. Cette tendance existe encore pour les conformations bateau, tout en étant moins nette. Bien que cela n'apparaisse évidemment pas sur les tableaux, nous signalons que les minima énergétiques sont plus ou moins plats. Dans le cas des conformations chaise ils sont très plats alors qu'ils sont au contraire encaissés dans le cas des conformations bateau. Il est peut-être téméraire d'accorder une signification physique à ce phénomène qu'on peut cependant, interpréter éventuellement de la façon suivante. Dans le premier cas, il existe de nombreuses conformations d'énergie peu différentes du minimum, ce qui revient à dire que la conformation chaise est relativement souple. Par contre la conformation bateau serait plus rigide.

Si on compare les calculs effectués avec le même type de paramètres, il ressort (Tableau IX) que les conformations chaise sont toujours favorisées et souvent uniques. Cependant, dans le cas du calcul Bb on constate que la conformation chaise avec les deux bromes équatoriaux ($\Sigma W = 29.279$) est très légèrement favorisée par rapport à la conformation avec les deux bromes axiaux ($\Sigma W = 29.481$), de plus si on envisage un équilibre conformationnel chaise avec les bromes diaxiaux, bateau avec les bromes diéquatoriaux ($\Sigma W = 28.715$) c'est ce dernier conformère qui est

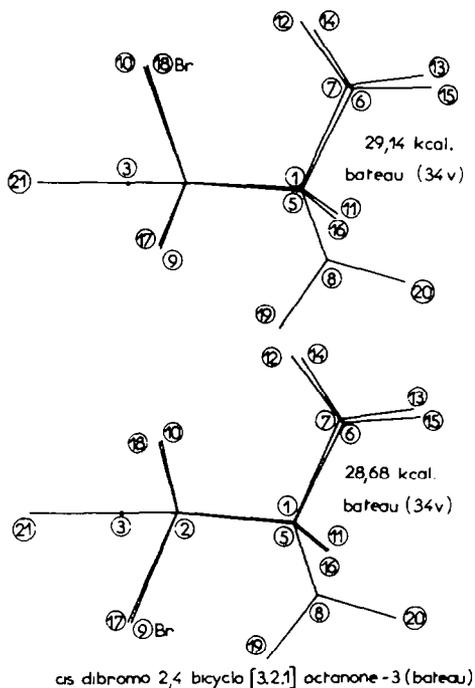


FIG 8

favorisé. L'ensemble de ces résultats est en contradiction avec l'expérience. Par contre les calculs avec les paramètres Ab à 12 variables qui doivent en principe donner les meilleurs résultats énergétiques (vide supra), montrent que la conformation chaise avec les deux bromes axiaux (Energie = 25.284) est favorisée par rapport à celle qui aurait les deux bromes équatoriaux (Energie = 26.237). Il n'y a vraisemblablement pas d'équilibre conformationnel avec la conformation bateau ayant deux bromes équatoriaux (Energie = 28.965). Ces résultats sont en parfait accord avec l'expérience.

Les fréquences des carbonyles en IR $\nu_{C=O}$ et les maxima en UV λ_{max} sont calculés comme pour la bromo -2 bicyclo[3.2.1]octanone -3. Les valeurs expérimentales de $\nu_{C=O}$: 1725 cm^{-1} ($CHCl_3$) et 1722 cm^{-1} (MeCN) ainsi que λ_{max} : 342 nm (C_6H_6) et 341 nm (MeCN) correspondent le mieux avec le calcul Ab à douze variables,³ pour la conformation chaise avec les deux bromes axiaux en 9 et en 17. Il en est de même

TABLEAU VIII (COORDONNÉES). (cis DIBROMO-2,4 BICYCLO[3.2.1]OCTANONE-3)

