

## EFFETS CONFORMATIONNELS LORS DE LA CYCLISATION SOLVOLYTIQUE DES *p*-NITROBENZENESULFONATES DE (CYCLOPENTENE-3 YL)-2 PROPYLE ET DE METHYL-2(CYCLOPENTENE-3 YL)-2 PROPYLE\*

C. CHUIT

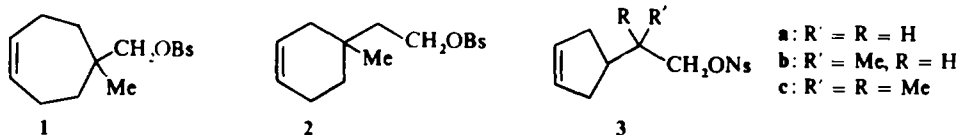
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91-Gif-sur-Yvette, France

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

**Résumé**— Les nosylates de (cyclopentène-3 yl)-2 propyle **3b** et de méthyl-2 (cyclopentène-3 yl)-2 propyle **3c** s'acétolysent, à 60°, respectivement, 2 et 9 fois plus lentement que le nosylate de (cyclopentène-3 yl)-2 éthyle **3a**. Dans les deux cas, les produits bicycliques obtenus sont ceux résultants de la participation de la double liaison. On explique ces faibles vitesses d'acétolyse par un empêchement stérique à l'ionisation dans les états de transition **3b<sup>‡</sup>** et **3c<sup>‡</sup>**.

**Abstract**— 2-(Cyclopent-3-enyl) propyl nosylate (**3b**) and 2-methyl-2-(cyclopent-3-enyl)-2 propyl nosylate (**3c**) undergo acetolysis at 60°, 2 and 9 times more slowly than 2-(cyclopent-3-enyl) ethyl nosylate (**3a**) respectively. In both cases, the bicyclic products are those resulting from double bond participation. These low reactivities are explained by steric hindrance to ionisation in transition states **3b<sup>‡</sup>** and **3c<sup>‡</sup>**.

DANS LE MÉMOIRE PRÉCÉDENT, nous avons montré l'influence conformationnelle du groupement méthyle lors de l'acétolyse des brosylates **1** et **2**.<sup>1</sup> Dans celui-ci nous regardons l'influence de l'effect *gem*-diméthyle sur la vitesse de cyclisation des nosylates **3**. Pour cela, nous comparons les acétolyses des nosylates **3b** et **3c** à celle du nosylate **3a**.<sup>2</sup> Ce dernier s'acétolyse à 60°, 95 fois plus rapidement que le nosylate saturé



correspondant et fournit comme seul produit l'acétate d'exo-norbornyle-2.<sup>2</sup>

On sait qu'un groupement *gem*-diméthyle accélère certaines réactions de cyclisation.<sup>3</sup> Parmi les hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène on peut penser que le facteur conformationnel joue un rôle important.<sup>4</sup> Nous pouvons donc appliquer le même raisonnement que celui utilisé lors de l'étude de la solvolysé des brosylates **1** et **2**.<sup>1</sup> L'introduction de groupements méthyles dans le système **3** déstabilise l'état fondamental des nosylates **3b** et **3c** d'une valeur égale à  $\Delta G$  (Fig. 1) que l'on peut calculer. L'étude cinétique permet de déterminer les différences des enthalpies libres

\* Ce travail recouvre en partie la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques de l'auteur (Paris 1970, n° C.N.R.S.: AO 4330). Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, Tour 44-45, 2e étage, Faculté des Sciences, 11 Quai Saint-Bernard, 75-Paris Ve.

