

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

CAS DE CÉTONES AROMATIQUES

P. CAUBERE et J. J. BRUNET

Laboratoire de Chimie Organique 1— Université de NANCY I Case Officielle n° 72—54—NANCY 01

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

Résumé—La condensation en milieu aprotique de l'énolate de l'isopropyl phénylcétone sur le chloro-1 cyclohexène conduit à l'isopropylidène-2 cyclohexyl phénylcétone, au phényl-7 diméthyl-8,8 bicyclo-[4.2.0]octène-1 ol-7 et à la diméthyl-9,9 tétrahydro-1.2.3.4 anthrone. L'énolate de la méthyl phénylcétone conduit à la méthylène-2 cyclohexyl phénylcétone et au tétrahydro-1.2.3,4 phénanthrol facilement accessible par cette voie. Les structures sont prouvées par IR, RMN, Eu(DPM)₃ et spectres de diffraction de Rayons X. Le mécanisme de ces réactions est discuté.

Abstract—Aprotic condensation of isopropyl phenylketone enolate with 1-chloro cyclohexene leads to 2-isopropylidene cyclohexyl phenylketone, 7-phenyl 8,8-dimethyl bicyclo [4.2.0] 1-octene 7-ol and 9,9-dimethyl 1,2,3,4-tetrahydro anthrone. Methyl phenylketone enolate leads to 2-methylene cyclohexyl phenylketone and 1,2,3,4-tetrahydro phenanthrol which is hardly obtained by other methods. Structures are determined by IR, NMR, Eu(DPM)₃ studies and X rays analysis. Mechanisms are discussed.

INTRODUCTION

NOS TRAVAUX ANTÉRIEURS^{1,2} concernant la condensation des énolates de cétone sur le chloro-1 cyclohexène en présence de bases ont montré que ces réactions nouvelles constituent une voie de synthèse simple pour divers produits difficilement accessibles par d'autres méthodes, en particulier des alkylidène-2 cyclohexyl cétones et alkylidène-3 cyclobutanols.

De plus, nous avons mis en évidence une analogie entre ces réactions et celles observées lors de la condensation des énolates de cétones sur le benzyne.³ L'étude de ces dernières a permis de mettre en évidence le comportement particulier des alkyl arylcétones.⁴

Il nous a donc paru intéressant d'étudier les condensations d'énolates de cétones aromatiques simples sur le chloro-1 cyclohexène en présence de NaNH₂.

Rappelons que d'après nos études antérieures, la réaction la plus générale que nous puissions attendre peut être schématisée par :

* Ce mémoire, ainsi que les publications précédentes^{1,2,7,8,9} font partie d'un travail en vue de la présentation par M. Brunet d'une Thèse de Doctorat d'Etat.