Ab coordonnées		Conformation chaise												Ab coordonnées	
		Bren 10-18 (diéq)						Bren 9-17 (diax)							
x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
3	0	0	3	0	0	3	0	0	0	0	0	3	0	0	
2	1.211	0.750	2	1.286	0.792	2	1.312	0.748	2	1.290	0.784	2	1.290	0.784	
1	1.165	2.269	1	1.175	2.001	1	1.153	2.268	1	1.173	2.061	1	1.173	2.061	
8	-0.004	2.757	7	0.768	1.559	8	-0.035	2.743	8	-0.731	1.708	7	0.768	1.708	
5	-1.181	2.272	6	-0.768	1.559	5	-1.185	2.271	5	-1.185	2.288	6	-0.768	2.288	
4	-1.311	0.750	5	-1.175	2.001	4	-1.312	0.748	4	-1.173	2.061	5	-1.173	2.061	
10	2.489	0.023	4	-1.286	0.792	10	1.965	0.350	10	1.965	0.350	4	-1.290	0.784	
9	1.844	0.546	8	0	2.880	9	2.258	0.378	9	2.258	0.378	8	0	2.913	
7	0.759	2.612	9	1.485	1.559	7	0.752	2.606	7	0.752	2.606	9	1.858	1.809	
11	2.108	2.780	10	2.800	-0.326	11	2.093	2.783	11	2.093	2.783	10	2.101	0.142	
20	-0.003	3.842	11	2.124	2.574	20	-0.012	3.827	20	-0.012	3.827	11	2.126	2.627	
19	-0.005	2.293	12	1.136	2.278	19	-0.017	2.254	19	-0.017	2.254	12	1.137	2.470	
6	-0.779	2.663	13	1.178	0.584	6	-0.786	2.660	6	-0.786	2.660	13	1.176	2.973	
16	-2.125	2.776	14	-1.136	2.278	16	-2.130	2.772	16	-2.130	2.772	14	-1.137	2.470	
18	-2.483	0.026	15	-1.178	0.584	18	-1.968	0.343	18	-1.968	0.343	15	-1.176	0.749	
17	-1.835	0.536	16	-2.124	2.574	17	-2.242	0.355	17	-2.242	0.355	16	-2.126	2.627	
12	1.113	1.866	17	-1.485	1.159	12	-1.108	1.854	12	-1.108	1.854	17	-1.858	1.809	
13	1.167	3.578	18	-2.800	-0.326	13	1.162	3.571	13	1.162	3.571	18	-2.101	0.142	
14	-1.209	1.986	19	0	3.049	14	-1.210	1.973	14	-1.210	1.973	19	0	3.026	
15	-1.124	3.672	20	0	3.831	15	-1.130	3.669	15	-1.130	3.669	20	0	3.982	
21	-0.005	-1.225	0	21	0	-1.225	0	-1.225	21	-0.004	-1.225	0	21	0	

34 Variables

12 Variables

34 Variables

12 Variables

Conformation bateau									
Br en 10-18 (diax)					Br en 9-17 (diéq)				
Ab					Ab				
x	y	z	x	z	x	y	x	y	z
0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
1-315	0-743	0	2	1-313	0-746	0	0-746	0	0
1-153	2-269	-0-062	1	1-152	2-267	-0-145	2-267	-0-145	-0-145
-0-004	2-599	-1-022	8	-0-017	2-557	-1-103	2-557	-1-103	-1-103
-1-185	2-271	-0-091	5	-1-190	2-270	-0-149	2-270	-0-149	-0-149
-1-315	0-743	0	4	-1-313	0-746	0	0-746	0	0
2-391	0-210	1-524	10	1-873	0-512	0-941	0-512	0-941	0-941
1-914	0-412	-0-886	9	2-421	0-090	-1-451	0-090	-1-451	-1-451
0-734	2-867	1-293	7	0-754	2-879	1-209	2-879	1-209	1-209
2-095	2-740	-0-408	11	2-091	2-719	-0-522	2-719	-0-522	-0-522
-0-000	3-653	-1-294	20	-0-015	3-598	-1-424	3-598	-1-424	-1-424
0-002	1-976	-1-915	19	-0-021	1-884	-1-959	1-884	-1-959	-1-959
0-803	2-931	1-245	6	-0-784	2-928	1-182	2-928	1-182	1-182
-2-126	2-719	-0-466	16	-2-134	2-703	-0-534	2-703	-0-534	-0-534
-2-370	0-232	1-545	18	-1-877	0-502	0-936	0-502	0-936	0-936
-1-912	0-385	-0-877	17	-2-407	0-062	-1-449	0-062	-1-449	-1-449
1-076	2-265	2-133	12	1-108	2-276	2-044	2-276	2-044	2-044
1-151	3-865	1-415	13	1-164	3-883	1-310	3-883	1-310	1-310
-1-245	2-418	2-098	14	-1-208	2-398	2-033	2-398	2-033	2-033
-1-136	3-968	1-259	15	-1-127	3-961	1-206	3-961	1-206	1-206
0-001	-1-225	0	21	-0-003	-1-225	0	-1-225	0	0

34 Variables

34 Variables

TABLEAU VIII (ANGLES). (cis DIBROMO-2,4 BICYCLO[3.2.1]OCTANONE-3)

