

CONDENSATIONS EN MILIEU APROTIQUE DES ENOLATES DE CETONES SUR LE CHLORO-1 CYCLOHEXENE EN PRESENCE DE BASES—I*

SYNTHÈSE DE TRICYCLO[6.n.0.0^{2.7}]ALCÈNE-6 OLS-1

P. CAUBERE et J. J. BRUNET

Laboratoire de Chimie Organique I—Université de Nancy I Case Officielle n° 72—54—Nancy

(Received in France 4 May 1972; Received in the UK for publication 12 June 1972)

Résumé—La condensation en milieu aprotique des énolates de cétones sur le chloro-1 cyclohexène conduit à des composés nouveaux. En particulier, les cétones cycliques donnent accès à des tricyclo[6,n,0,0^{2.7}]alcène-6 ols-1 dont la structure est déterminée par Rayons X et étude RMN à l'aide du complexe Eu(DPM)₃. Le mécanisme de ces réactions est discuté.

Abstract—Aprotic condensation of ketone enolates with 1-chlorocyclohexene leads to new compounds: cyclic ketone enolates yield tricyclo[6,n,0,0^{2.7}]6-alkene 1-ols. Structures are determined by X rays analysis and NMR studies with Eu(DPM)₃. The mechanism of the reactions is discussed.

INTRODUCTION

NOUS AVONS MONTRÉ antérieurement¹ qu'il est possible de condenser divers nucléophiles sur le chloro-1 cyclohexène au sein de solvants aprotiques, en présence de bases telles que NaNH₂ ou NaNH₂-t-BuONa; ces réactions se font par l'intermédiaire du cyclohexyne² et établissent un parallèle entre les réactions cycloalcyniques et aryamiques. Pour ces dernières, il a été montré³ que les énolates de cétones constituent des nucléophiles particuliers conduisant, par une transposition nouvelle, à la synthèse de produits intéressants.^{4,5} Nous rappelons très schématiquement les réactions observées avec les énolates de cétones cycliques (Schéma I).

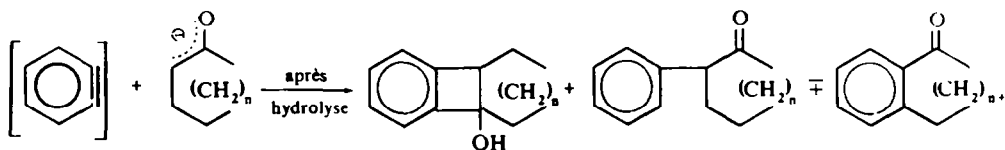


Schéma I

Les proportions relatives des produits obtenus, ainsi que le rendement global sont fonction des conditions opératoires.

Ces réactions sont réalisables dans des solvants tels que le tétrahydrofuranne (THF) ou le diméthoxy-1,2 éthane (DME) grâce à la formation de "bases complexes" entre NaNH₂ et les énolates de cétones.⁶

* Ce mémoire, ainsi que les publications précédentes^{1,2,7} font partie d'un travail en vue de la présentation, par M. Brunet, d'une thèse de doctorat d'Etat.

Ces considérations nous ont amenés à penser que les énolates de cétones étaient susceptibles de se condenser sur le chloro-1 cyclohexène pour conduire "mutatis mutandis", aux mêmes réactions que celles observées avec le bromobenzène.

De fait, un résultat partiel, que nous reprendrons de façon plus approfondie dans le prochain mémoire, nous avait montré⁷ que l'énolate de la diéthyl cétone se condense sur le chloro-1 cyclohexène au sein du THF en présence de NaNH_2 . L'un des principaux produits formés est la cétone I. Nous avons alors proposé le mécanisme suivant (Schéma II).

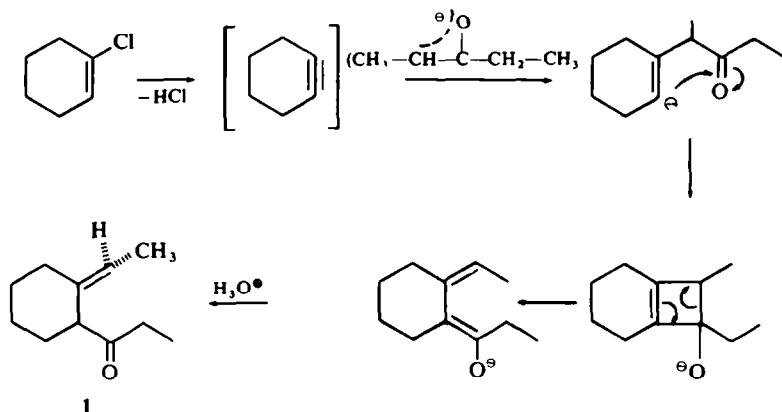


Schéma II

Dans ce premier mémoire, nous ne décrivons que les condensations conduisant à des résultats simples, mais suffisamment clairs pour montrer, d'une part l'intérêt de ces réactions et d'autre part que le mécanisme antérieurement proposé⁷ n'est certainement qu'une vue très schématique de la réalité.