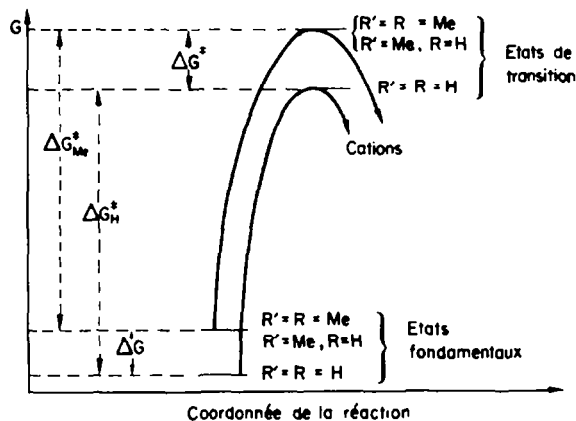


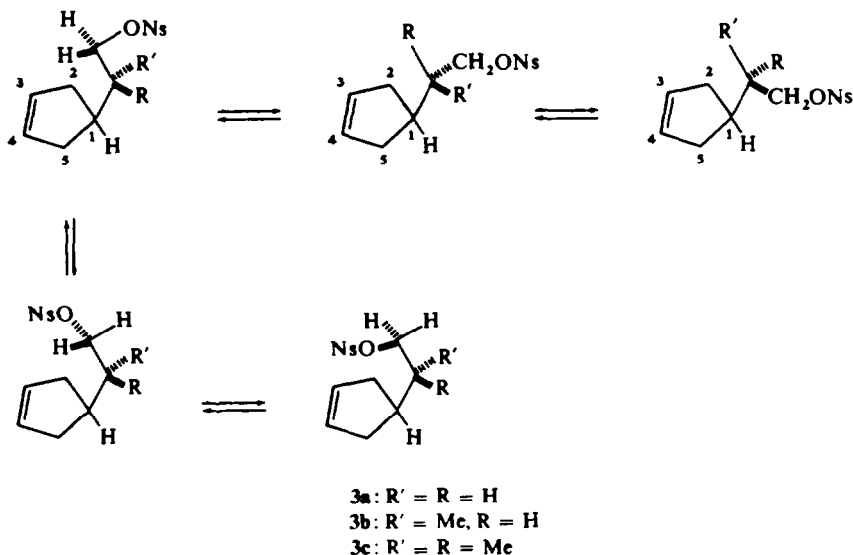
FIG 1. Profil énergétique des solvolyses des nosylates **3a** et **3b** d'une part, et **3a** et **3c** d'autre part.

d'activation  $\Delta G_H^\ddagger - \Delta G_{Me}^\ddagger$ . On peut donc en déduire les valeurs de  $\Delta G^\ddagger$  (Fig. 1) et regarder l'influence du (ou des) groupement méthyle sur la stabilité des états de transition **3b**<sup>‡</sup> et **3c**<sup>‡</sup>.

*Calcul de l'influence de l'introduction de groupements méthyle sur la stabilité des nosylates 3.*

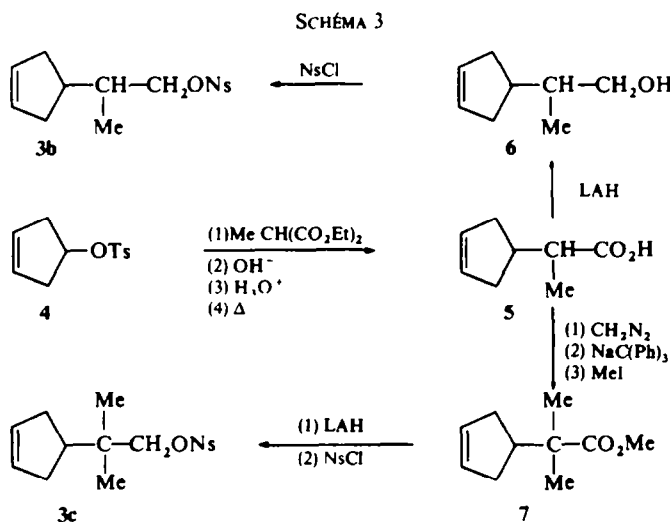
Les nosylates **3** sont, dans l'état fondamental, des mélanges à l'équilibre de plusieurs conformères (Schéma 1). Considérons le nosylate **3c**. L'introduction d'un groupement *gem*-diméthyle dans le système **3** déstabilise certains conformères en y introduisant des interactions butane-gauche et des interactions gauche entre un méthyle et le groupement ONs. En prenant 0,85 kcal./mole pour la valeur de l'inter-

SCHÉMA 1

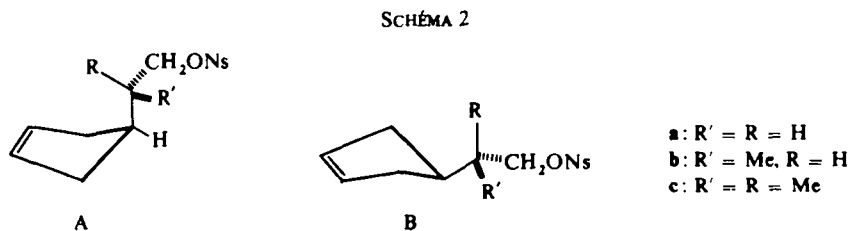


action butane-gauche (moitié de la valeur A du méthyle<sup>5</sup>) et 0.25 kcal./mole pour la valeur de l'interaction gauche entre un méthyle et le groupement ONs (moitié de la valeur A du groupement OTs<sup>5</sup>) et en tenant compte de toutes les interactions dans tous les conformères on peut calculer, selon Eliel *et al.*<sup>6</sup> (comme dans le mémoire précédant<sup>1</sup>) que ces facteurs conformationnels déstabilisent l'état fondamental du nosylate **3c** de 2.7 kcal./mole par rapport à celui du nosylate **3a**.\*