CONFORMATIONS CHAISE				CONFORMATIONS BATEAU			
Br en 10-18 (dieq)		Br en 9-17 (diax)		Br en 10-18 (diax)		Br en 9-17 (dieq)	
Ab	Angles	Ab	Angles	Ab	Angles	Ab	Angles
2.3.4	120-47	2.3.4	116-71	120-64	117-39	121-06	120-80
3.2.1	114-15	3.2.1	110-61	113-58	110-20	113-40	113-46
2.1.7	110-38	2.1.7	110-88	109-79	112-02	112-27	109-76
13.7.1	110-54	13.7.1	112-11	110-55	112-02	110-53	110-53
2.1.8	108-85	2.1.8	108-61	109-08	109-44	108-50	108-97
1.8.5	99-34	1.8.5	99-58	98-85	99-35	98-86	99-09
9.2.3	108-83	9.2.3	108-86	109-23	111-10	108-71	109-23
10.2.3	109-95	10.2.3	111-22	109-32	108-71	110-35	109-34
1.7.12	111-95	1.7.12	109-77	111-69	109-82	112-29	111-70
7.1.8	105-15	7.1.8	103-88	105-95	103-94	105-13	106-01
12.7.13	108-09	12.7.13	107-73	108-32	107-88	107-43	108-51
9.2.10	104-20	9.2.10	105-91	104-94	105-46	104-08	105-27
19.8.20	110-32	19.8.20	110-19	111-04	109-96	110-42	108-51
34 variables	12 variables	34 v	12v	34v	12v	34v	12v

du moment dipolaire expérimental de 4.20 D en bon accord avec la valeur de 4.12 D calculée pour cette même conformation en utilisant les moments de liaison suivants: C—Br = 1.9D et C=O : 2.9D.

L'ensemble des phénomènes expérimentaux, et en particulier l'étude de la stéréochimie des couplages à longue distance avaient conduit à attribuer à la cétone dibromée une conformation chaise aplatie ayant les deux bromes axiaux en tout point semblable à celle obtenue par le calcul.⁴³

D'une façon générale, l'examen des tableaux et des figures correspondant à ces ensembles de calcul montre que pour une conformation et une configuration données, on peut obtenir des minima énergétiques très différents suivant les paramètres utilisés. Malgré ces différences d'énergies, les géométries correspondantes sont très voisines. Ceci montre très nettement que dans ce type de calcul, on peut accorder un crédit relativement grand aux résultats géométriques, mais qu'il faut être très prudent en ce qui concerne les données énergétiques.

A ce niveau il nous a paru intéressant de comparer les résultats de nos calculs pour différents dérivés bromés, présentant des situations opposées dans le cadre de la théorie de l'effet réflexe.^{33a, 43}

En ce qui concerne les dérivés monobromés, les différences d'énergie mentionnées dans le Tableau X concernent évidemment des *équilibres conformationnels*. Dans le cas du dérivé monobromé de la cyclohexanone et de la bicyclo[3.2.1]octanone -3, les conformères à brome axial sont favorisés, mais le brome axial est nettement plus favorisé ($W_{ax} - W_{eq} = -1.33$) dans la bromo -2 bicyclo[3.2.1]octanone -3 à cause de l'effet de pincement dû au pont éthane qui *stabilise* les groupements axiaux de l'autre côté du cycle (effet anti-réflexe). Dans le cas de la tétraméthyl -3,3,5,5 cyclohexanone, le conformère à brome axial est moins favorisé ($W_{ax} - W_{eq} = -0.41$) à cause de l'effet d'écartement des méthyles axiaux qui *déstabilise* les groupements axiaux de l'autre côté du cycle (effet réflexe).

Pour ce qui est des dérivés dibromés, les différences d'énergies rapportées dans le Tableau X concernent des *équilibres chimiques*. C'est ainsi que l'on constate que dans le cas de la tétraméthyl -3,3,5,5 cyclohexanone l'isomère diéquatorial est nettement plus favorisé par rapport à l'isomère diaxial ($W_{di_{ax}} - W_{di_{eq}} = 2.22$ kcal) que ce n'est le cas dans la cyclohexanone, ($W_{di_{ax}} - W_{di_{eq}} = 1.47$ kcal). Ceci est dû à l'effet réflexe. Par contre l'effet anti-réflexe stabilise l'isomère ayant deux bromes axiaux dans le cas de la bicyclo[3.2.1]octanone ($W_{di_{ax}} - W_{di_{eq}} = -0.96$ kcal). Etant donné la différence d'énergie relativement faible entre les deux isomères, on peut penser pouvoir observer le dérivé diéquatorial dans des conditions d'équilibre. L'expérience et le calcul montrent en fait que le dérivé *trans*, sous la conformation chaise, est plus stable (Energie = 28.086 kcal, Tableau XI) que le dérivé diéquatorial (Energie = 28.157 kcal, Tableau IX).

Il est évident que pour faire cette dernière comparaison on est obligé d'utiliser les valeurs données par le calcul à 34 variables avec les paramètres Ab, qui montrent d'ailleurs que l'isomère diaxial reste toujours le plus stable (Energie = 27.424 kcal).

trans Dibromo -2,4 bicyclo[3.2.1]octanone -3 (Fig. 9, Tableau XI) (34 variables).

