

INFLUENCE DE LA TAILLE DU CYCLE SUR LE MECANISME DE L'ACETOLYSE DE *p*-BROMOBENZENESULFONATES DE CYCLOALKYLMETHYLE ET DE CYCLOALKENYLMETHYLE*

C. CHUIT, H. FELKIN, G. LE NY, C. LION et L. PRUNIER
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91-Gif-sur-Yvette

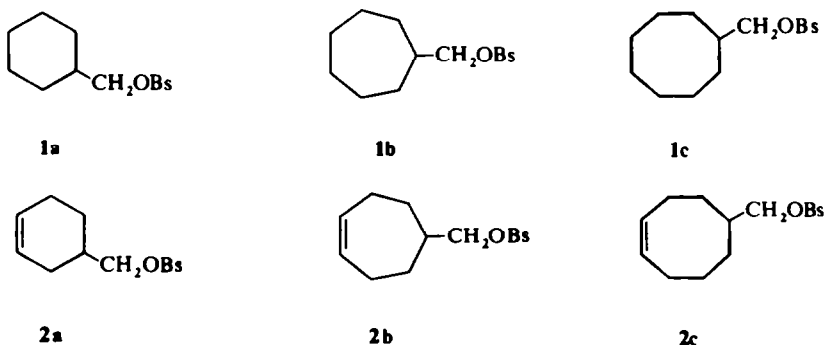
(Received in France 10 April 1972; Received in the UK for publication 18 May 1972)

Résumé— L'acétolyse des brosylates de cycloheptylméthyle **1b** et de cyclooctylméthyle **1c** est environ 4 fois plus rapide, à 80°, que celle du brosylate d'isobutyle; il semble que ceci soit dû à une participation de l'hydrogène en β . Les brosylates de cycloheptène-4 yl méthyle **2b** et de cyclooctène-4 yl méthyle **2c** s'acétolysent, avec participation de la double liaison, respectivement 250 et 350 fois plus rapidement, à 80°, que le brosylate d'isobutyle et conduisent principalement aux acétates d'*endo* bicyclo[3.2.1]octyle-2 **8a** et d'*endo* bicyclo[3.3.1]nonyle-2 **11a**, respectivement. L'acétolyse du brosylate de cyclohexène-3 yl méthyle **2a** se fait sans participation et conduit à l'acétate de cyclohexène-3 yl méthyle (7).

Abstract— Cycloheptylmethyl brosylate (**1b**) and cyclooctylmethyl brosylate (**1c**) undergo acetolysis at 80°, about four times faster than isobutyl brosylate; this acceleration appears to be due to β -hydrogen participation. 4-Cycloheptenylmethyl brosylate (**2b**) and 4-cyclooctenylmethyl brosylate (**2c**) undergo acetolysis at 80°, with double bond participation, 250 and 350 times faster than isobutyl brosylate, respectively, the major products being *endo* 2-bicyclo[3.2.1]octyl acetate **8a** and *endo* 2-bicyclo[3.3.1]nonyl acetate **11a**. Acetolysis of 3-cyclohexenylmethyl brosylate (**2a**) leads (without participation) to 3-cyclohexenylmethyl acetate (7).

LA PARTICIPATION DES ÉLECTRONS π d'une double liaison non homoallylique lors de la solvolysé de composés insaturés a été mise en évidence pour la première fois en 1960.^{1,2} Depuis, cette réaction a été très étudiée et est maintenant bien connue.^{3,5}

Dans ce travail, nous décrivons l'influence de la taille du cycle sur l'acétolyse des brosylates éthyléniques **2a**, **2b** et **2c**. Afin d'avoir des comparaisons avec la série



* Ce travail recouvre le Diplôme d'Etudes Supérieures de L. Prunier Paris (1962) et, en partie, la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques de G. Le Ny, Paris (1964)

saturée, les acétolyses des brosylates **1b** et **1c** ont également été étudiées, celle du brosylate de cyclohexylméthyle **1a** ayant déjà été décrite.⁶ Les résultats concernant les brosylates insaturés **2a**, **2b** et **2c** ont fait l'objet de deux notes préliminaires.^{2,7} nous nous contenterons donc d'en rappeler brièvement les conclusions principales et d'en décrire en détail les résultats expérimentaux.

RESULTATS

Préparation des brosylates

Les brosylates **1** et **2** ont été préparés à partir des acides **3** par des réactions classiques (Schéma 1).