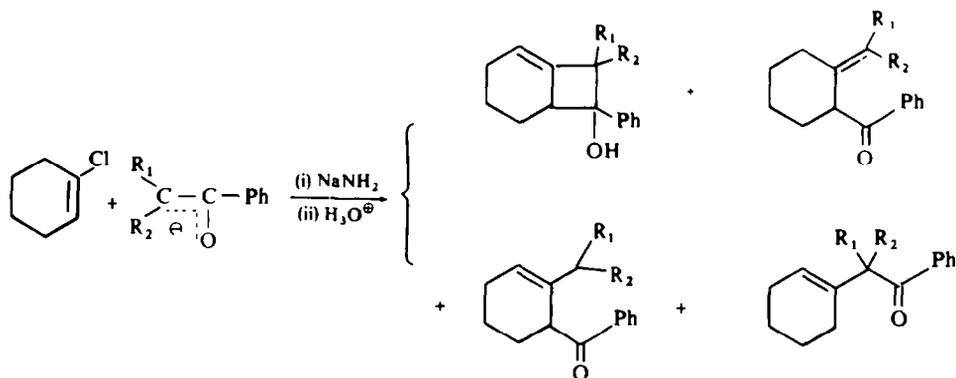
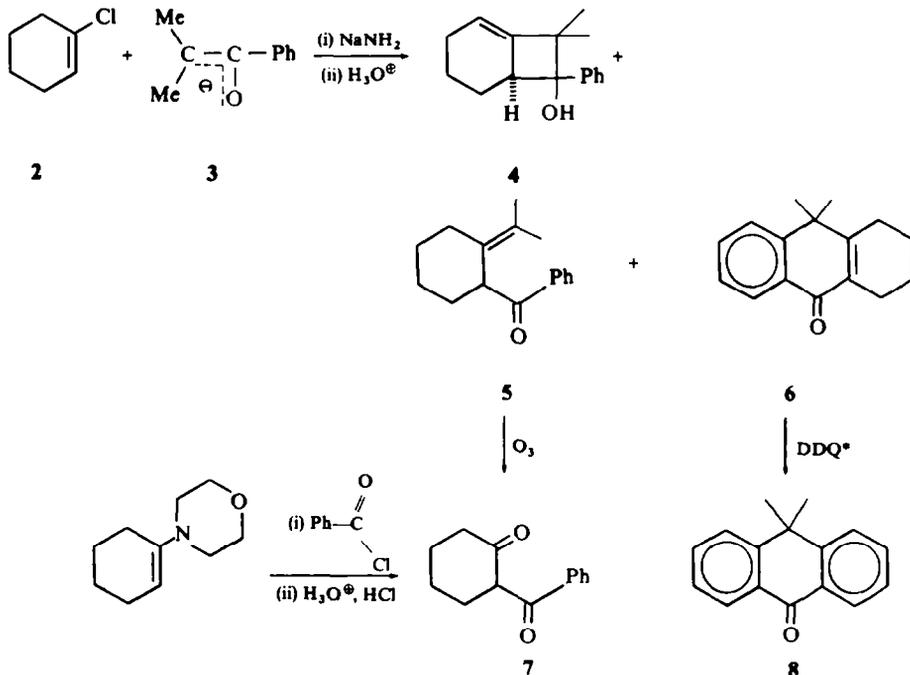


Schéma I

Dans le présent travail, nous montrerons qu'il n'en est pas tout à fait ainsi et que ces réactions ouvrent la voie à de nouvelles synthèses.

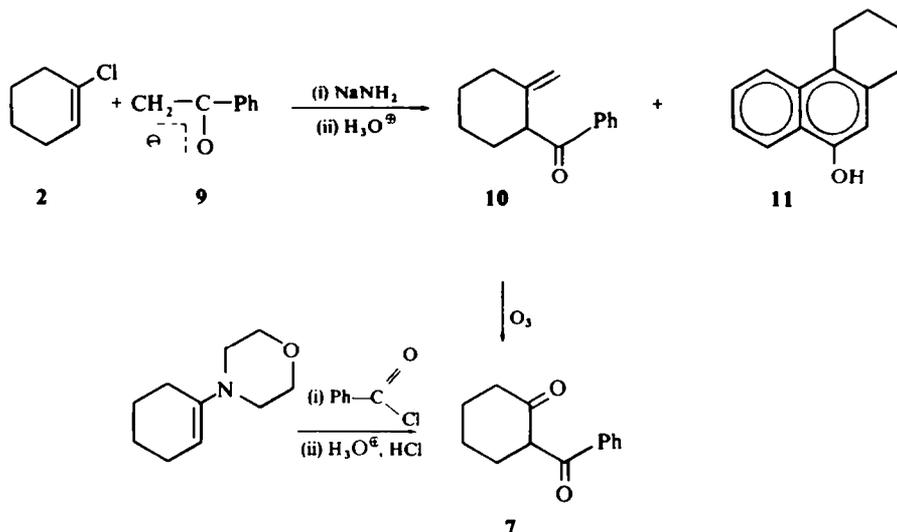
RESULTATS

Les Schémas II et III résument les résultats obtenus et les identifications réalisées par voie chimique. Les déterminations de structure par voie spectroscopique seront exposées plus loin.



* DDQ = dichloro-2,3 dicyano-5,6 beuzoquinone

Schéma II



Remarquons tout d'abord que ces condensations d'énolates de cétones aromatiques sur le chloro-1 cyclohexène conduisent à des types de composés (6 et 11) dont la formation est rencontrée pour la première fois dans nos réactions.^{1,2}

Notons également que la méthyl phénylcétone ne conduit pas à la formation d'alcool alkylidène cyclobutanique. Cependant, comme dans le cas de la méthyl cyclopropylcétone¹ l'obtention de la cétone "transposée" 10 entraîne l'intervention d'un alcoolate bicyclique intermédiaire.