Les calculs sont effectués avec les paramètres Ab. Les bromes sont en 10 et en 17 (Fig. 3). Comme nous venons de le voir, les résultats montrant la stabilité relative des divers dérivés dibromés sont les plus intéressants. Les données expérimentales

TABLEAU IX. (cis DIBROMO-2,4 BICYCLO[3.2.1]OCTANONE-3)

	Conformations chaise											
	Br en 10-18 (dieq)						Br en 9-17 (diax)					
	Ab	Ab	Aa	Bb	Ba	Ba	Ab	Ab	Ab	Ab	Aa	Ba
<i>Dièdres</i>												
0 = C-C-Eq	48-17	15-03	13-73	29-27	25-90	25-90	23-86	50-75	23-86	24-98	37-53	35-92
0 = C-C-Ax	65-38	101-30	102-96	85-34	89-38	89-38	91-76	64-48	91-76	91-14	77-41	78-92
<i>Energie*</i>												
28-157	26-237	23-936	29-279	27-150	27-150	27-150	25-284	27-424	25-284	23-218	29-481	27-400
32-591	29-200	26-855	29-279	27-150	27-150	27-150	28-286	30-458	28-286	26-196	29-481	27-400
4-434	2-963	2-919	2-919	2-919	2-919	2-919	3-002	3-034	3-002	2-978	29-481	27-400
4-592	4-151	1-092	4-288	1-451	1-451	1-451	4-438	2-851	4-438	1-518	3-905	0-987
10-586	9-515	10-123	10-027	10-240	10-240	10-240	9-623	10-269	9-623	10-344	10-018	10-742
9-098	6-654	6-770	7-965	8-399	8-399	8-399	6-865	9-349	6-865	6-937	7-556	7-695
8-316	8-881	8-870	7-000	7-061	7-061	7-061	7-361	7-989	7-361	7-396	8-001	7-977
120-47	116-71	116-71	118-50	117-86	117-86	117-86	117-39	120-64	117-39	116-60	118-97	118-82
3-023	0	0	0	0	0	0	0	3-096	0	0	0	0
entre	1740et	1750cm ⁻¹	1750cm ⁻¹	1725cm ⁻¹	1725cm ⁻¹	1725cm ⁻¹	1716à	1730cm ⁻¹	1716à	1720à	1728cm ⁻¹	1728cm ⁻¹
<i>μ_D</i>	5-078D	5-173D	5-156D	281 nm	277 nm	277 nm	4-117D	4-879D	4-117D	4-139D	337 nm	338.5 nm
<i>λ_{max}</i>	309 nm	270 nm	270 nm	281 nm	277 nm	277 nm	347 nm	331.5 nm	347 nm	348 nm	337 nm	338.5 nm
<i>α</i>	173.5°	142-12	141-31	175°	175°	175°	146-47°	175°	146-47°	147-25°	337 nm	338.5 nm
<i>β</i>	108°	110-54°	109-83°	108°	108°	108°	109-76°	108°	109-76°	109-15°	337 nm	338.5 nm
<i>γ</i>	111°	114-24°	114-83°	114°	114°	114°	115-21°	114°	115-21°	115-85°	337 nm	338.5 nm
<i>δ</i>	141°	135-22°	135-34°	138°	138°	138°	135-03°	138°	135-03°	135-00°	337 nm	338.5 nm
	34 variables		12 variables	34 variables	34 variables	34 variables	12 variables	34 variables	12 variables	12 variables	12 variables	12 variables

Conformations bateau												
Bren 10-18 (diax)						Bren 9-17 (dieq)						
	Ab	Ab	Aa	Bb	Ba	Ab	Ab	Aa	Ab	Bb	Ba	
Dièdres												
0 = C-C-Eq	5666	5603	5521	5593	5575	5241	5241	5584	5641	5673	5659	
0 = C-C-Ax	5690	5624	5728	5672	5701	6298	6298	5698	5694	5748	5670	
Energie*	29-140	29-949	28-299	28-299	28-299	28-680	28-680	28-222	28-965	28-222	28-222	
ΣW	33-460	34-819	33-131	34-030	32-851	31-594	31-594	31-056	31-792	28-715	28-326	
W_L	4-320	4-870	4-832	4-870	4-832	2-914	2-914	2-834	2-827	2-834	2-834	
W_a	4-518	6-521	4-791	6-847	5-573	2-865	2-865	2-320	3-765	3-876	3-083	
W_b	11-370	11-138	11-152	10-948	10-982	10-282	10-282	11-360	10-695	10-557	10-994	
W_d	9-574	9-133	9-133	7-666	7-754	10-092	10-092	9-194	9-180	7-738	7-704	
W_{dp}	7-998	8-026	8-053	8-568	8-542	8-356	8-356	8-181	8-153	6-545	6-545	
Angle 2-3-4	121-06	119-51	119-61	119-52	119-54	120-80	120-80	119-54	119-73	119-57	119-49	
Dièdres 5-6-7-1	4-065	0	0	0	0	3-11°	3-11°	0	0	0	0	
$\nu_{C=O}$	1725 cm ⁻¹		environ-			1730 cm ⁻¹						
μ_b	4-942D	4-942D	4-957D	313 nm	313.5 nm	5-081D	5-081D	4-994D	4-984D	313 nm	313 nm	
λ_{max}	313.5 nm	312.5 nm	314 nm	313 nm	313.5 nm	307.5 nm	307.5 nm	312 nm	313 nm	313 nm	313 nm	
α	178°	178-92°	179.81°	174°	174°	174°	174°	178-82°	179-53°	178-82°	178-82°	
β	110-5°	110-63°	110-52°	108°	108°	108°	108°	110-70°	110-10°	110-70°	110-70°	
γ	111-5°	113-51°	113-51°	113-5°	113-60°	113-5°	113-5°	113-66°	113-60°	113-66°	113-66°	
δ	138°	135-85°	135-98	138-5°	138-5°	138-5°	138-5°	135-64°	136-30°	135-64°	135-64°	
	34 variables		12 variables		12 variables	34 variables		12 variables		12 variables		