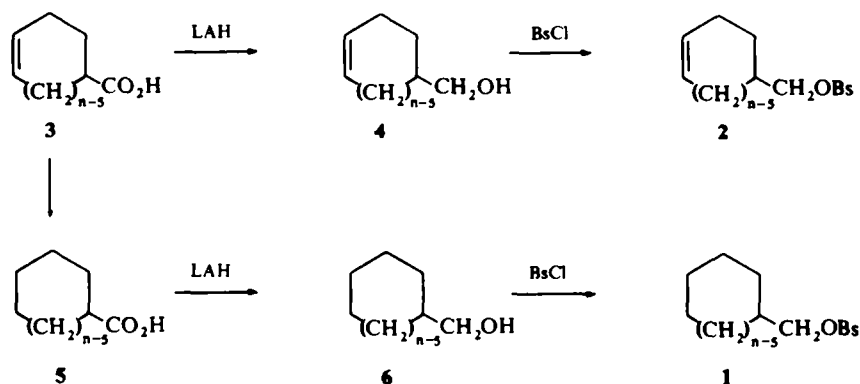


Schéma 1. Préparation des brosylates **1** et **2** (**a**: $n = 6$; **b**: $n = 7$; **c**: $n = 8$).

Etudes cinétiques

Les vitesses d'acétolyse des brosylates **1** et **2** ont été mesurées à 79-9°. Dans le Tableau 1, on compare ces vitesses à celle du brosylate d'isobutyle pris comme référence.

TABLEAU 1. VITESSES RELATIVES D'ACÉTOLYSE, À 79-9°, DES BROSYLATES **1** ET **2** PAR RAPPORT À CELLE DU BROSYLATE D'ISOBUTYLE (k/k_{i-Bu}). COMPARAISON ENTRE LES VITESSES D'ACÉTOLYSE DES COMPOSÉS INSATURÉS **2** ET CELLES DES COMPOSÉS SATURÉS **1** CORRESPONDANTS (k_{ins}/k_{sat}).

	k/k_{i-Bu}	k_{ins}/k_{sat}
1a	0.85 ^{6a}	
2a	0.43	0.51
1b	4.03	
2b	251	62
1c	4.96	
2c	346	70

Produits formés lors de l'acétylolyse des brosylates 2

Les différents produits résultant de l'acétylolyse des brosylates insaturés figurent dans le Schéma 2. Le brosylate **2a** conduit principalement (~90%) à l'acétate correspondant **7**. S'il se forme de l'acétate de norbornyle il ne s'en forme pas plus de 0.5% (partie expérimentale). Ce résultat est semblable à ceux obtenus à partir des mésylate,⁸ tosylate⁹ et nosylate¹⁰ correspondants.

Avec les brosylates **2b** et **2c** nous obtenons principalement des produits de cyclisation. A partir du brosylate **2b**, il se forme préférentiellement l'acétate **8a** (93%) accompagné de l'acétate **9a** (4%) et d'un autre acétate (3%), dont nous avons admis,⁷ par analogie avec les résultats obtenus par Berson *et al.*,¹¹ qu'il s'agissait de l'acétate de bicyclo[2.2.2]octyle-2 **10a**. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par Goering et Fickes.¹²

Le brosylate **2c** conduit à 15% d'oléfines (non identifiées) et à un mélange d'acétates dont les proportions sont indiquées dans le Schéma 2.* Il se forme également environ 1% d'un acétate non identifié. Nous n'avons pu, par CPG, séparer les acétates *endo* et *exo* **13a** mais il est probable que l'acétate *endo* est prédominant. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par Cope *et al.*¹⁴ à partir du brosylate **2c** et à ceux obtenus par Hanack *et al.*¹⁵ et par Baggaley *et al.*¹⁶ à partir du tosylate correspondant.