Nous avons fait varier les facteurs qui gouvernent habituellement l'évolution de ces condensations afin de les rendre les plus spécifiques possible. Les Tableaux I et II (cf. partie expérimentale) rendent compte des résultats obtenus.

Comme nous l'avons remarqué par ailleurs,^{1,2} il est clair que l'augmentation du temps de réaction ou de la polarité du solvant provoque la disparition des alcools au profit des cétones. L'augmentation du temps de réaction permet cependant l'obtention de meilleurs rendements.

L'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) conduit toujours à un rendement plus faible que les autres solvants mais la sélectivité de la réaction est meilleure. Cette sélectivité devient particulièrement intéressante pour l'obtention du tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrol (n° 10 Tableau II) bien que la séparation par distillation du mélange (10 + 11) soit très aisée.

DISCUSSION DES RESULTATS

L'origine de 4, 5 et 10 a déjà été discutée antérieurement.^{1,2} Par contre, la formation de 6 et 11 est rencontrée ici pour la première fois; elle est évidemment due à la présence d'un noyau aromatique dans la cétone de départ.

Il semble, d'après la formule de 6 que ce dérivé carbonylé provienne de l'évolution de l'anion intermédiaire conduisant habituellement aux cétones "transposées" (Schéma IV).

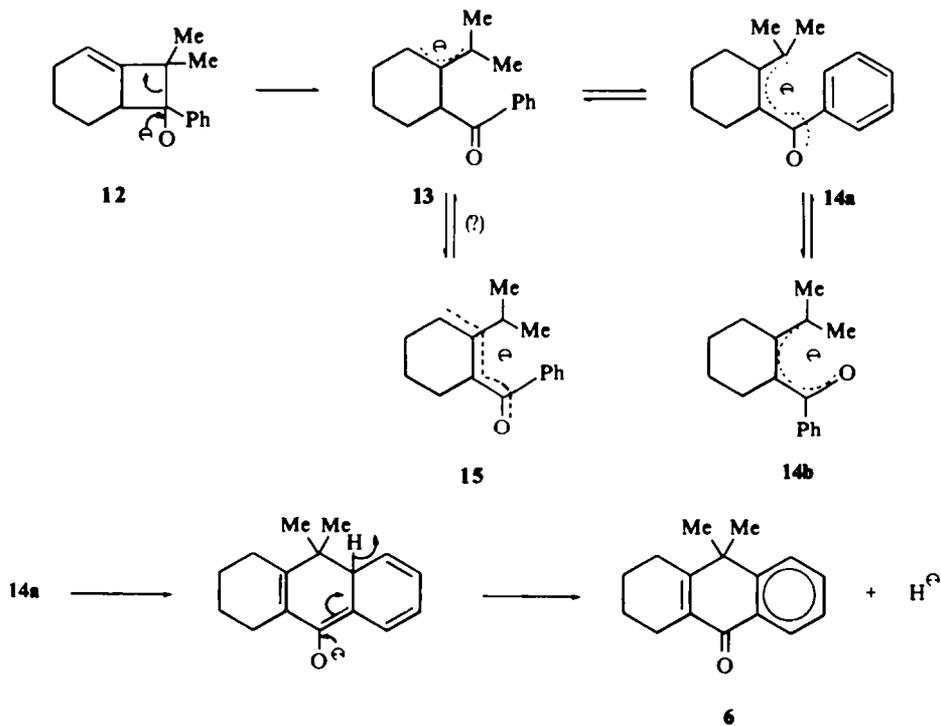


Schéma IV

La dernière étape de la formation de **6** paraît raisonnable étant donnés les résultats obtenus par Burley et Young⁵ que nous rappelons par le schéma V :