* Voir le Tableau V pour la signification des termes.

Energie = $\Sigma W - W_L$

$\Sigma W = W_a + W_b + W_d + W_{dp}$

α angle sur la projection dans le plan yz

β 2-1-7

γ 2-1-8

δ 7-1-8

dans l'IR et dans l'UV⁴³ sont respectivement $\nu_{C=O} = 1735$ cm et $\lambda_{max} = 306$ nm. Elles sont en bon accord avec les valeurs calculées, mais ne permettent pas de distinguer entre la conformation chaise et la conformation bateau. Ceci n'est pas étonnant si l'on considère que le caractère axial et équatorial des liaisons est fortement atténué dans ces systèmes. En fait expérimentalement, c'est surtout la RMN qui a permis de mettre en évidence le dérivé *trans*. Les moments dipolaires calculés avec $\mu_{C=O} = 2.9D$, $\mu_{C-Br_{ax}} = 2D$, $\mu_{C-Br_{eq}} = 2.1D$ sont relativement différents, mais il n'y a pas de valeur expérimentale, le produit étant trop instable, pour qu'on dispose de grandes quantités suffisamment pures.

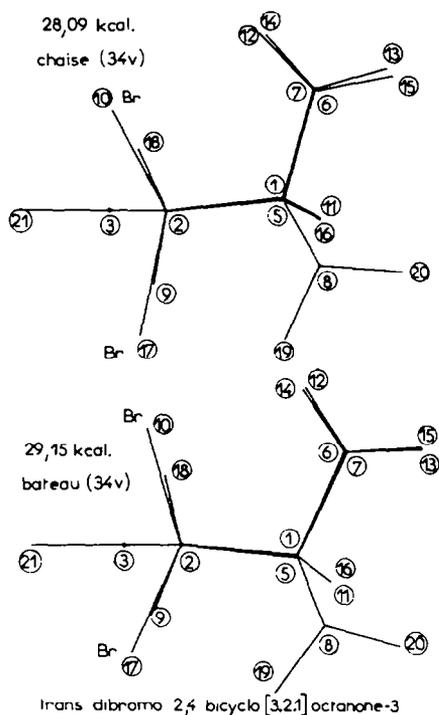


FIG 9

CONCLUSION

Pour contrôler les résultats de calculs, on peut disposer de renseignements expérimentaux concernant la structure et l'énergie.

Les informations structurales proviennent de l'application des méthodes de diffraction, des méthodes spectroscopiques, de la mesure de moments dipolaires et d'études de réactivité.

La diffraction des rayons X est utilisée essentiellement pour les solides, donc en phase condensée, quand les interactions intermoléculaires sont importantes. Les informations recueillies ne sont donc pas comparables aux résultats de calculs qui supposent la molécule isolée. La diffraction électronique en phase vapeur ne permet

pas de déceler les atomes légers. Les spectres demandent une interprétation et les différents auteurs ne sont pas toujours conduits à des résultats concordants.^{45, 46} La diffraction des neutrons remédie à cet inconvénient mais les difficultés expérimentales sont grandes et la méthode n'est utilisée que pour la localisation des atomes d'hydrogène dans les structures connues par ailleurs par diffraction X.

Aucun résultat obtenu par ces méthodes n'est connu concernant les molécules étudiées ici.