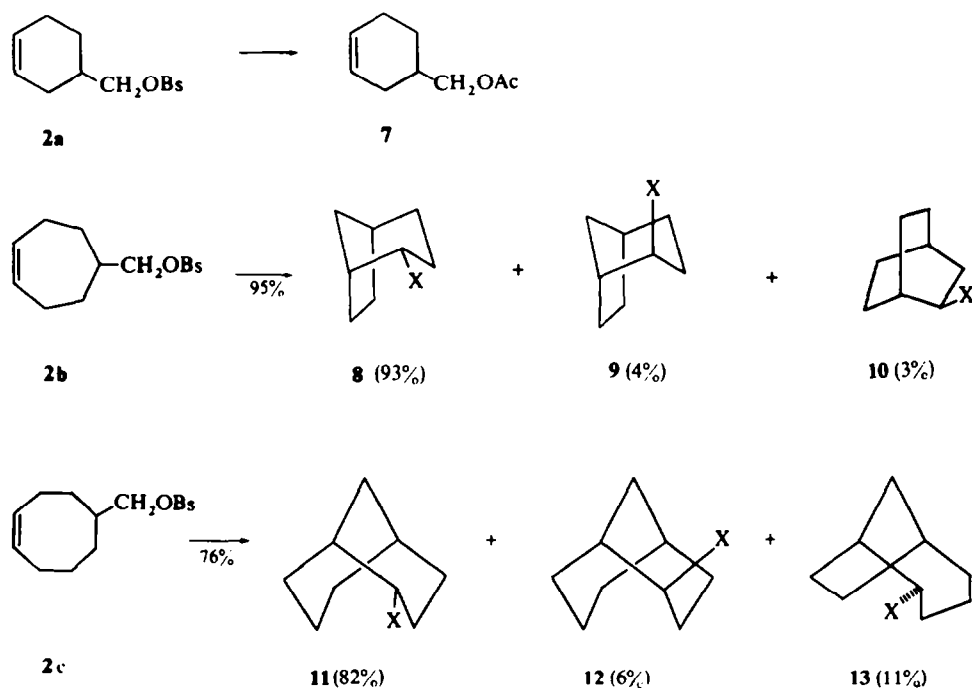


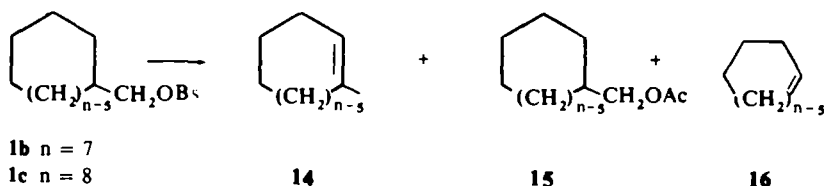
SCHÉMA 2. (a: X = OAc; b: X = OH)

* Les résultats publiés dans notre note préliminaire⁷ diffèrent de ceux-ci. M. M. Hartmann¹³ nous a donné depuis des mélanges de bicyclo[4.2.1]nonanols-2 *endo* et *exo* qui nous ont permis de voir que les alcools **11b** et **13b** ne sont pas séparés en CPG dans les conditions que nous avons employées. Le produit prédominant (91%) que nous avons mis en évidence est en fait l'alcool **11b** contenant environ 10% des alcools **13b** (partie expérimentale).

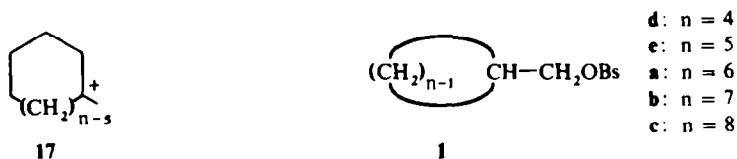
DISCUSSION

Série saturée: brosylates **1b** et **1c**

Contrairement au brosylate **1a**, qui réagit à la même vitesse que le brosylate d'isobutyle,^{6a} les brosylates **1b** et **1c** s'acétolysent environ 4 fois plus rapidement que le brosylate d'isobutyle (Tableau 1). D'autre part, ils conduisent, tous les deux,



principalement aux carbures **14** (~70%), accompagnés des acétates de substitution directe **15** (~20%):* il y a au plus 4% de produits provenant d'une extension de cycle **16**.¹⁷ Ceci peut s'expliquer, dans les deux cas, par une participation de l'hydrogène en β conduisant aux cations tertiaires **17**, ces derniers conduisant aux oléfines **14**.



De telles participations d'hydrogène ont été mises en évidence par Winstein et Takahashi¹⁹ dans la solvolysse du tosylate de méthyl-3 butyle-2, par Huisgen *et al.*²⁰ dans la formolyse du tosylate de cyclohexylméthyle et par Shiner et Jewett²¹ dans l'acétolyse du brosylate de *t*-butyl-4 cyclohexyle *cis*.