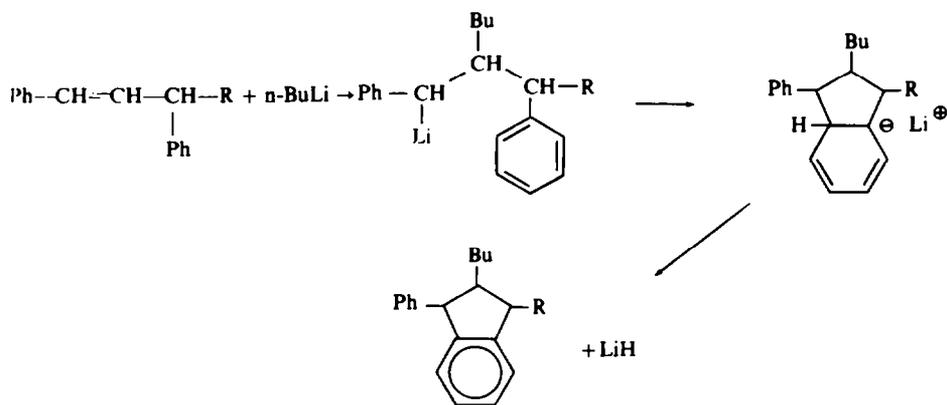


Schéma V

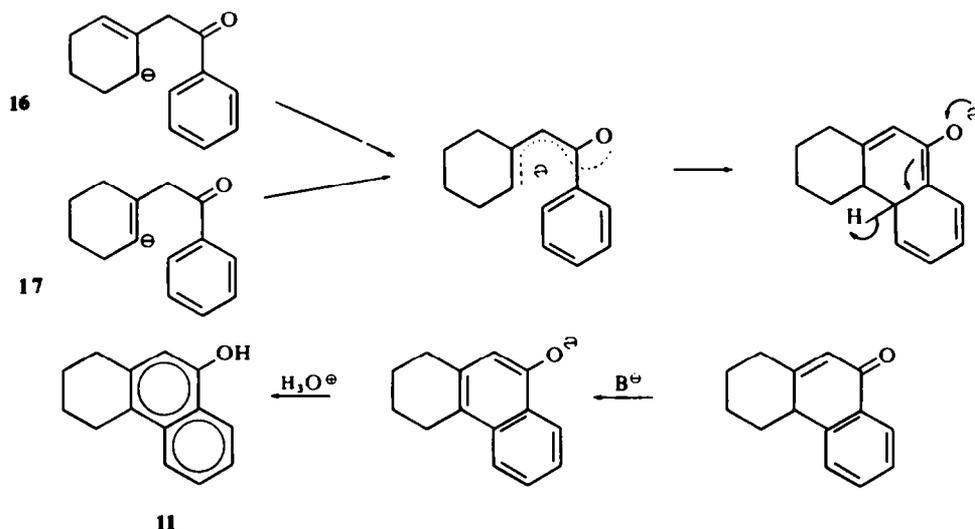
Nous n'avons jamais pu mettre en évidence la cétone correspondant à l'énolate **15**. Cette observation a été précédemment discutée et justifiée.²

Les effets de solvants observés (*cf.* partie expérimentale) sont en accord avec notre hypothèse.

En effet, dans un milieu solvantant peu les cations, l'énolate en U **14b** est stabilisé par le cation Na^+ .⁶ Si au contraire, le cation est fortement solvato (HMPT), les répulsions électroniques défavorisent **14b** au profit de **14a**.

Donc, pour des conditions données, l'augmentation de la polarité du solvant doit favoriser **14a** et par là même, la formation de **6**. C'est effectivement ce que nous observons. Il est difficile de discuter de l'influence du temps de réaction.

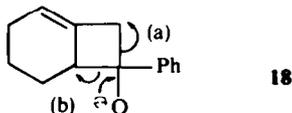
Pour ce qui est de la formation de **11**, nous pouvons proposer formellement les schémas partiels suivants (Schéma VI):



B^{\ominus} = base

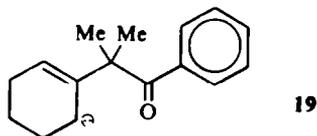
Schéma VI

L'anion **16** peut provenir de la condensation de l'énolate **9** sur le cyclohexadiène-1,2 ou de l'ouverture de l'alcoolate **18** (voie b). Quant à **17**, il pourrait se former par attaque de **9** sur un cyclohexyne intermédiaire.^{7,8,9} Pour l'instant, nous ne pouvons trancher entre ces deux possibilités.