RESULTATS OBTENUS

Nous avons tout d'abord envisagé la condensation d'énolates de cétones devant, en principe, conduire à des résultats simples. Pour cette raison, notre première étude a porté sur la méthyl cyclopropylcétone qui ne présente qu'un site d'énolisation et sur deux cétones cycliques. En effet, s'il existe une analogie entre ces réactions et les réactions aryliques, nous pouvions nous attendre, étant donnés les résultats exposés par ailleurs^{4,5}, à ce que les énolates de cétones cycliques conduisent à des alcools cyclobutaniques plus aisément que les cétones aliphatiques.

Les Schémas III, IV et V résument les résultats obtenus et les identifications réalisées par voie chimique: les déterminations de structure par spectroscopie seront exposées plus loin.

9 et 14 seront appelées cétones "normales" par opposition aux cétones "transposées" 4, 5 et 10.

La nature des dérivés formés est évidemment fonction de la structure de la cétone de départ et, dans chaque cas, la distribution des produits de réaction dépend des

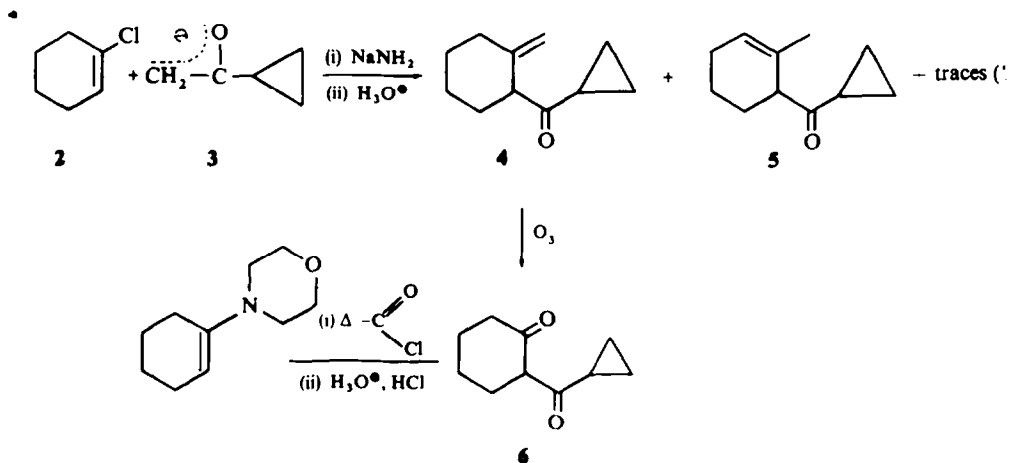
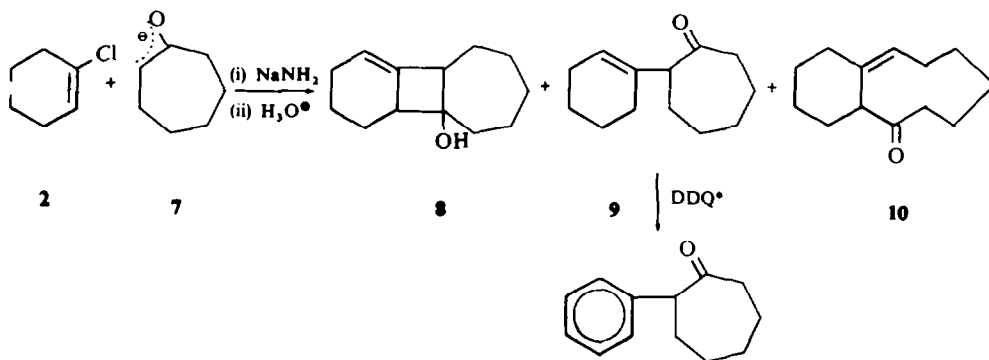


Schéma III



* DDQ = dichloro-2,3 dicyano-5,6, benzoquinone 11

Schéma IV

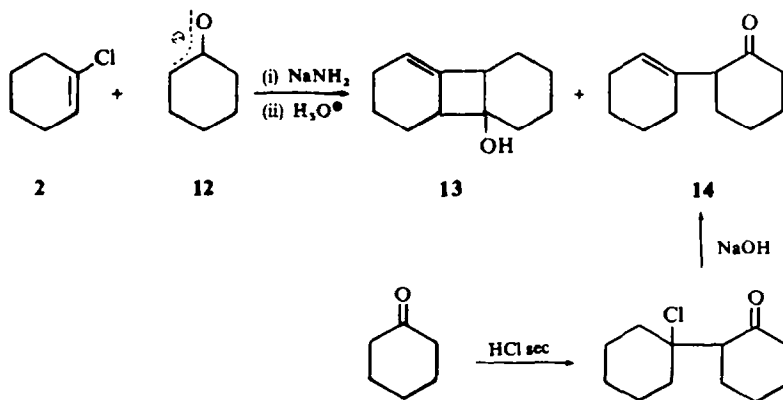


Schéma V

conditions opératoires et particulièrement du solvant. L'étude de ces derniers facteurs est résumée dans la partie expérimentale (Tableaux I, II, III).