Ces résultats permettent de tirer quelques conclusions sur le changement de mécanisme de l'acétolyse des brosylates de cycloalkylméthyle **1** lorsque la taille du cycle varie de 4 à 8 chaînons. Les acétolyses des brosylates de cyclobutylméthyle **1d**¹⁸ et de cyclopentylméthyle **1e**⁶ (et du nosylate de cyclopentylméthyle²²) sont plus rapides que celle du brosylate d'isobutyle (et du nosylate d'isobutyle) et conduisent préférentiellement à des produits d'agrandissement de cycle. Ceci indique que la migration du chaînon a lieu d'une façon concertée, ce qui entraîne une décompression stérique et conduit à un état de transition dont l'énergie est plus basse que celle de l'état de transition de la réaction de substitution directe. Au contraire, le brosylate de cyclohexylméthyle **1a**^{6a} s'acétolyse avec une vitesse comparable à celle du brosylate d'isobutyle et conduit principalement à l'acétate correspondant.^{6b} Le cycle cyclohexanique est parfaitement stable et une migration concertée soit d'un chaînon, soit d'un hydrogène, conduirait à un état de transition d'énergie supérieure à celui de la

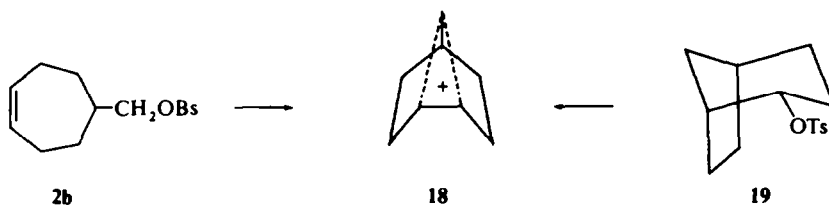
* Wilt et Roberts¹⁸ ne signalent que l'obtention de l'acétate de substitution directe dans l'acétolyse du brosylate **1b**.

réaction de substitution.* Dans le cas des brosylates de cycloheptylméthyle **1b** et de cyclooctylméthyle **1c** on a une vitesse d'acétylyse plus élevée que celle du brosylate d'isobutyle et il semble qu'on obtienne principalement des produits provenant d'une migration d'hydrogène.¹⁷ Ici encore on a des cycles tendus et la migration (concertée) de l'hydrogène en β du groupe brosyloxy fait passer le nombre de coordination du carbone intracyclique de 4 à 3 ce qui est stériquement avantageux.²³

Série insaturée: brosylates **2a**, **2b** et **2c**

L'interprétation des résultats obtenus a déjà été discutée dans les deux notes préliminaires^{2,7} relatives à ce travail. Nous nous contenterons d'en rappeler les conclusions.

L'acétylyse du brosylate **2a** a lieu sans participation des électrons π de la double liaison et conduit à l'acétate de substitution **7**. Le cyclisation de ce squelette n'a été obtenue qu'à partir d'un éther d'énol dont la double liaison est beaucoup plus nucléophile.²⁴



L'acétylyse du brosylate **2b** a lieu avec participation des électrons π de la double liaison et se fait par l'intermédiaire de l'ion non classique **18**.² Depuis, ce système a été étudié très en détail par Goering et Fickes,¹² qui ont comparé son comportement solvolytique à celui du tosylate **19**. Ils en ont conclu que ces deux arènesulfonates conduisaient au même intermédiaire non classique **18** (voir également Berson *et al.*¹¹).



Le brosylate **2c** s'acétylyse également avec participation de la double liaison, mais son comportement solvolytique est tout à fait différent de celui du brosylate **20**.⁷ Ceci montre que les deux brosylates **2c** et **20** ne conduisent pas au même intermédiaire non classique, mais vraisemblablement à un intermédiaire classique **21** différemment solvaté suivant qu'il provient de l'un ou de l'autre brosylate.⁷

* Néanmoins, la migration de l'hydrogène en β dans la formolyse du tosylate de cyclohexylméthyle²⁰ est un processus favorable. Dans ce cas, le solvant est moins nucléophile que l'acide acétique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les colonnes employées en chromatographie en phase gazeuse (CPG) sont les suivantes: A: poly(adipate de glycol) (LAC 446), 18%, 5 m. B: diglycérol, 10% 1.5 m. C: tricyanoéthoxypropane, 5%, 3 m. D: diglycérol, 10%, 3 m.