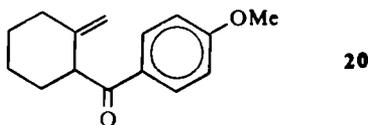
Les différences observées dans les condensations de **3** et **9** sur le chloro-1 cyclohexène peuvent être expliquées de la manière suivante :

Lorsque l'alcoolate correspondant à **4** s'ouvre pour donner le carbanion **19**, celui-ci, ne pouvant participer à l'énolisation de la fonction cétone attaque de nouveau le groupe carbonyle et la réaction évolue dans le sens de la formation de l'anion **14a** (Schéma IV) puis de **6**.



Dans le cas de l'acétophénone, l'alcoolate **18** peut s'ouvrir dans les deux sens: l'anion **16** alors formé (voie b) peut participer à une délocalisation importante (Schéma VI) permettant ainsi la cyclisation conduisant à **11**. Les résultats obtenus (Tableau II) montrent que la formation de **11** est favorisée par l'utilisation du HMPT; ceci est en accord avec nos observations antérieures,^{1,2} à savoir que le HMPT favorise les ouvertures des alcoolates en cétones "normales".

Nous pensions obtenir des renseignements intéressants en réalisant des condensations avec des méthyl phénylcétones substituées sur le noyau aromatique. En fait, jusqu'à présent, les essais que nous avons effectués avec la *p*-cyanoacétophénone et la *p*-méthoxyacétophénone ne sont pas concluants. Avec la première cétone, le rendement des condensations semble très faible, et avec la seconde, nous n'avons pu isoler que le composé **20**, avec un rendement de l'ordre de 25%.



Dans le cas de la *p*-méthoxyacétophénone, l'examen des spectres IR de mélanges semble indiquer la présence du tétrahydrophénanthrol attendu mais son instabilité durant les séparations a, jusqu'à présent, rendu son obtention impossible.

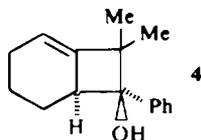
Etude spectroscopique de **4**, **6** et **11**

(a) *Identification de 4*. L'analyse centésimale et la comparaison des spectres IR et RMN (voir partie expérimentale) avec ceux des alcools précédemment obtenus^{1,2} montrent que **4** est un phényl-7 diméthyl-8,8 bicyclo [4.2.0] octène-1 ol-7.

L'étude du spectre de RMN en présence de quantités croissantes du complexe tris(dipivalométhano) europium: $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ¹⁰ conduit aux observations suivantes:

- (1) Les variations des déplacements chimiques du proton tertiaire et de l'un des groupes Me sont identiques.
- (2) Le signal de l'autre groupe Me est beaucoup moins déplacé, ce qui indique qu'il est "trans" par rapport au OH.

Donc, d'après nos résultats antérieurs sur ce type d'alcool^{1,2} nous pouvons conclure que l'hydrogène tertiaire est "trans". La formule de **4** est donc la suivante:



L'examen des modèles moléculaires permet de constater que cette stéréochimie est stériquement plus favorisée que celle qui correspond à un hydrogène tertiaire "cis".

Quel que soit le signal considéré, nous avons pu remarquer que les variations des déplacements chimiques des protons de **4** sont moins intenses, à concentrations en Eu(DPM)_3 égales, que les variations des déplacements chimiques observées pour des alcools du même type moins encombrés stériquement autour du groupe OH. Ceci semble indiquer une plus grande distance oxygène-europium.

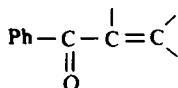
(b) *Identification de 6.* En ce qui concerne **6**, l'analyse centésimale correspond à la formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$. Cependant, les spectres IR et RMN ne correspondent à aucun des produits attendus selon le schéma I. En effet, le spectre IR présente une bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ intense à 1650 cm^{-1} , ce qui semble correspondre à une double conjugaison du $\text{C}=\text{O}$ avec un noyau aromatique et une double liaison.¹¹

Le spectre de RMN présente, dans la région des aromatiques, deux massifs complexes ($\delta = 8.15$ et 7.5 ppm) correspondant respectivement à 1 et 3 protons. On observe ensuite à $\delta = 2.4$ et 1.7 ppm deux massifs correspondant chacun à 4 protons et enfin un singulet ($\delta = 1.5$ ppm) représentant 6 protons.