Nous pouvons faire les observations suivantes:

Les rendements de ces condensations sont généralement bons. L'énolate 3 ne conduit pas à la formation appréciable d'alcool cyclobutanique; il faut cependant noter la présence d'une trace d'un composé qui pourrait être un alcool mais que nous n'avons pu identifier avec certitude en raison des très faibles quantités obtenues.

Par contre, les cétones cycliques conduisent bien, comme il était attendu, aux tricyclo [6,n,0,0^{2,7}] alcène-6 ols-1. La présence des alcools 8 et 13 dans les produits de condensation dépend du temps réactionnel et du solvant. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus en série arynique⁵ et nous pouvions prévoir que les cétones sont formées, du moins en partie, par ouverture des alcoolates correspondant à 8 et 13.

En effet, si 8 et 13 restent bien inchangés après contact avec NaH dans le THF pendant 40 hr à température ambiante, par contre, dans le HMPT, ils sont totalement transformés en 9 et 14 respectivement après 2 hr (Schéma VI).

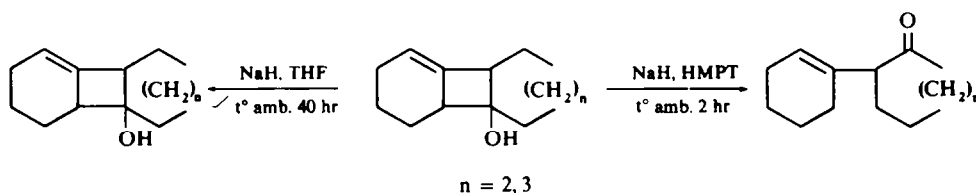


Schéma VI

Il est clair que la polarité du solvant joue un rôle important sur la stabilité des alcoolates.

L'obtention de cétones "transposées" avec l'énolate de la méthyl cyclopropylcétone fait intervenir un alcoolate intermédiaire instable. L'absence de quantités appréciables d'alcool dans les produits de réaction est due, comme nous le verrons dans les mémoires suivants, à l'absence de groupes alkyles en position 8 dans les alcoolates des bicyclo [4,2,0] octène-1 ols-7.

Enfin, les proportions relatives de 4 et 5 sont fonction du solvant, l'augmentation de la polarité du solvant allant de pair avec celle du pourcentage de 5.

Notons également que l'on n'obtient jamais, avec la cyclohexanone, de cétone avec aggrandissement de cycle analogue à 10. C'est également ce qui a été constaté lors de l'action de l'énolate de la cyclohexanone sur le benzyne.⁵

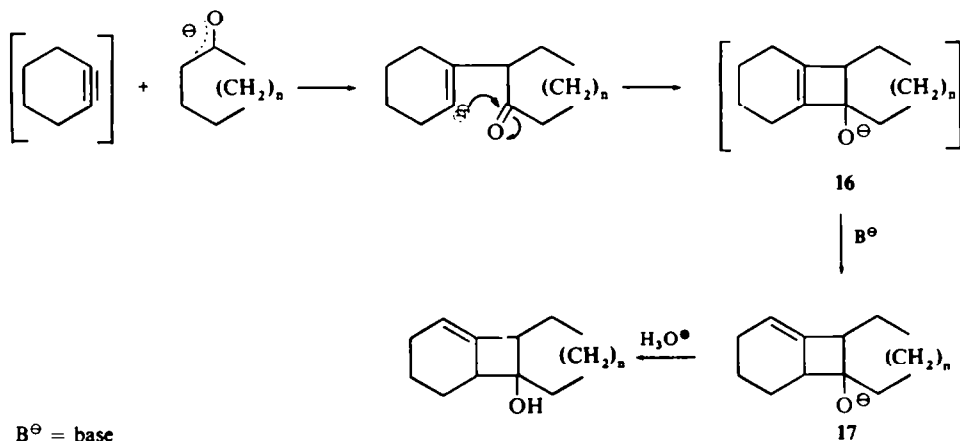
DISCUSSION DES RESULTATS

L'influence de la structure de la cétone de départ et des conditions opératoires sur le sens d'ouverture des alcoolates et la répartition des produits formés sera discutée dans les prochains mémoires.

Par contre, les résultats obtenus dans le présent travail posent de nouvelles questions, qui nous paraissent essentielles, concernant la nature de l'intermédiaire réactionnel.

Considérons tout d'abord la formation des alcools. Nous avons montré^{1, 2, 7} que les condensations d'amines et thiolates de sodium sur le chloro-1 cyclohexène se font par l'intermédiaire du cyclohexyne et l'on pourrait donc s'attendre à un mécanisme tel que celui que nous avons exposé dans l'introduction (Schéma II).