Un raisonnement identique peut être appliqué au nosylate **1b**. Dans ce cas, on calcule que l'influence conformationnelle du groupement méthyle déstabilise l'état fondamental de **1b** de 1.25 kcal./mole par rapport à celui du nosylate **1a**.†



\* Dans nos calculs, nous avons supposé que le cyclopentène est plan. En fait, il semble qu'il existe préférentiellement sous forme enveloppe.<sup>7</sup> On peut cependant penser que dans ce système la chaîne en position "pseudo-axiale" (A) (Schéma 2) n'est pas beaucoup défavorisée par rapport à la chaîne en position "pseudo-équatoriale" (B) (Schéma 2). Par contre, il semble que les conformères tels que Ac.



dans lesquels soit un groupement méthyle, soit le groupement CH<sub>2</sub>OBs est proche de la double liaison, sont déstabilisés par rapport aux autres conformères. Si, dans le cas du nosylate **1c**, on suppose que ces conformations sont inexistantes, on calcule un ΔG de 3.1 kcal./mole (au lieu de 2.7 kcal./mole). La valeur calculée, en supposant que le cyclopentène est plan, est donc une valeur minima.

† Dans le nosylate **1b** il existe un carbone asymétrique: nous ne tenons pas compte du gain entropique qui en résulte, car la situation est la même dans l'état de transition **1b**†.

## RÉSULTATS

*Préparation des nosylates 3b et 3c.* Les nosylates **3b** et **3c** ont été préparés à partir du tosylate **4<sup>b</sup>** selon la voie représentée dans le Schéma 3.

*Acétolyse des nosylates 3b et 3c.* Les vitesses d'acétolyse des nosylates **3a**, **3b** et **3c** ont été déterminées à 60°. La constante de vitesse du nosylate **3a** est  $10.5 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$  en accord avec celle trouvée par Lawton ( $k = 11.0 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$ ).<sup>2</sup> Les constantes de vitesse d'acétolyse des nosylates **3b** et **3c** sont indiquées dans le Tableau 1, ainsi que les vitesses relatives de ces mêmes nosylates par rapport à celle du nosylate **3a**. Dans ce tableau figurent également les valeurs de  $\Delta G$  que nous avons calculées, les valeurs des différences d'enthalpies libres d'activation ( $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_H^\ddagger - \Delta G_{Me}^\ddagger$ ) déduites des mesures cinétiques et les valeurs de  $\Delta G^\ddagger$  qui en résultent.

TABLEAU 1. CONSTANTES DE VITESSE D'ACÉTOLYSE À 60°, DES NOSYLATES **3b** ET **3c** DANS UNE SOLUTION ACÉTIQUE 0.0106M EN KOAc. VITESSES RELATIVES ( $k_{rel.}$ ) D'ACÉTOLYSE DE CES MÊMES NOSYLATES PAR RAPPORT AU NOSYLATE **3a**. DIFFÉRENCES D'ENTHALPIES LIBRES D'ACTIVATION ( $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_H^\ddagger - \Delta G_{Me}^\ddagger$ ). DIFFÉRENCES D'ENTHALPIES LIBRES DES ÉTATS DE TRANSITION ( $\Delta G^\ddagger = \Delta G - \Delta\Delta G^\ddagger$ ).

	<b>3b</b>	<b>3c</b>
$k \cdot 10^5 \text{ sec.}^{-1}$	5.50	1.18
$k_{rel.}$	0.52	0.11
$\Delta G$ (kcal./mole)	1.27	2.7
$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal./mole)	-0.4	-1.5
$\Delta G^\ddagger$ (kcal./mole)	-1.67	-4.2

Les produits d'acétolyse des nosylates **3b** et **3c** proviennent des cations **10b** et **10c** (Schéma 4). En effet, nous obtenons, à partir du nosylate **3b**, sensiblement le même mélange d'acétates que Berson *et al.*<sup>9</sup> obtiennent à partir du brosylate **8b**. Les proportions de ces différents acétates sont indiqués dans le tableau 2. Dans l'acétolyse du nosylate **3c**, nous isolons deux acétates **11c** (X = OAc) et **12c** (X = OAc) dans le rapport 1:2, alors que Winstein *et al.*<sup>10</sup> par hydrolyse du brosylate **8c**, obtiennent les deux alcools **11c** (X = OH) et **12c** (X = OH) dans le rapport 1:7; ceci est raisonnable car AcOH est moins nucléophile que l'eau et l'ion **10c** a plus le temps de s'équilibrer par migration d'hydrogène 6-2 (Schéma 4).