Acide cyclohexène-3 carboxylique 3a. Il a été préparé à partir du butadiène et de l'acide acrylique suivant Werber, *et al.*,²⁵ $Eb_{2,5} = 140.5-141^\circ$, $n_D^{25} = 1.4782$ (lit.²⁵ $Eb_{1,6} = 126^\circ$, $n_D^{25} = 1.4780$).

Acide cycloheptène-4 carboxylique 3b. Il a été préparé en suivant la méthode de Stork,²⁶ légèrement modifiée. 22.2 g (0.4 mole) d'acroléine fraîchement distillée sont ajoutés goutte à goutte à 61 g (0.36 mole) de morpholino-1 cyclopentène²⁷ dans 200 ml de benzène à 0°, puis chauffés deux hr au bain-marie. On obtient 61 g (73%) de morpholino-2 bicyclo[3.2.1]octanone-8, $Eb_{2,5} = 145-165^\circ$ (lit.²⁸ $Eb_{0,2} = 127-140^\circ$). 61 g (0.29 mole) de cette aminocétone et 64 g (0.45 mole) MeI sont laissés 20 h à température ambiante puis chauffés 6 h au reflux. On obtient 84 g (82.5%) d'iodométhylate. 69 g (0.20 mole) de cet iodométhylate et 120 ml de lessive de potasse à 40%, sont chauffés à 110° pendant 20 min. Après isolement, on obtient 16.6 g (60%) d'acide 3b, F (hexane) = 76.5-77° (lit.²⁶ $F = 65-67^\circ$, lit.¹² $F = 70.9-73.9^\circ$).

Acide cyclooctène-4 carboxylique 3c. On a suivi une méthode analogue à celle décrite ci-dessus. La morpholino-2 bicyclo[3.3.1]nonanone-9, $Eb_{0,15} = 155-156^\circ$, $n_D^{25} = 1.5169$ (lit.²⁸ $Eb_1 = 141-147^\circ$, $n_D^{25} = 1.5182$) est obtenu avec un rendement de 69% à partir du morpholino-1 cyclohexène.²⁹ L'acide 3c, $Eb_{0,3} = 103-108^\circ$, $F = 32-34^\circ$ (lit.³⁰ $Eb_{1,1} = 125-126^\circ$, $F = 34.2-35^\circ$, lit.^{15c} $Eb_{1,2} = 148-150^\circ$, $F = 34-36^\circ$) est obtenu avec un rendement de 47%.

Acide cycloheptanecarboxylique 3b. Il a été préparé par hydrogénation de l'acide 3b en présence de Pd/C, $Eb_{2,5} = 154-154.5^\circ$, $n_D^{25} = 1.4700$ (lit.³¹: $Eb_8 = 130-131^\circ$, $n_D^{20} = 1.4753$).

Acide cyclooctanecarboxylique 3c. Il a été préparé par hydrogénation de l'acide 3c en présence de Pd/C, $Eb_{1,6} = 156.5-157^\circ$ (lit.³²: $Eb_{1,1} = 142-145^\circ$).

Alcools 4 et 6. Ils ont été préparés par réduction des acides correspondants par LAH. Leurs constantes physiques sont rassemblées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. CONSTANTES PHYSIQUES DES ALCOOLS 4 ET 6.

Alcool	Eb/mm	n_D^{25}
4a	99.5-100°/25 (lit. ⁹ 102°/19)	1.4824 (lit. ⁹ 1.4828)
4b	109-110°/20 (lit. ^{15c} 106-107°/14)	1.4878
4c	115-118°/16 (lit. ³⁰ 126-127.5/20)	1.4931 (lit. ³⁰ 1.4930)
6b	121°/31 (lit. ³³ 77-87°/4)	1.4737 (lit. ³³ $n_D^{25} = 1.4748$)
6c	116°/16 (lit. ³⁴ 66-68°/0.15)	1.4818 (lit. ³⁴ 1.4810)

p-Bromobenzènesulfonates 1 et 2. Ils ont été préparés suivant la méthode de Tipson³⁵ par action du BsCl sur l'alcool correspondant, dans la pyridine à 0°. Leurs constantes physiques sont indiquées dans le Tableau 3.