En fait, nous n'avons jamais pu mettre en évidence d'alcool possédant une insaturation à la jonction des cycles en C₄ et C₆. Le mécanisme A, représenté avec une cétone cyclique, pourrait expliquer ce résultat:



$B^\ominus = \text{base}$

Mécanisme A

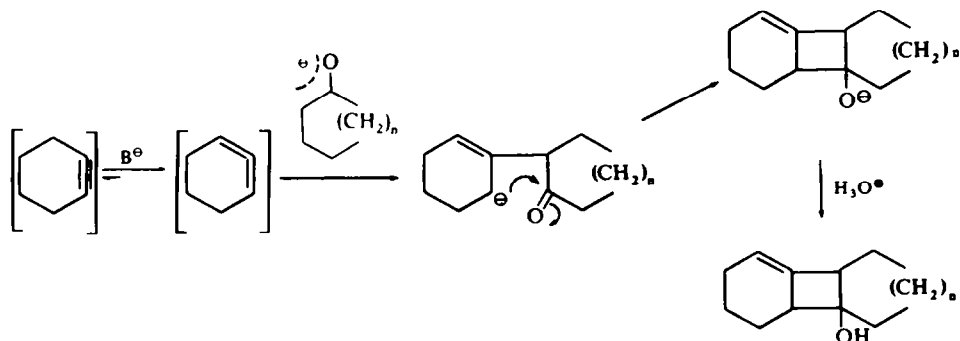
Cependant, ce schéma ne semble pas très satisfaisant. En effet, il n'y a aucune raison apparente pour que l'isomérisation $16 \rightarrow 17$ soit univoque alors qu'il existe deux méthylènes allyliques dans 16.

Une autre hypothèse découle des considérations suivantes:

—les énolates de cétones forment avec NaNH_2 des "bases complexes" particulièrement fortes⁶ et leur pouvoir nucléophile est diminué.⁶

—il est connu que les cycloalcynes en C₉, C₁₀ et C₁₁ s'isomérisent en présence de bases fortes pour donner les diènes-1,2 correspondants plus stables.⁸

Ceci nous amène à envisager le mécanisme B.



$B^\ominus = \text{base}$

Mécanisme B

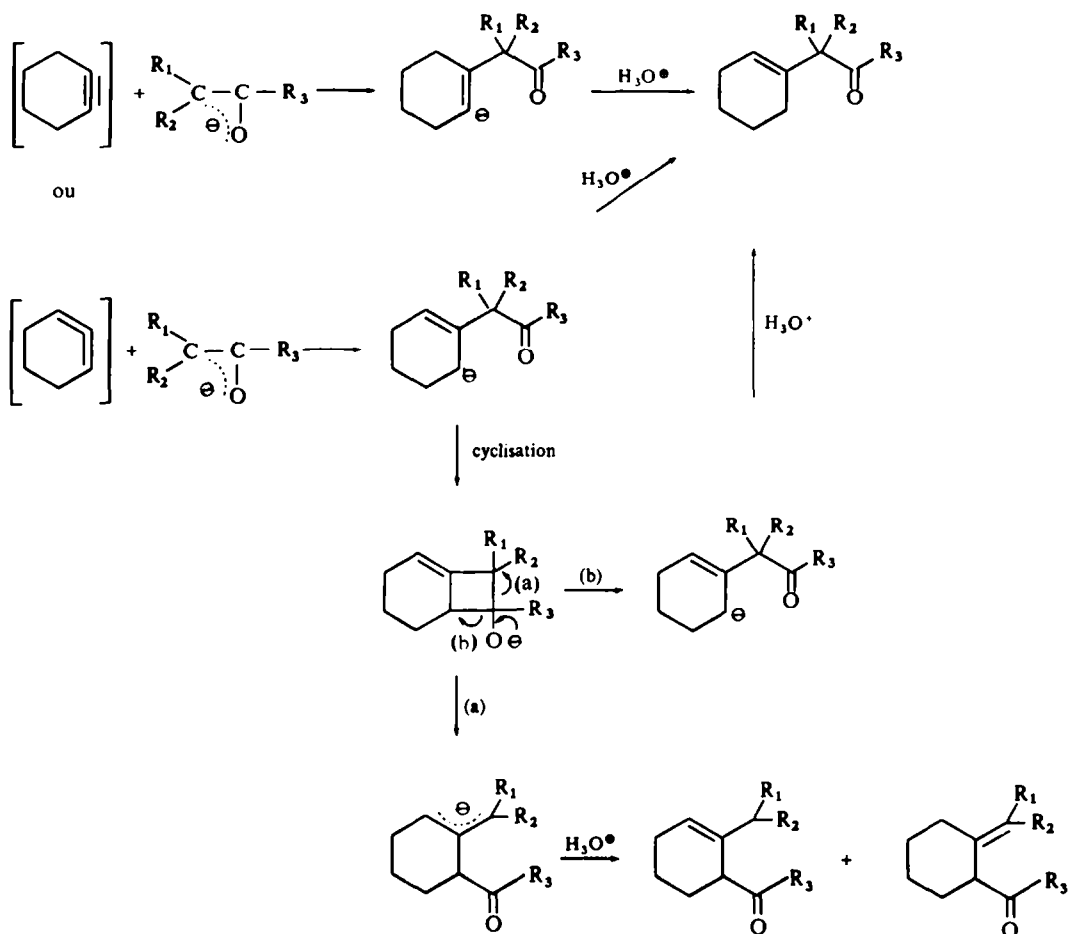


Schéma VII

La basicité de "NaNH₂-énolate" étant supérieure à celle de "NaNH₂-t-BuONa", base utilisée pour les condensations d'amines et de thiolates de sodium, et le pouvoir nucléophile des énolates étant amoindri,⁶ il est possible que l'attaque de l'énolate soit suffisamment lente pour permettre l'isomérisation yne → diène-1,2.