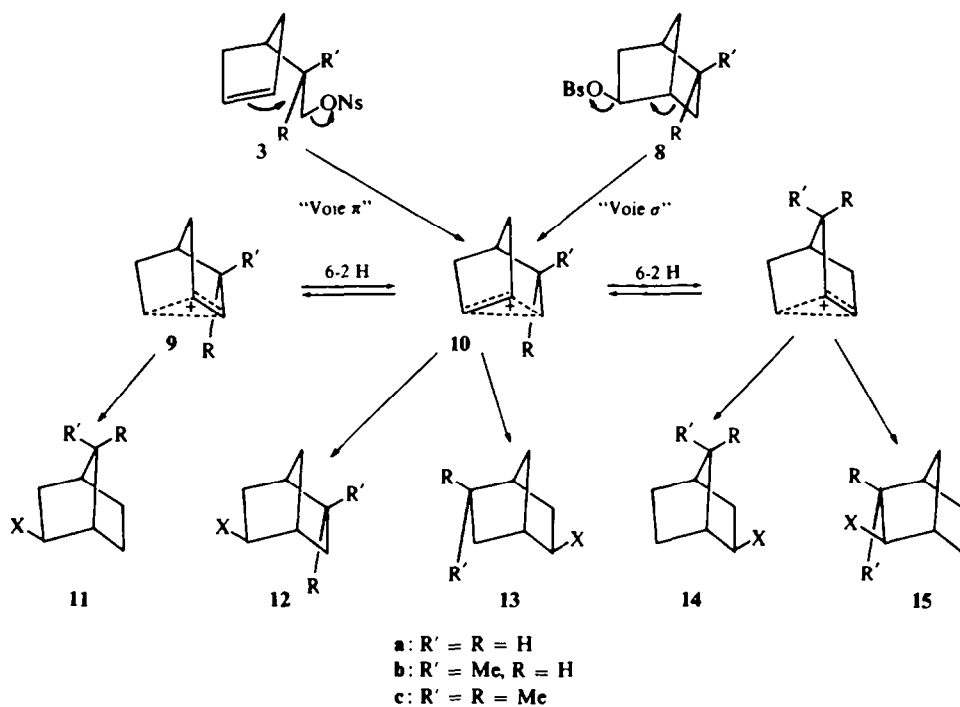
Les acétates **11b** (X = OAc) à **15b** (X = OAc) ont été identifiés par CPG d'après leurs temps de rétention. De plus, les acétates **13b**, **14b** et **15b** ont été recueillis et

TABLEAU 2. POURCENTAGES D'ACÉTATES [**11b**-**15b**, (X = OAc)] OBTENUS À PARTIR DU NOSYLATE **3b** ET DU BROSYLATE **8b**

	<b>11b</b>	<b>12b</b>	<b>13b</b>	<b>14b</b>	<b>15b</b>
<b>3b</b>		30	31	18	20
<b>8b<sup>a</sup></b>	9	25	33	14	16

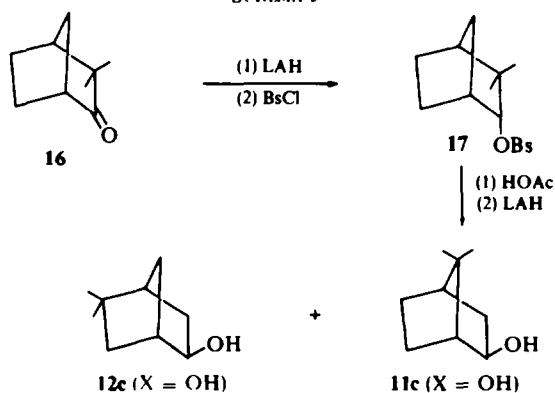
<sup>a</sup> Ref. 9.