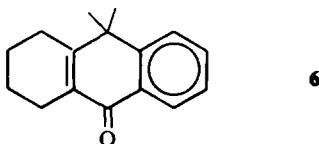
Lorsque l'on étudie qualitativement le spectre de RMN en présence d' Eu(DPM)_3 , on observe les phénomènes suivants :

- (1) deux signaux sont beaucoup plus sensiblement déplacés que tous les autres. Il s'agit du signal (1 H) à 8.15 ppm et d'une partie (2 H) du signal à 2.4 ppm.
- (2) le signal des groupes Me est relativement peu sensible à l'effet de l'euporium, ce qui laisse supposer que les Me ne sont pas à proximité immédiate du groupe carbonyle.

De plus, le spectre UV présente un $\lambda_{\text{max}} = 256\text{ nm}$ ($\epsilon = 10,700$) que l'on retrouve généralement¹² pour les enchaînements du type



Toutes ces données concordent avec la structure suivante :



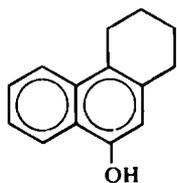
La confirmation de cette structure nous a été donnée en traitant **6** par la dichloro-2,3 dicyano-5,6 benzoquinone (DDQ),¹³ (Schéma II).

La diméthyl-9,9 anthrone **8** ainsi obtenue est en tout point identique (F, F_{mel} , IR et RMN) à un échantillon authentique préparé à l'aide d'une synthèse arylique exposée par ailleurs.³ La déshydrogénation par le DDQ prouve donc le squelette carboné et indique la présence d'une double liaison dans le cycle non aromatique de **6**. Cette double liaison ne peut être que tétrasubstituée puisque le spectre de RMN ne révèle aucun proton vinylique.

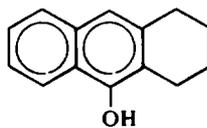
(c) *Identification de 11.* Cet alcool ne présente aucune des caractéristiques spectrales rencontrées pour les alkylidène-3 cyclobutanols précédemment décrits.^{1,2}

L'analyse centésimale conduit à la formule brute $C_{14}H_{14}O$. Les principales caractéristiques spectrales sont les suivantes : en IR, OH libre à 3620 cm^{-1} et bandes à 1630 et 1600 cm^{-1} . Le spectre de RMN présente 3 multiplets entre 7.2 et 8.2 ppm (4 H), un singulet à 6.3 ppm (1 H), un massif à 5.30 (1 H) qui disparaît par addition d'eau lourde, et enfin 2 massifs (2.6-3.1 et 1.7-2.0 ppm) correspondant chacun à 4 protons.

Deux formules semblaient compatibles avec ces caractéristiques :



11a



11b

Lorsqu'on effectue une étude qualitative de ce spectre en présence de quantités croissantes d'Eu (DPM)₃, on constate que deux signaux sont très déplacés. Il s'agit du singulet (6.3 ppm) et d'un massif (1 H) situé dans la région des aromatiques (≈ 8.0 ppm). Par contre, les autres signaux aromatiques et les signaux aux champs plus forts (massifs entre 1.7 et 3.1) sont beaucoup moins déplacés. Ces observations sont en faveur de **11a** puisque dans **11b** deux des protons du cycle non aromatique devraient être très sensibles à l'effet paramagnétique de l'euprium, ce qui n'est pas le cas.

Le *para*-bromobenzoate de cet alcool a été préparé et le spectre de diffraction des rayons X¹⁴ a définitivement confirmé la structure **11a**.

CONCLUSION

Ce travail, ainsi que les précédents^{1,2} montre que cette nouvelle condensation des énoles de cétones sur le chloro-1 cyclohexène est générale et confirme l'analogie avec ce qui a été observé en série arynique.⁴ Certains points mécanistiques restent obscurs ; cependant, quel que soit le type de cétone utilisé, les alcoolates alkylidène-cyclobutaniques interviennent toujours comme intermédiaires ; par contre, l'évolution ultérieure dépend des substituants voisins du groupe carbonyle. Dans cette optique, les arylcétones conduisent à un type de réaction très particulier.

Du point de vue synthétique, ces réactions constituent une méthode intéressante pour l'obtention des alkylidène-2 cyclohexylcétones.

Les énoles de cétones cycliques¹ conduisent essentiellement aux tricyclo[6.n.0.0^{2,7}]alcène-6 ols-1, composés nouveaux et dont la synthèse par d'autres voies semble, *à priori*, très délicate.