TABLEAU X. (EFFETS REFLEXE ET ANTI-REFLEXE)

	Cyclohexanone $\alpha\alpha'$ Dibromée		Tetramethyl - 3,3,5,5 Cyclohexanone $\alpha\alpha'$ Dibromée		Bicyclo [3.2.1] Octanone - 3 $\alpha\alpha'$ Dibromée	
	di ax	di eq	di ax	di eq	di ax	di eq
ΣW	10.68	8.95	28.57	25.18	28.29	29.20
W_L	2.72	2.44	1.38	0.21	3.00	2.96
$\Sigma W - W_L = W$	7.96	6.49	27.19	24.97	25.28	26.24
$W_{di\ ax} - W_{di\ eq}$	1.47		2.22		-0.96	

	Cyclohexanone α Bromée		Tetramethyl - 3,3,5,5 Cyclohexanone α Bromée		Bicyclo [3.2.1] Octanone - 3 α Bromée	
	ax	eq	ax	eq	ax	eq
ΣW	5.77	6.02	26.65	25.95	24.90	26.84
W_L	1.87	1.24	1.23	0.12	1.58	2.19
$W = \Sigma W - W_L$	3.89	4.78	25.41	25.82	23.32	24.65
$W_{ax} - W_{eq}$	-0.89		-0.41		-1.33	

Il n'est fait état d'aucun spectre de microondes. Les autres méthodes spectroscopiques (IR, UV, RMN) et la mesure de moments dipolaires donnent des résultats qui ne sont liés aux paramètres purement structuraux d'une molécule que par des relations quantitatives discutées. Ce sont les seuls moyens de contrôle dont nous avons disposé, avec les résultats de réduction des cétones et bromocétone en alcools. Nous préparons une étude analogue sur la stéréochimie des alcools de cette série.

Les chaleurs de formation et les constantes d'équilibre entre conformères ou isomères ne sont pas connues.

Des calculs préliminaires² de molécules pour lesquelles on dispose de résultats de diffraction et de données énergétiques ont conduit à des modèles en accord satisfaisant avec les informations expérimentales. Ce sont les progrès des méthodes physiques qui peuvent permettre d'affiner la méthode de calcul. Dans la mesure où celle-ci conduit à des résultats qui sont dans les limites d'erreur de l'expérience pour un certain nombre de cas, on peut accorder un égal crédit aux résultats obtenus par le calcul quand on ne dispose pas des mêmes moyens de contrôle expérimentaux.

Nous avons montré que la géométrie était relativement peu sensible au jeu de fonctions utilisé; on peut en conclure que les résultats géométriques sont plus sûrs que les résultats énergétiques. Mais des valeurs assez différentes des énergies peuvent correspondre aux mêmes géométries. C'est donc que la géométrie ne constitue pas un bon moyen de contrôle pour le choix des paramètres de calcul. On peut regretter que les résultats expérimentaux soient rares.

TABLEAU XI. (TRANS-DIBROMO-2,4 BICYCLO[3.2.1]OCTANONE-3) 34 VARIABLES

CONFORMATION CHAISE				CONFORMATION BATEAU			
Coordonnées			Angles	Coordonnées			Angles
x	y	z		x	y	z	
3	0	0	120.43°	3	0	0	119.93°
2	1.311	0	114.34°	2	1.307	0	114.56°
1	1.171	0.186	108.65°	1	1.164	-0.137	109.15°
8	0.010	-0.692	114.41°	8	-0.008	-1.093	114.75°
5	-1.171	0.161	105.29°	5	-1.170	-0.142	105.21°
4	-1.311	0.750	104.94°	4	-1.307	0.756	104.70°
10	2.518	-0.004	99.10°	10	2.357	1.562	98.61°
9	1.822	0.562	111.01°	9	1.929	-0.384	110.19°
7	0.751	2.630	110.17°	7	0.760	1.193	110.20°
11	2.116	2.776	110.64°	11	2.109	-0.511	110.81°
20	0.012	3.853	104.11°	20	-0.002	-1.383	103.45°
19	0.017	-1.682	110.30°	19	0	-1.977	110.22°
6	-0.787	2.667	107.57°	6	-0.779	1.203	107.82°
16	-2.113	2.781	111.74°	16	-2.116	-0.510	111.87°
18	-1.963	0.347	104.49°	18	-1.873	0.936	104.50°
17	-2.230	-1.668	173°	17	-2.403	-1.456	175°
			α				α
			2.34				2.34
			3.21				3.21
			2.18				2.18
			3.45				3.45
			1.76				1.76
			5.67				5.67
			1.85				1.85
			7.1.11				7.1.11
			2.1.11				2.1.11
			8.1.11				8.1.11
			10.2.9				10.2.9
			19.8.20				19.8.20
			12.7.13				12.7.13
			2.1.7				2.1.7
			7.1.8				7.1.8