Nous ne pouvons évidemment pas rejeter la formation directe du cyclohexadiène-1,2 à partir du chloro-1 cyclohexène, bien que nous n'ayons pas pu mettre en évidence les produits de condensation sur un tel intermédiaire dans un précédent travail² où les conditions utilisées étaient assez semblables.

Quant aux dérivés cétoniques, ils peuvent être engendrés de différentes façons (Schéma VII).

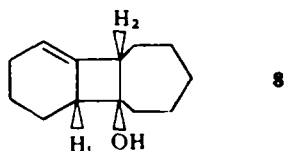
Pour l'instant, il ne nous est pas possible de savoir si ces mécanismes interviennent simultanément ou non.

D'un point de vue purement synthétique, ces réactions nouvelles constituent une bonne voie d'accès aux alkylidène-2 cyclohexyl cétones et surtout aux tricyclo [6,n,0,0^{2,7}]alcène-6 ol-1, peu accessibles par d'autres voies. L'étude de l'influence des conditions opératoires s'est révélée très intéressante puisqu'elle a permis de préciser des conditions permettant l'obtention de produits purs ou de mélanges très riches en un constituant. Les matières premières et les modes opératoires que nous utilisons sont simples et l'obtention des produits aisée. Nous poursuivons nos recherches pour préciser le mécanisme de ces réactions et étendre leur champ d'application.

Etude spectroscopique du tricyclo[6,5,0,0^{2,7}]tridécène-6 ol-1 et du bicyclo[6,4,0,0^{2,7}]-dodécène-6 ol-1

A notre connaissance, ces alcools sont décrits pour la première fois et constituent les éléments d'une nouvelle série de produits. Leur identification et la détermination de leurs propriétés spectrales ont fait l'objet d'une étude particulière que nous rapportons ci-dessous. Les données obtenues joueront un rôle important dans les mémoires suivants lors de la détermination de la structure d'alcools appartenant à la même série.

(a) *Identification de 8.* L'analyse centésimale et les spectres IR et RMN (*cf.* partie expérimentale) permettaient de penser que cet alcool était le tricyclo[6,5,0,0^{2,7}]tridécène-6 ol-1. Le spectre de diffraction de rayons X de son parabromobenzoate⁹ a confirmé cette structure et permis de préciser définitivement la stéréochimie de cet alcool.



De plus, l'étude du spectre de RMN de cet alcool en présence de quantités croissantes de tris (dipivalomethanato) europium $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ¹⁰ montre que les signaux correspondants aux deux protons tertiaires H_1 et H_2 se déplacent vers les champs faibles, à des "vitesses" identiques et plus rapidement que les signaux de tout autre proton. Ce résultat est tout à fait compatible avec la structure "toute cis" de 8 et nous a permis, comme nous le montrerons dans de prochaines publications, de préciser la stéréochimie d'alcools obtenus par des réactions semblables avec d'autres énolates de cétones.

(b) *Identification de 13.* En particulier, le précédent résultat nous a permis de préciser la stéréochimie de l'alcool 13.

L'analyse centésimale et la comparaison des spectres IR et RMN (*cf.* partie expérimentale) de l'alcool lui-même et de son parabromobenzoate avec ceux des produits correspondants obtenus avec la cycloheptanone indiquent une structure semblable à celle de 8.

On retrouve en particulier en RMN les deux protons cyclobutaniques entre 2.6 et 2.9 ppm (CDCl_3) et en IR une bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1700 cm^{-1} . Les quelques

exemples connus dans la littérature¹¹ et le présent travail montrent que les fréquences relativement hautes obtenues pour les $\nu(\text{C}=\text{C})$ sont caractéristiques des méthyl- α -cyclobutane et des bicyclo[4,2,0]octène-1.

De plus, l'étude du spectre de RMN de cet alcool en présence de quantités croissantes de complexe $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ conduit aux courbes représentées sur la Fig. 1 où nous avons également porté les résultats obtenus avec 8.