SCHÉMA 4



identifiés par comparaison de leurs spectres IR avec ceux des échantillons authentiques. Les acétates provenant de la solvolyse du nosylate **3c** ont été réduits en alcools et identifiés par comparaison de leurs spectres IR avec ceux d'échantillons authentiques préparés selon la voie représentée dans le Schéma 5.<sup>10</sup>

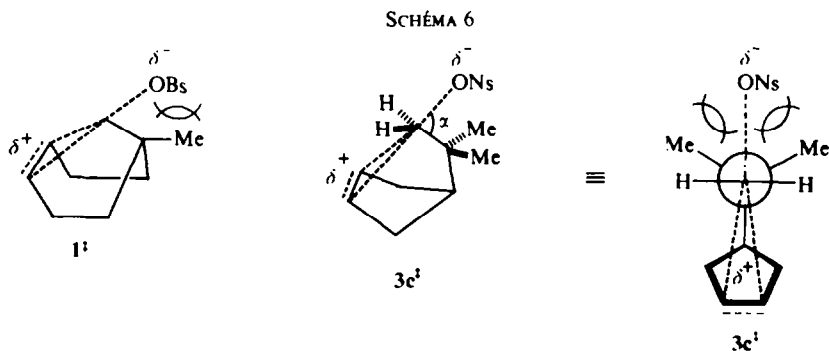
SCHÉMA 5



## DISCUSSION

Les deux nosylates **3b** et **3c** s'acétolysent plus lentement que le nosylate **3a** ( $k_{Me}/k_H = 0.52$  et  $0.11$ , Tableau 1). Les différences d'enthalpies libres d'activation sont respective-

ment de 0.4 kcal./mole et de 1.5 kcal./mole en faveur du nosylate **3a**. Compte tenu des valeurs de  $\Delta G$  que nous avons calculées (respectivement 1.27 kcal./mole et 2.7 kcal./mole) on en déduit que les états de transition **3b<sup>‡</sup>** et **3c<sup>‡</sup>** sont déstabilisés de respectivement 1.67 kcal./mole et de 4.2 kcal./mole. Une partie de ces énergies provient des interactions butane-gauche que les méthyles introduisent dans les états de transition **3b<sup>‡</sup>** et **3c<sup>‡</sup>**, respectivement 0.85 kcal./mole et 1.7 kcal./mole (Schéma 6). Il reste donc 0.8 kcal./mole et 2.5 kcal./mole que nous attribuons, comme dans le cas du brosylate **1**, à un empêchement stérique à l'ionisation.



Alors que dans l'état de transition **1<sup>‡</sup>**, il existe une interaction 1-2 éclipsée entre le groupement OBs et le groupement méthyle, dans l'état de transition **3c<sup>‡</sup>** (Schéma 6) il y a deux interactions gauches entre le groupement ONs et les groupements méthyles. Nous attribuons les 2.5 kcal./mole à la valeur de ces deux interactions, ce qui donne 1.25 kcal./mole pour l'interaction gauche entre le groupement ONs et un méthyle. Cette valeur est supérieure à celle de l'interaction butane-gauche (0.85 kcal./mole) tout comme la valeur trouvée pour l'interaction entre le groupement OBs et le méthyle, dans l'état de transition **1<sup>‡</sup>** (4.1 kcal./mole), est supérieure à celle de l'interaction 1-2 de deux groupements méthyle éclipsés (3.2 kcal./mole).<sup>1</sup> Nous pouvons donc tirer la même conclusion, quant à la géométrie des états de transition **3<sup>‡</sup>**, que celle que nous avons tirée pour la géométrie de l'état de transition **1<sup>‡</sup>**. Ainsi, les états de transition **3<sup>‡</sup>** ressemblent par leurs angles aux cations auxquels ils conduisent et par leurs liaisons aux produits dont ils dérivent.

Dans l'état de transition **3b<sup>‡</sup>** nous avons une énergie supplémentaire de 0.8 kcal./mole que nous attribuons à la valeur de l'interaction gauche entre le groupement ONs et le méthyle. Cette valeur est inférieure aux 1.25 kcal./mole déterminées pour la valeur de cette interaction dans l'état de transition **3c<sup>‡</sup>**, ce qui est normal car dans l'état de transition **3b<sup>‡</sup>**, le groupement ONs n'est pas coincé entre deux méthyles comme dans l'état de transition **3c<sup>‡</sup>**, on s'attend donc à trouver une valeur moindre pour cette interaction.