12	1-132	1-916	2-350	β	112°	12	1-160	2-407	2-055	β	110°
13	1-139	3-612	1-890	γ	111-5°	13	1-122	3-965	1-236	γ	115-5°
14	-1-209	1-980	2-329	δ	136-5°	14	-1-161	2-341	2-045	δ	134-5°
15	-1-142	3-674	1-816			15	-1-170	3-931	1-264		
21	-0-007	-1-225	0			21	-0-010	-1-225	0		
Energie (kcal/mole) 28-086 = $\Sigma W - W_L$											
Energie (kcal/mole) 29-149											
ΣW 31-603 ΣW 32-913 W_L 3-517 W_L 3-762 W_a 3-226 W_a 3-821 W_b 10-795 W_b 10-747 W_d 8-972 W_d 9-717 W_{dp} 8-611 W_{dp} 8-628 μ_b 4-120 D μ_b 3-762 D $\nu_{C=O}$ 1733 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ 1-735 cm^{-1} λ_{max} 319 nm λ_{max} 320 nm Dièdres O=C-C-Br10 46-43° Dièdres O=C-C-Br10 59-21° O=C-C-Br17 65-04° O=C-C-Br17 52-31° 5-6-7-1 2-11° 5-6-7-1 1-54°											

La méthode de recherche du minimum² permet de connaître la précision sur chaque variable. Lorsqu'une dérivée partielle n'est pas exactement nulle au minimum trouvé, si elle change de signe au dernier pas, on peut admettre comme incertitude absolue sur une variable la différence des valeurs numériques correspondant aux deux avant derniers pas, étant donné que cette dérivée partielle diminue en valeur absolue à mesure qu'on s'approche du minimum. Pour le cyclohexane, cette méthode conduit à une incertitude de 3'' pour les angles, et 10⁻⁵ kcal pour l'énergie.

Il se peut aussi que le minimum mathématique (dérivée partielle nulle) ne corresponde pas à une valeur physiquement acceptable pour une variable, par exemple une valeur numérique qui ne permettrait pas de fermer le cycle dans le cas de molécules cycliques.

Il ressort de ce travail que l'application de la méthode de Westheimer aux cétones bromées ou non, dérivées du bicyclo[3.2.1]octane donne des résultats en bon accord avec ce que l'on sait de l'expérience. En ce qui concerne les énergies, seules les valeurs comparatives peuvent être prises en considération. Nous avons montré qu'on peut accorder plus de crédit aux résultats géométriques qu'aux résultats énergétiques. Dans les molécules qui a priori possèdent un plan de symétrie, l'utilisation d'un programme qui n'impose pas cette symétrie, ne donne pas de précisions supplémentaires telles qu'elles justifient son emploi. En effet, la longueur des calculs et la difficulté de préciser le minimum énergétique croissent avec le nombre de variables.

Dans tous les cas, nous avons pu montrer que l'hydrocarbure et la cétone (carbonyle en 3) ainsi que les dérivés bromés correspondants, ont une conformation privilégiée où le cycle hexagonal est une chaise plus ou moins aplatie.

La théorie de l'Effet Antiréflexe est nettement confirmée, et le pincement dû au pont éthane entraîne :

- l'aplatissement du cycle hexagonal ;
- l'ouverture de l'angle en 3 ;
- la perte du caractère axial ou équatorial des liaisons en α du carbonyl en 3 ;
- la stabilisation des substituants en $\alpha\alpha$ lorsqu'ils sont axiaux ;
- une diminution de l'écart énergétique entre les conformations chaise et bateau du cycle hexagonal.

Ces calculs ont été effectués sur IBM 1130 et sur IBM 360-44 aux Centres de calcul numérique de Marseille St Jérôme et de Marseille-Luminy.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ F. H. Westheimer, dans M. S. Newman, Ed., *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley, New York (1956)
- ² J. Fournier et B. Waegell, *Tetrahedron*, **26**, 3195 (1970)
- ³ B. Waegell et C. W. Jefford, *Bull. Soc. Chim.* 844 (1964)
- ⁴ P. Geneste et G. Lamaty, *Ibid.* 4456 (1967)
- ⁵ J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7036, 7043 (1967)
- ⁶ M. Hanack, *Conformational Theory*, Acad. Press, New York (1965)
- ⁷ N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. VanCattedge, J. A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4345 (1967)
- ⁸ G. H. Pauli, *Ibid.* **90**, 6432 (1968)
- ⁹ A. Almenningsen, O. Bastiansen et P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **15**, 711 (1961); O. Bastiansen et P. N. Skancke, *Adv. Chem. Phys.* **3**, 323 (1960)
- ¹⁰ M. I. Davis et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **18**, 813 (1964)
- ¹¹ ^a D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **33**, 1514, 1518 (1960); *Tetrahedron* **17**, 125 (1962); ^b R. A. Bonham, L. S. Bartell et D. A. Kohl, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4765 (1959)