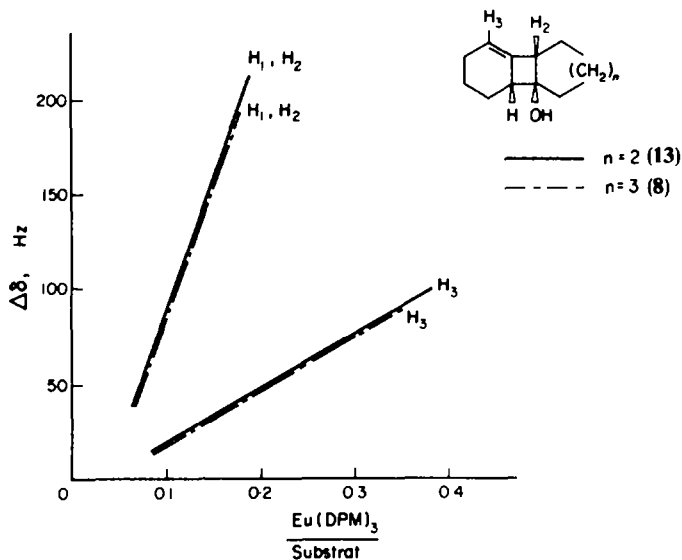
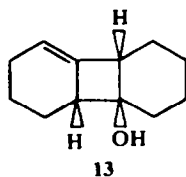


FIG. 1. Variation du déplacement chimique des protons cyclobutaniques et vinyliques de 8 et 13 en fonction de la concentration en $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ dans CDCl_3 .

Ces résultats nous permettent d'affirmer que 13 présente la stéréochimie suivante:



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457. Les spectres de RMN ont été effectués sur des appareils Varian A 60, Jeol C 60 HL ou Bruker 90 MHz; les déplacements chimiques sont donnés en δ (ppm) par rapport au TMS en référence interne. Les cpv analytiques sont réalisées sur des appareils Girdel 75 CD/PT ou Carlo Erba GI 452, détecteurs à ionisation de flamme; les cpv préparatives sur Aerograph 700 ou Carlo Erba GV, colonnes de 2, 4 ou 6 mètres. Les chromatographies en phase liquide sont effectuées sur colonne de silice Merck (70-230 mesh ASTM) avec de l'éther de pétrole 45°-60°.

Le chloro-1 cyclohexène est préparé selon Jacquier et Mousseron.¹² Nous l'utilisons fraîchement distillé sur colonne à bande tournante NFT 50. Nous employons l'amidure de sodium Fluka lavé plusieurs fois avec du THF et finement broyé dans le solvant désiré. Les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote R. Les ozonolyses sont effectuées selon la méthode de Knowles.¹³ Les complexes cuivriques sont préparés selon Lamant.¹⁴ Les points de fusion sont instantanés.

Mode opératoire général

A une suspension de NaNH_2 (150 mM) dans le solvant désiré, on ajoute goutte à goutte 50 mM de cétone à température ambiante, porte le mélange à 35–40° pendant deux hr, laisse ensuite revenir à 30–35° ajoute le chloro-1 cyclohexène et laisse à 30–35° pendant les temps indiqués dans les tableaux. On jette sur glace, acidifie par HCl N/5, extrait à l'éther puis sèche sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants, on isole la fraction principale par distillation sous vide.

Condensation d'énolates de cétones sur le chloro-1 cyclohexène

Cas de la méthyl cyclopropyl cétone. Tableau I. Le mélange des deux cétones (4 + 5) est obtenu par distillation. $E_{16}^b = 105\text{--}110^\circ$. Elles sont ensuite séparées par cppv (Carbowax 120°). 4 (Calc. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$:

TABLEAU I. CONDENSATION DE 3 (50 mM) SUR 2 (25 mM)
EN PRÉSENCE DE NaNH_2 (100 mM) PENDANT 24 hr à 30–35°

N°	Solvant ^a	4 % ^b	5 % ^c	(4 + 5) %
1	THF	82	18	40
2	DME	70	30	45

^a 40 ml THF = tétrahydrofuranne

DME = diméthoxy-1,2 éthane

^b déterminés par cpv (Carbowax, 140°)

^c rendements en produits rectifiés.

C, 80-44; H, 9-83. Tr. C, 80-57; H, 9-87%. IR (CCl_4): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1700$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650$ cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 4-87 (m, 1H); 4-8 (m, 1H); 3-30 (m, 1H); 1-2-2-4 (2 massifs, 9H); 0-6-1-0 (m, 4H). 5 (Calc. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$: C, 80-44; H, 9-83. Tr.: C, 80-47; H, 9-90%). IR (film): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1695$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1670$ cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 5-60 (m, 1H); 3-05 (m, 1H); 1-2-2-3 (m, 10H) dont se détache fortement un signal à 1-65 ppm; 0-7-1-0 (m, 4H). Ce spectre de RMN est analogue à celui de l'acétyl-6 méthyl-1 cyclohexène décrit dans la littérature.¹⁵ De plus, à 90 MHz, des expériences de découplage de spin mettent en évidence un couplage entre le proton vinylique et le méthyle vinylique, et un couplage lointain entre le CH_3 et le proton tertiaire, ce qui détermine sans équivoque la place de l'insaturation.