Il est bien connu que les réactions  $S_N2$  avec des composés néopentyliques sont fortement ralenties.<sup>11</sup> Le même effet s'observe avec les réactions "S<sub>N</sub>2 intramoléculaires" où, par exemple, dans la cyclisation des bromo-4 butylamines, un groupement *gem*-diméthyle en position néopentylique ralentit la réaction de cyclisation d'un facteur de 6.<sup>12</sup> Nous observons un ralentissement du même ordre de grandeur

pour la cyclisation du nosylate **3c**. Bien que nous ayons une réaction solvolytique, l'état de transition de cette réaction ressemble beaucoup aux états de transition de réactions  $S_N2$  où il est important que l'entité nucléophile, le carbone siège de la réaction et le groupement mobile soient alignés.<sup>11</sup>

En conclusion, nous avons mis en évidence un empêchement stérique à l'ionisation important dans l'acétylolyse du nosylate **3c**. On voit sur cet exemple que même quand il n'y a que des interactions gauche entre le groupement partant et d'autres groupements, celles-ci sont suffisamment importantes pour, dans le cas du nosylate **3c**, déstabiliser l'état de transition **3c<sup>‡</sup>** d'environ 2.5 kcal./mole.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Lorsque les résultats des analyses centésimales ne diffèrent pas de plus de  $\pm 0.3$  des valeurs calculées, nous indiquons seulement les éléments analysés et la formule brute. Ces analyses ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette.

Quand les spectres IR et de RMN des produits obtenus ont été enregistrés et qu'ils sont compatibles avec la structure proposée, nous les indiquons par les mentions [IR] et [RMN]. Ces spectres ont été faits sur les mêmes appareils que ceux utilisés dans le mémoire précédent. Les colonnes employées en chromatographie en phase gazeuse (CPG) sont les suivantes [PEG = polyéthylène glycol 400 (Carbowax); DG = diglycérol; TCEP = tri(cyanoéthoxy)propane], le support étant la brique: Colonne A: DG 10% 2 m. B: DG-PEG (9:1), 20% 5 m. C: DG-PEG (9:1), 25% 1.5 m. D: DG-PEG (9:1), 10% 3 m. E: TCEP, 20% 1.6 m. F: TCEP, 5% 2 m.

*Méthyl (cyclopentène-3 yl)malonate de diéthyle*. 24.4 g (140.5 mmoles) de méthylmalonate de diéthyle sont ajoutés à une solution NaOEt préparée à partir de 3.23 g de Na et de 75 ml EtOH. On ajoute 33.5 g (140.5 mmoles) de tosylate de cyclopentène-3 yle **4** [ $F = 52.8-54.5^\circ$ ; lit.<sup>8</sup>  $F = 53.4-54.2^\circ$ ] et chauffe à reflux 2 hr. On obtient 17.9 g (53%) de diester,  $E_{b_07} = 83-85^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1.4524$  [Analyse CH-(C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>): IR; RMN].

*Acide (cyclopentène-3 yl)-2 propionique* **5**. 17.7 g (73.5 mmoles) du diester précédent sont chauffés à reflux pendant 15 hr avec 12.3 g de KOH dissous dans 125 ml d'un mélange eau-alcool à 80%. Le solvant chassé, on acidifie et obtient 12.9 g de diacide ( $F = 146-151^\circ$ ) qui sont décarboxylés par chauffage à 190°. On obtient 9.33 g (90%) d'acide **5**,  $E_{b_{10}} = 133-134^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1.4640$  [IR]. (1) Calc. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: C, 68.54; H, 8.63. Tr.: C, 69.04; H, 8.82%.

*(Cyclopentène-3 yl)-2 propanol* **6**. 2.93 g d'acide **5**, réduits par une solution de LAH, donnent 2.43 g (92%) d'alcool **6**,  $E_{b_{18}} = 113-114^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1.4718$  [Analyse CH(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O): IR; RMN].

*p-Nitrobenzènesulfonate de (cyclopentène-3 yl)-2 propyle* **3b**. Préparé à partir de 553 mg d'alcool **6**, suivant le procédé de Tipson,<sup>13</sup> avec un rendement de 77%  $F(\text{éther-pentane}) = 50-51.5^\circ$  [Analyse CHNS (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>S): IR; RMN].

*(Cyclopentène-3 yl)-2 propionate de méthyle*. 5.06 g (36.2 mmoles) d'acide **5** sont estérifiés par une solution de CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> préparée à partir de 15.5 g de N-méthyl-N-nitroso-p-toluènesulfonamide.<sup>14</sup> La distillation fournit 4.17 g (75%) d'ester,  $E_{b_{18}} = 77.5-79^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1.4775$  [IR; RMN]. (Calc. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: C, 70.10; H, 9.15. Tr.: C, 69.69; H, 9.03%.