Mesures cinétiques. L'acétolyse des *p*-bromobenzènesulfonates a été effectuée dans une solution environ 0.44M KOAc dans AcOH à 79.9°. La solution du BsCl est mise dans des ampoules de 10 ml à raison de 5 ml exactement mesurés. L'évolution de la réaction est suivie par la méthode de Winstein³⁷ jusqu'à au moins 60% de réaction. Toutes les réactions sont du 1er ordre: les résultats sont indiqués dans le Tableau 4.

Produits d'acétolyse du p-bromobenzènesulfonate de cyclohexène-3 yl méthyle 2a. 2.3 g de *p*-bromobenzènesulfonate 2a sont chauffés à 100° pendant 2 jours dans 50 ml d'une solution de AcOK 0.152M dans AcOH. Après isolement, les produits de la réaction sont analysés en CPG sur colonne A. On obtient

TABLEAU 3. CONSTANTES PHYSIQUES DES *p*-BROMOBENZÈNESULFONATES 1 ET 2.

<i>p</i> -bromobenzènesulfonate	<i>F</i>
1b	47.5–49° (lit. ¹⁸ 50–51°)
1c	44.5–46° ^a
2a	34.5–35.5° ^b
2b	54–55° (lit. ¹² 55–55.6°; lit. ³⁶ : 55°)
2c	37.8–39° (lit. ¹⁴ 38–39.2°)

^a Analyse C₁₃H₂₁BrO₃S. Calc: C, 49.86; H, 5.86; Br, 22.12. Tr: C, 50.20; H, 5.70; Br, 21.75%.

^b Analyse C₁₃H₁₅BrO₃S. Calc: C, 47.07; H, 4.60. Tr: C, 47.15; H, 4.50%.

environ 10% d'oléfine, 90% d'acétate et moins de 0.5% d'un produit ayant le temps de rétention de l'acétate de norbornyle. L'oléfine n'a pas le temps de rétention du norbornylène.

Le mélange d'acétolyse a été hydrogéné en présence de Pd/C, et le pic d'acétate identifié (CPG, colonne A) à l'acétate de cyclohexylméthyle.

Produits d'acétolyse du p-bromobenzènesulfonate de cycloheptène-4 yl méthyle 2b. 32 g de *p*-bromobenzènesulfonate **2b** sont chauffés à 80° pendant 5 hr dans 250 ml d'une solution de AcOK 0.40M dans AcOH. Après isolement, le mélange est réduit par LAH. On isole 11.1 g (95%) d'alcools cristallisés, *F* (après cristallisation dans le pentane et sublimation) = 178–180°. *p*-Nitrobenzoate. *F* (EtOH) = 79–81° (lit.³⁸ *p*-Nitrobenzoate de l'alcool *endo 8b*, *F* = 80–80.4°). Le spectre IR de ce mélange d'alcools montre qu'il contient plus de 90% de l'alcool *endo 8b*³⁹ et moins de 10% de l'alcool *exo 9b*.

3.8 g du mélange d'alcools, dans 30 ml de pyridine, ont été oxydés par 9 g d'anhydride chromique dissous dans 90 ml de pyridine. On isole la cétone correspondante (ne présentant qu'un pic en CPG sur colonne B) avec un rendement de 79%, *F* (après sublimation) = 118.5–120°; *semicarbazone*: *F* = 174–176°. Cette cétone a été identifiée à la bicyclo[3.2.1]octanone-2 (lit.³⁹ *F* = 125–128°, lit.³⁸ *F* = 123–124°; *semicarbazone*: lit.³⁹ *F* = 171–172°, lit.³⁸ *F* = 171.4–171.9°) par comparaison des spectres IR: le point de fusion du mélange des semicarbazones ne montre pas de dépression.

L'analyse du mélange d'alcools par CPG sur colonne B montre la présence de 3 pics dans les proportions 4:3:93. Le premier a le temps de rétention de l'alcool *exo 9b* et le dernier celui de l'alcool *endo 8b*. (Un

TABLEAU 4. CONSTANTES DE VITESSE D'ACÉTOLYSE DES *p*-BROMOBENZÈNESULFONATES 1 ET 2 DANS L'ACIDE ACÉTIQUE CONTENANT DE L'ACÉTATE DE POTASSIUM À 79.9°.