Par ozonolyse de 4 et destruction de l'ozonide par un léger excès de triméthylphosphite, on isole 6 purifié par son complexe cuivrique puis régénéré par traitement à HCl dilué. 6 IR (film): $\nu(\text{C}=\text{O})$ bande très large à 1600 cm^{-1} litt.¹⁶ $\nu(\text{C}=\text{O})$ intense et large. RMN (CCl_4): δ (ppm) = 15-75 (s) disparaît par addition de D_2O ; 3-40 (m) (l'ensemble 1H); 2-1-2-6 (m, 4H); 1-6-2-1 (m, 4H); 0-7-1-1 (m, 5H) litt.¹⁶ τ_{CDCl_3} : 7-60 (m); 8-25 (m); 9-00 (m); OH énolique à -5-95 (s).

6 est en tout point identique à un échantillon authentique préparé selon.¹⁷ $F_{\text{cuprate}} = 198\text{--}199^\circ$, $F_{\text{mel}} = 198^\circ$.

Cas de la cycloheptanone. Tableau II. Les mélanges (8 + 9) ou (8 + 10) sont obtenus par distillation. $E_{11}^b = 145\text{--}150^\circ$. Les différents constituants sont alors séparés par chromatographie sur colonne. 8 (Calc. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$: C, 81-20; H, 10-48. Tr. C, 81-20; H, 10-20%). F = 75-77°. IR (CCl_4): OH libre 3620 $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1700$ cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 5-25 (m, 1H); 2-85 (m, 1H); 2-65 (m, 1H); 2-30 (s, 1H) disparaît par addition de D_2O ; 1-1-2-2 (massifs, 16H). Le parabromobenzoate de cet alcool est préparé par action du chlorure de p. bromobenzoyle dans la pyridine. F = 99-100°. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1710 cm^{-1} masquant la $\nu(\text{C}=\text{C})$. RMN (CCl_4): δ (ppm) = 7-92 (d, 2H, J 8-5 Hz); 7-68 (d, 2H, J 8-5 Hz); 5-38 (m, 1H); 3-25 (m,

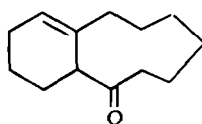
TABLEAU II. CONDENSATION DE 7 (50 mM) SUR 2 (25 mM) EN PRÉSENCE DE NaNH_2 (100 mM) À 30–35°

N°	Solvant ^a	Temps (h)	8 % ^b	9 % ^b	10 % ^b	(8 + 9 + 10) % ^c
3	THF	20	75	0	25	65
4	THF	24	60	0	40	67
5	DME	24	65	35	0	70
6	DME	38	10	90	0	75
7	HMPT	24	trace	≈ 100	0	40

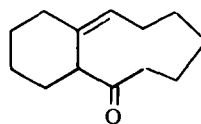
^a 40 ml^b déterminés par cpv sur 3 m de QF 1, 190°^c rendement global en produits rectifiés

1H) 2.90 (m, 1H); 1.1–2.5 (massifs, 16H). 9 (Calc. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$: C, 81.20; H, 10.48. Tr.: C, 81.15; H, 10.45%). IR (film): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1665$ cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 5.43 (m, 1H); 1.1–3.0 (plusieurs massifs qui se chevauchent, 19H). Le traitement de 9 par le DDQ¹⁸ dans le benzène à reflux conduit à la phényl-2 cycloheptanone 11. IR (CCl_4): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710$ cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 7.16 (s, 5H); 3.5–3.7 (m, 1H); 2.40 (massif, 2H); 1.2–2.30 (massif, 8H). La phényl-2 cycloheptanone obtenue est en tout point identique à un échantillon authentique préparé selon.⁵ 10 (Calc. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$: C, 81.20; H, 10.48. Tr.: C, 81.31; H, 10.38%). F = 62–63°. IR (CCl_4): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1705$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650$ cm^{-1} . RMN (CDCl_3): δ (ppm) = 5.65 (m, 1H, J 8 Hz); 3.35 (m, 1H); 2.2–3.1 (m, 2H); 1.1–2.1 (m, 16H). Le spectre de masse fournit la masse moléculaire 192. Le fragment majeur (M-43) et les fragments prépondérants (M-29), (M-57), (M-71), (M-85), sont en accord avec la structure proposée et correspondent à une voie de fragmentation classique des cétones bicycliques.¹⁹

Cependant, cette méthode ne permet évidemment pas de déterminer la position de la double liaison. Deux formules pouvaient être envisagées:



10a



10b

Toutefois, l'allure du signal du proton vinylique en RMN n'est pas compatible avec la structure 10a. En effet, ce signal apparaît sous forme de triplet dont la bande centrale est dédoublée, les constantes de couplage étant de l'ordre de 8 Hz, ce qui ne correspond pas aux valeurs décrites pour des protons cyclohexéniques.²⁰ Par contre, la structure 10b correspond bien à des constantes de couplage de cet ordre.²⁰