*Méthyl-2 (cyclopentène-3 yl)-2 propionate de méthyle* **7**. 45 mmoles de triphénylméthylsodium, dans l'éther, sont préparés d'après Zook et Rehallan.<sup>15</sup> On y ajoute 3.53 g (22.9 mmoles) de l'ester précédent, dissous dans 100 ml d'éther anhydre, puis, après une hr, 4 ml Mel dissous dans 100 ml d'éther anhydre. On isole 2.54 g (66%) d'ester **7**,  $E_{b_{12}} = 75-77^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1.4725$  [IR, RMN], contenant environ 5% d'ester monométhylé de départ (CPG).

*Méthyl-2 (cyclopentène-3 yl)-2 propanol*. 2.30 g d'ester **7** sont réduits par une solution de LAH. On obtient 1.48 g (77.5%) d'alcool,  $E_{b_{13}} = 92-94^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1.4812$  [IR; RMN]. Cet alcool contient environ 10% d'impuretés (CPG).

*p-Nitrobenzènesulfonate de méthyle-2 (cyclopentène-3 yl)-2 propyle* **3c**. Préparé à partir de 625 mg de l'alcool précédent, suivant le procédé de Tipson,<sup>13</sup> avec un rendement de 65%.  $F(\text{pentane-éther}) = 80-82^\circ$  [Analyse CHNS (C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>S): IR; RMN].

*Endo-diméthyl-3,3 norbornéol-2*. 515 mg de diméthyl-3,3 norbornanone-2 **16**<sup>16</sup> [semicarbazone  $F =$

209-215°; lit.<sup>16</sup>  $F = 214-216^\circ$ ) sont réduits par une solution de LAH. On obtient 460 mg (88%) d'alcool ne présentant qu'un pic en CPG, sur colonne A,  $F = 70-72.5^\circ$  [IR] (lit.<sup>10</sup>  $F = 73-73.5^\circ$ ).

*p*-Bromobenzènesulfonate d'endo-diméthyl-3,3 norbornyle-2 17. Préparé à partir de 410 mg d'endo-diméthyl-3,3 norbornéol-2 suivant le procédé de Tipson.<sup>13</sup> On obtient 348 mg de *p*-bromobenzènesulfonate 17,  $F(\text{pentane-éther}) = 93-95.5^\circ$  (lit.<sup>10</sup>  $F = 98-98.4^\circ$ ).

Exo-diméthyl-5,5 norbornéol-2 12c ( $X = \text{OH}$ ) et exo-diméthyl-7,7 norbornéol-2 11c ( $X = \text{OH}$ ). 332 mg de *p*-bromobenzènesulfonate 17 sont chauffés à 130° en ampoule scellée pendant 40 hr dans 2.5 ml de solution KOAc/HOAc 0.576 M. Après neutralisation à froid de AcOH par NaOH 10%, les acétates sont extraits à l'éther. La solution étherée est traitée par une solution de LAH. Après avoir chassé l'éther on obtient 100 mg (78.5%) d'un mélange d'alcools qui sont séparés par CPG préparative sur colonne B. On obtient 16 mg d'alcool 12c ( $X = \text{OH}$ ),  $F = 51.5-54^\circ$ , (lit.<sup>10</sup>  $F = 60-61^\circ$ ) pureté 95% (CPG colonne D) [IR]; le spectre RMN montre un doublet de méthyles à 0.90 et 0.95 ppm<sup>17</sup> et 33 mg d'alcool 11c ( $X = \text{OH}$ ),  $F = 123-130^\circ$ , (lit.<sup>10</sup>  $F = 141-142.5^\circ$ ) pureté 94% (CPG colonne D) [IR]; le spectre RMN montre un doublet de méthyles à 0.95 et 1.2 ppm.<sup>17</sup>

Acétylolyse des *p*-nitrobenzènesulfonates 3b et 3c. Les techniques et les solutions sont les mêmes que celles utilisées dans le mémoire précédent.<sup>1</sup> Toutes les cinétiques ont été suivies jusqu'à 75-80%. Dans tous les cas, les réactions sont de premier ordre. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3. CONSTANTES DE VITESSE D'ACÉTYLYSE, À 60°, DES *p*-NITRO-BENZÉNESULFONATES 3a, 3b ET 3c DANS UNE SOLUTION ACÉTIQUE 0.0106M EN ACÉTATE DE POTASSIUM

	Conc. en <i>p</i> -nitro- benzènesulfonate (M $\times 10^3$ )	$k \cdot 10^5$ (sec. <sup>-1</sup> )
3a	8.93	10.50
	8.82	10.56
3b	9.63	5.49
	9.37	5.51
3c	9.54	1.18
	9.60	1.18