<i>p</i> -bromobenzènesulfonate	Concentration initiale (M)	<i>k</i> ± $\sigma \cdot 10^6$ (sec ⁻¹)
1b	0.0287	6.47 ± 0.27
	0.0283	6.51 ± 0.27
1c	0.0274	7.98 ± 0.21
	0.0277	7.99 ± 0.23
2a	0.0215	0.66 ± 0.03
	0.0201	0.75 ± 0.02
2b	0.0290	419 ± 19
	0.0292	392 ± 9
2c	0.0272	552 ± 22
	0.0210	566 ± 15

mélange de ces alcools a été obtenu par réduction de la cétone précédente: cette réduction conduit préférentiellement à l'alcool *endo* **8b**⁹). Par analogie avec les résultats de Berson *et al.*¹¹ nous avons admis⁷ que le deuxième pic (3%) correspond à l'alcool **10b**, ce qui a été confirmé depuis par Goering et Fickes.¹²

Produits d'acétolyse du p-bromobenzènesulfonate de cyclooctène-4 yl méthyle 2c. 20.9 g de *p*-bromobenzènesulfonate **2c** sont chauffés à 80° pendant 15 hr dans 120 ml d'une solution de AcOK 0.58N dans AcOH. Après extraction à l'éther on obtient 1.05 g (15%) de carbures, $Eb_{100} = 50-60^\circ$ et 8.0 g (76%) d'acétates, $Eb_{0.3} = 64-66^\circ$.

4.24 g du mélange d'acétates ont été réduits par une solution de LAH pour donner 3.8 g d'alcools, *F* (après sublimation) = 166-175°, qui ont été analysés sur colonne D. On obtient 3 pics dans les rapports 6:93:1. L'alcool sortant le premier (6%) a été identifié (temps de rétention, colonne D) à l'alcool **12b**. Le produit correspondant au pic principal, qui a le temps de rétention de l'alcool **11b**, a été recueilli: son spectre IR montre qu'il s'agit essentiellement de l'alcool **11b**. Ce sont ces résultats qui ont été publiés dans la note préliminaire.⁷

Quand nous avons eu des échantillons des alcools **13b**,¹³ nous avons essayé de les séparer en CPG. Nous avons trouvé que la meilleure colonne (parmi toutes celles essayées) était la colonne C. Sur cette colonne les alcools **13b** *exo* et *endo* sont partiellement séparés, malheureusement l'alcool **11b** a le même temps de rétention que l'un des deux alcools **13b**. Néanmoins, l'analyse, sur cette colonne, des alcools provenant de l'acétolyse de **2c** nous a permis de voir que l'alcool que nous avons identifié comme étant **11b** contient en fait au moins un des deux alcools **13b**.

Le mélange d'acétates a alors été analysé sur colonne C:¹⁶ on obtient 3 pics dans les rapports 1:88:11. Le dernier pic (11%) possède le même temps de rétention que les acétates **13a** (préparés à partir d'un mélange d'alcools **13b** par action de Ac_2O en présence de pyridine: les deux épimères de **13a** ont le même temps de rétention sur la colonne C).

Les acétates provenant de l'acétolyse du *p*-bromobenzènesulfonate **2c** se composent donc de 11% d'acétates **13a**, de 82% d'acétates **11a** et de 6% d'acétate **12a**. Il se confirme donc, comme d'autres auteurs l'ont montré,^{14, 15, 16} qu'il se forme une quantité non négligeable d'acétates à squelette bicyclique[4.2.1].