Cas de la cyclohexanone. Tableau III. Les mélanges (13 + 14) sont obtenus par distillation; $E_b^2 = 110$ – 120° , puis séparés, si nécessaire, par chromatographie sur colonne. 13 (Calc. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$: C, 80.85; H, 10.18. Tr.: C, 80.67; H, 10.40%). F = 91–92°. IR (CCl_4): $\nu(\text{OH libre}) = 3620$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1700$ cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 5.30 (m, 1H); 3.30 (s, 1H) disparaît par addition de D_2O ; 2.9 (m, 1H); 2.6 (m, 1H); 1.1–2.2 (massif, 14H avec forte résonance à 1.40 ppm). Le parabromobenzoate de 13 est préparé par action du chlorure de *p*-bromobenzoyle dans la pyridine. C'est un liquide visqueux. IR (CCl_4): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1715$ cm^{-1} avec épaulements $\nu(\text{C}=\text{C})$ peu visible. RMN (CCl_4): δ (ppm) = 7.75 (d, 2H, J 8.5 Hz); 7.4 (d, 2H, J 8.5 Hz); 5.35 (m, 1H); 3.2 (m, 1H); 2.8 (m, 1H); 1.1–2.5 (massif, 14H). 14 (Calc. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$: C, 80.85; H, 10.18. Tr.: C, 80.77; H, 10.30%). IR (film): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710$ cm^{-1} et épaulement à 1690 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) =

TABLEAU III. CONDENSATION DE 12 (50 mM) SUR 2 (25 mM) EN PRÉSENCE DE NaNH_2 (100 mM) à 30–35°

N°	Solvant ^a	Temps (h)	13 % ^b	14 % ^b	(13 + 14) % ^c
8	THF	24	≈ 100	trace	55
9	THF	48	≈ 100	trace	55
10	DME	24	63	37	65
11	HMPT	24	0	100	45

^a 40 ml^b déterminés par cpv sur 3 m de QF 1 à 190°^c rendement global en produits rectifiés

5:27 (m, 1H); 2:75 (m, 1H); 1:2–2:5 (massif, 16H). 14 est en tout point identique à un échantillon authentique préparé selon Rapson²¹ et conforme aux données de la littérature.²²

Remerciements—Nous remercions Monsieur Dorme et ses collaborateurs (Laboratoire de Micro-Analyse, Paris VI) qui ont effectué les analyses et Monsieur Bourguignon qui a enregistré les spectres de RMN.

Nous remercions le Professeur Wolff (Institut de Chimie de Strasbourg) pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui et la réalisation du spectre de masse.

Nous adressons nos vifs remerciements à la Société Uguine Kuhlmann qui nous a fourni de nombreux échantillons.

Enfin, nous remercions très vivement le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide financière dont il nous fait bénéficier.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ P. Caubere et J. J. Brunet, *Bull. Soc. Chim.* 2418 (1970)
- ² P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* 27, 3515 (1971)
- ³ P. Caubere, *Bull. Soc. Chim.* 3451 (1967); P. Caubere et B. Loubinoux *Ibid.* 3008 et 3857 (1968)
- ⁴ P. Caubere, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Tetrahedron* 28, 95 (1972)
- ⁵ P. Caubere, N. Derozier et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim.* 302 (1971)
- ⁶ P. Caubere et B. Loubinoux, *Ibid.* 2483 (1969); P. Caubere et G. Coudert, *Ibid.* 2234 (1971)
- ⁷ P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron Letters* 3323 (1969)
- ⁸ W. R. Moore et H. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 86 (1963)
- ⁹ A. Courtois, J. Protas, J. J. Brunet et P. Caubere, à paraître
- ¹⁰ C. C. Hinkley, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5160 (1969); J. K. M. Sanders et D. H. Williams, *Chem. Comm.* 422 (1970) et *J. Am. Chem. Soc.* 93, 641 (1971); P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis et E. Wenkert, *Ibid.* 92, 5734 (1970)
- ¹¹ L. Skattebl et S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4506 (1965); H. G. Gottard, K. Steinmetz et G. S. Hammond, *J. Org. Chem.* 33, 2774 (1968); T. Matsumoto, K. Myano, S. Kagawa, S. Yu, J. J. Ogawa, A. Ichihara, *Tetrahedron Letters* 3521 (1971)
- ¹² M. Mousseron et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.* 648 (1950)
- ¹³ W. S. Knowles et Q. E. Thompson, *J. Org. Chem.* 25, 1031 (1960)
- ¹⁴ M. Lamant, O. Riobe et Y. Bussiere, *Bull. Soc. Chim.* 2895 (1963)
- ¹⁵ E. W. Garbisch, *J. Org. Chem.* 27, 4249 (1962)
- ¹⁶ R. Jacquier, C. Petrus, F. Petrus et M. Valentin, *Bull. Soc. Chim.* 2629 (1970)
- ¹⁷ S. Hunig et W. Lenole, *Chem. Ber.* 93, 909 et 913 (1960)
- ¹⁸ D. Walker et J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* 153 (1967)
- ¹⁹ H. Budzikiewicz, C. Djerassi et H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden Day (1964)
- ²⁰ G. V. Smith et H. Kriloff, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2016 (1963)
- ²¹ W. S. Rapson, *J. Chem. Soc.* 15 (1941)
- ²² R. A. Abramovitch et A. R. Vinutha, *J. Chem. Soc. (C)* 2104 (1969)