- ¹² B. M. Mikhailov, *Tetrahedron* **21**, 1277 (1965); M. Gosselin, *J. Chim. Phys.* **66**, 769 (1969)
- ¹³ G. J. Gleicher et P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 582 (1967)
- ¹⁴ N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. H. Wertz, *Ibid.* **93**, 1637 (1971)
- ¹⁵ T. Shimanouchi, Y. Abe et M. Mikami, *Spectrochim. Acta* **24A**, 1037 (1968); E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, p. 112 Interscience (1965); J. P. Lowe, *J. Chem. Phys.* **45**, 3059 (1966); S. S. Butcher et E. B. Wilson, *Ibid.* **40**, 1671 (1964)
- ¹⁶ R. Nelson et L. Pierce, *J. Mol. Spectr.* **18**, 344 (1965); J. D. Swallen et C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **31**, 1562 (1959); C. Kato, S. Konaka, T. Iijima et M. Kimura, *Bull. Soc. Chim. Japan* **42**, 2148 (1969)
- ¹⁷ P. von R. Scheyer et R. D. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 182 (1961)
- ¹⁸ W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne et C. Djerassi, *Ibid.* **83**, 4013 (1961); G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, 166, John Wiley and Sons, Inc., New York (1955); Y. Ohnishi et K. Kozima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1323 (1968)
- ¹⁹ A. Nickon, M. A. Castle, R. Naroda, C. E. Berkoff et R. O. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2185 (1963)
- ²⁰ B. Waegell et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 496 (1963)
- ²² C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 415 (1960)
- ²³ R. N. Jones, D. A. Ramsay, F. Herling et K. Dobriner, *Ibid.* **74**, 2828 (1952); R. N. Jones, *Ibid.* **75**, 4839 (1953)
- ²⁴ E. J. Corey, *Ibid.* **75**, 2301, 2397, 4832 (1953); E. J. Corey, T. H. Topie et W. A. Wozniak, *Ibid.* **77**, 5415 (1955); E. J. Corey, H. J. Burke, *Ibid.* **77**, 5418 (1955)
- ²⁵ J. Allinger et N. L. Allinger, *Tetrahedron* **2**, 64 (1958); N. L. Allinger et J. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5476 (1958); N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja et N. A. Le Bel, *Ibid.* **82**, 5877 (1960)
- ²⁶ W. D. Kumler et A. C. Huitric, *Ibid.* **78**, 3369 (1956)
- ²⁷ J. Fishman, *J. Org. Chem.* **27**, 1745 (1962)
- ²⁸ F. V. Brucher, T. Roberts, S. J. Barr et N. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1507 (1956); **81**, 4915 (1959)
- ²⁹ R. C. Cookson, *J. Chem. Soc.* 282 (1954); R. C. Cookson et S. H. Dangeaonker, *Ibid.* 352 (1955)
- ³⁰ A. Julg, *J. Chem. Phys.* **58**, 453 (1956)
- ³¹ E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 175 (1954)
- ³² J. Meinwald et A. Lewis, *Ibid.* **83**, 2769 (1961); A. Rassat, C. W. Jefford, J. M. Lehn et B. Waegell, *Tetrahedron Letters* 233 (1964); C. W. Jefford et B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. Belges* **79**, 427 (1970)
- ³³ J. M. Lehn et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim.* 1113 (1963)
- ³⁴ L. G. G. Goaman et D. F. Grant, *Acta Cryst.* **17**, 1604 (1964)
- ³⁵ L. C. G. Goaman et D. F. Grant, *Tetrahedron* **19**, 1531 (1963)
- ³⁶ P. Laslo et A. Speert, *Comm. à la 156ème réunion de l'Am. Chem. Soc.*, Atlantic City, 8-13 Sept. (1968)
- ³⁷ B. Waegell, P. Pouzet et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim.* 1821 (1963)
- ³⁸ H. Piotrowska, W. Wojnarowski, B. Waegell et G. Ourisson, *Ibid.* 3511 (1965)
- ³⁹ J. F. Biellmann, R. Hanna, G. Ourisson, C. Sandris et B. Waegell, *Ibid.* 1429 (1960)
- ⁴⁰ B. Waegell et G. Ourisson, *Ibid.* 495 (1963)
- ⁴¹ M. Fetizon, J. Goré, P. Laslo et B. Waegell, *J. Org. Chem.* **31**, 4047 (1966)
- ⁴² Dang Quoc Quan, *C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C*, **267**, 1074 (1968)
- ⁴³ C. W. Jefford et B. Waegell, *Tetrahedron Letters* 1981 (1963)
- ⁴⁴ G. Dallinga et M. L. H. Toneman, *Rec. Trav. Chim. Pays. Bas.* **88**, 185 (1969)
- ⁴⁵ M. I. Davis et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181 (1963)
- ⁴⁶ H. R. Buys et H. J. Geise, *Tetrahedron Letters* 2991 (1970)