Remerciements—Nous remercions les Professeurs M. Hartmann, pour un don de bicyclo[4.2.1]nonanols-2, W. Parker pour un don de bicyclo[3.3.1]nonanols-2 et pour de fructueuses discussions, A. Rassat pour un don d'*exo*-norbornéol et de norbornylène, G. Stork pour ses conseils et son aide dans la préparation de l'acide cycloheptène-4 carboxylique et H. M. Walborsky pour l'identification de l'*endo* bicyclo[3.2.1]-octanol-2 et de la bicyclo[3.2.1]octanone-2. Ce travail a bénéficié d'une subvention du Petroleum Research Fund, géré par l'American Chemical Society.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ P. Bruck, D. Thompson et S. Winstein, *Chem. & Ind.* 590 (1960)
- ² G. Le Ny, *C.R. Acad. Sci. Paris* **251**, 1526 (1960)
- ³ P. D. Bartlett, *Liebigs Ann.* **653**, 45 (1962)
- ⁴ B. Capon, *Quart. Rev.* **18**, 45 (1964)
- ⁵ G. D. Sargent, *Ibid.* **20**, 301 (1966)
- ⁶ H. Felkin et G. Le Ny, *Bull. Soc. Chim.* 1169 (1957); ⁷ G. Le Ny, *C. R. Acad. Sci. Paris* **250**, 368 (1960)
- ⁷ H. Felkin, G. Le Ny, C. Lion, W. D. K. Macrosson, J. Martin et W. Parker, *Tetrahedron Letters* 157 (1966)
- ⁸ R. S. Bly et H. L. Dryden, *Chem. & Ind.* 1287 (1959)
- ⁹ C. F. Wilcox et S. S. Chibber, *J. Org. Chem.* **27**, 2332 (1962)
- ¹⁰ H. Schneider-Bernlöh, H. J. Schneider et M. Hanack, *Tetrahedron Letters* 1425 (1967)
- ¹¹ J. A. Berson et P. Reynolds-Warnhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 595 (1964); J. A. Berson et D. Willner, *Ibid.* **86**, 609 (1964)
- ¹² H. L. Goering et G. N. Fickes, *Ibid.* **90**, 2856 (1968)
- ¹³ M. Hartmann, *Z. Chem.* **4**, 457 (1964)
- ¹⁴ A. C. Cope, D. L. Nealy, P. Scheiner et G. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3130 (1965)
- ¹⁵ M. Hanack et W. Kaiser, *Angew. Chem.* **76**, 572 (1964); *Angew. Chem. Internat. Ed.* **3**, 533 (1964):
- ¹⁶ W. Kraus, W. Rothenwöhler, W. Kaiser et M. Hanack, *Tetrahedron Letters* 1705 (1966); ^c M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwöhler, W. Kaiser et G. Wentrup, *Liebigs Ann.* **703**, 44 (1967)
- ¹⁶ K. H. Baggeley, J. R. Dixon, J. M. Evans et S. H. Graham, *Tetrahedron* **23**, 299 (1967)

- ¹⁷ L. Prunier, Diplome d'Etudes Supérieures, Paris (1962)
- ¹⁸ J. W. Wilt et D. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **27**, 3434 (1962)
- ¹⁹ S. Winstein et J. Takahashi, *Tetrahedron* **2**, 316 (1958)
- ²⁰ R. Huisgen, G. Seidl et I. Wimmer, *Ibid.* **20**, 623 (1964)
- ²¹ V. J. Shiner et J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1382 (1965)
- ²² P. D. Bartlett, W. D. Closson et T. J. Codgell, *Ibid.* **87**, 1308 (1965)
- ²³ J. Sicher, *Progress in Stereochemistry* **3**, 202 (1962)
- ²⁴ H. Felkin et C. Lion, *Tetrahedron* **27**, 1403 (1971)
- ²⁵ F. X. Werber, J. E. Jansen et T. L. Gresham, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 532 (1952)
- ²⁶ G. Stork et H. K. Landesman, *Ibid.* **78**, 5129 (1956)
- ²⁷ E. D. Bergmann et R. Ikan, *Ibid.* **78**, 1482 (1956)
- ²⁸ C. S. Foote et R. B. Woodward, *Tetrahedron* **20**, 687 (1964)
- ²⁹ S. Hünig, E. Benzing et E. Lücke, *Chem. Ber.* **90**, 2833 (1957)
- ³⁰ A. C. Cope et G. L. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3601 (1963)
- ³¹ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager et T. Toepel, *Liebigs Ann.* **560**, 1 (1948)
- ³² L. Ruzicka, P. Barman et V. Prelog, *Helv. Chem. Acta* **34**, 401 (1951)
- ³³ E. E. Royals et A. H. Neal, *J. Org. Chem.* **21**, 1448 (1956)
- ³⁴ A. C. Cope et D. F. Rugen, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3215 (1953)
- ³⁵ R. S. Tipson, *J. Org. Chem.* **9**, 235 (1944)
- ³⁶ V. Ioan, M. Popovici, E. Mosanu, M. Eliean et C. D. Nenitescu, *Rev. Roumaine Chim.* **10**, 185 (1965); *C.A.* **63**, 4181f (1965)
- ³⁷ S. Winstein, E. Grunwald et L. L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 821 (1948)
- ³⁸ H. L. Goering, R. W. Greiner et M. F. Sloan, *Ibid.* **83**, 1391 (1961)
- ³⁹ A. A. Youssef, M. E. Baum et H. M. Walborsky, *Ibid.* **81**, 4709 (1959)