Produits d'acétylolyse du *p*-nitrobenzènesulfonate 3b. 1.28 g de *p*-nitrobenzènesulfonate 3b est chauffé à 60° en ampoule scellée pendant 38 hr, dans 8 ml de solution KOAc/HOAc 0.584M. L'acide est neutralisé à froid par une solution de NaOH 10%. Les acétates sont extraits à l'éther et la solution étherée est lavée à l'eau et séchée sur MgSO<sub>4</sub>. La distillation donne 544 mg (79%) d'un mélange d'acétates,  $E_{b_{16}} = 83-88^\circ$ , qui a été analysé sur une colonne capillaire de TCEP. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2. D'autre part, les acétates sont séparés par CPG préparative sur colonne E. Les pics sont mal résolus; après deux séparations successives on obtient les acétates 13b ( $X = \text{OAc}$ ), 14b ( $X = \text{OAc}$ ) et 15b ( $X = \text{OAc}$ ) contenant encore entre 5 et 20% d'impuretés. Ces acétates ont des spectres IR dont les bandes caractéristiques se retrouvent dans les spectres IR des acétates authentiques.

Produits d'acétylolyse du *p*-nitrobenzènesulfonate 3c. 848 mg de *p*-nitrobenzènesulfonate 3c sont chauffés en ampoule scellée pendant 160 hr, à 60°, dans 5 ml de solution AcOK/AcOH 0.584M. AcOH est neutralisé à froid par une solution de NaOH 10%. La distillation donne 385 mg (81%) d'acétates,  $E_{b_{16}} = 93-95^\circ$ , qui sont réduits en alcools par une solution de LAH. On obtient deux pics principaux (32:67) sur colonnes D et F. Ces deux alcools sont séparés par CPG préparative sur colonne C. Ils sont identifiés [IR] aux échantillons authentiques 11c ( $X = \text{OH}$ ) et 12c ( $X = \text{OH}$ ) respectivement (voir ci-dessus).

Remerciements—L'auteur tient à remercier tout particulièrement Monsieur H. Felkin, Directeur de Recherche au C.N.R.S., de lui avoir suggéré ce travail et pour ses précieux conseils au cours de ce travail. Il remercie également Monsieur le Professeur J. A. Berson qui a identifié, par CPG, les acétates provenant



de l'acétolyse du nosylate de (cyclopentène-3 yl)-2 propyle et qui a donné les spectres IR de ces acétates: les Professeurs M. Fétizon et W. Parker pour de fructueuses discussions et Messieurs E. C. Friedrich et A. Coulombeu pour les données concernant les spectres de RMN des diméthyl-norbornéols. Il remercie très vivement Monsieur J. Jacques de lui avoir fourni un généreux échantillon de méthyl-2 (méthyl-3 cyclopentène-3 yl)-2 propanol, dont le brosylate a permis de mettre en évidence l'effet retardateur du gem-diméthyle.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> C. Chuit, *Tetrahedron* **28**, 4797 (1972)
- <sup>2</sup> R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2399 (1961)
- <sup>3</sup> E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds* p. 196. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1962)
- <sup>4</sup> N. L. Allinger et V. Zalkow, *J. Org. Chem.* **25**, 701 (1960)
- <sup>5</sup> J. A. Hirsh, *Topics in Stereochemistry* **1**, 199 (1967)
- <sup>6</sup> E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, p. 23. Interscience, New York (1965)
- <sup>7</sup> D. A. Usher, E. A. Dennis et F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2320 (1965)
- <sup>8</sup> E. L. Allred, J. Sonnenberg et S. Winstein, *J. Org. Chem.* **25**, 26 (1960)
- <sup>9</sup> J. A. Berson, A. W. McRowe, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2573 (1967)
- <sup>10</sup> A. Colter, E. C. Friedrich, N. J. Holness et S. Winstein, *Ibid.* **87**, 378 (1965)
- <sup>11</sup> C. K. Ingold, *XIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry*, p. 69. Zürich, *Experientia Supplementum* 2 (1955)
- <sup>12</sup> R. F. Brown et N. M. Van Gulick, *J. Org. Chem.* **21**, 1046 (1956)
- <sup>13</sup> R. S. Tipson, *Ibid.* **9**, 235 (1944)
- <sup>14</sup> T. J. de Boer et H. J. Backer, *Organic Syntheses*, Vol. IV, p. 250. Wiley, New York (1963)
- <sup>15</sup> H. D. Zook et W. L. Rellahan, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 881 (1957)
- <sup>16</sup> P. S. Bailey, *Chem. Ber.* **88**, 795 (1955)
- <sup>17</sup> E. C. Friedrich, communication personnelle