Les énoles de cétones aliphatiques² conduisent également aux bicyclo[4.2.0]octène-1 ols-7, composés que nous décrivons pour la première fois.

Enfin, les cétones aromatiques nous ont permis de mettre au point une synthèse nouvelle de la diméthyl-9,9 tétrahydro-1,2,3,4 anthrone et surtout une synthèse particulièrement facile à mettre en oeuvre du tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrol.

Les produits obtenus sont souvent facilement séparables, les modes opératoires sont simples, les matières premières utilisées sont commerciales ou d'accès immédiat.

Nous poursuivons nos recherches avec d'autres halo-cyclènes et diverses cétones afin d'étendre le champ de synthèse de ces réactions et d'essayer d'éclaircir les points obscurs de leur mécanisme.

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.¹⁵ 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.¹⁶ Les complexes cuivriques sont préparés selon Lamant.¹⁷ 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 cétone sur le chloro-1 cyclohexène

Cas de la phényl isopropylcétone. Tableau I. Les différents mélanges sont obtenus par distillation (E_0^0 , = 120-140°), puis séparés par chromatographie sur colonne.

TABLEAU I. CONDENSATION DE 3 (50 mM) SUR 2 (25 mM) EN PRESENCE DE NaNH_2 (100 mM) à 30-35°

N°	Solvant ^a	Temps(h)	4% ^b	5% ^b	6% ^b	(4 + 5 + 6)% ^c
1	THF	12	30	45	25	20
2	THF	24	20	40	40	40
3	THF	48	10	45	45	60
4	DME	24	17	38	45	40
5	HMPT	24	0	20	80	35
6	HMPT	48	0	20	80	50

^a 40 ml—THF = tétrahydrofurane, DME = diméthoxy-1,2 éthane, HMPT = hexaméthylphosphotriamide.

^b Déterminés par cpv sur SE 30, 180°

^c Rendement en produits rectifiés

4 (Calc. $C_{16}H_{20}O$ C, 84.16; H, 8.83. Tr. C, 84.40; H, 8.65%). IR (CCl_4): OH libre 3620 $\nu(C=C)$ = 1700 bande à 1650 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 7.08 (s, 5 H); 5.28 (m, 1 H); 3.45 (m, 1 H); 1.4-2.2 (massif, H, dont l'un disparaît par addition de D_2O); 1.17 (s, 3 H); 0.85 (s, 3 H).

5 (Calc. $C_{16}H_{20}O$ C, 84.6; H, 8.83; Tr. C, 84.0; H, 8.95%). IR (film): $\nu(C=O)$ = 1675 cm^{-1} large. RMN (CCl_4): δ (ppm) = 7.9 (m, 2 H); 7.4 (m, 3 H); 3.5 (m, 1 H); 1.2-2.5 (massif, 14 H sur lequel se détachent 2 singulets à 1.70 et 1.75 ppm).

6 Calc: $C_{16}H_{18}O$ C, 84.91; H, 8.02; Tr. C, 84.80; H, 7.98%. F = 97-98°, IR (CCl_4): $\nu(C=O)$ = 1650 bandes à 1600 et 1580 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 8.15 (m, 1 H); 7.5 (m, 3 H); 2.5 (m, 4 H); 1.75 (m, 4 H); 1.50 (s, 6 H). UV: λ_{max} (heptane) = 252 nm (ϵ = 10,000), 264 nm (ϵ = 8,900).

Par ozonolyse de 5 et destruction de l'ozonide par le triméthyl phosphite, on isole 7 qui est purifié par son complexe cuivrique. Le produit ainsi obtenu est en tout point identique à un échantillon authentique et conforme aux données de la littérature.^{18,19} IR (CCl_4): $\nu(C=O)$ = 2 bandes à 1720 et 1680 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = hors échelle (H énolique) disparaît par addition de D_2O . 7.40 (m, 5 H); 4.30 (m, H tertiaire); 2.40 (m, 4 H); 1.3-2.0 (m, 4 H). $F_{cuprique}$ = 267-268°, F_{net} = 267-268° (litt.²⁰ F = 248°).

Par traitement de 6 (100 hr dans C_6H_6) par le DDQ, on obtient 8 qui est purifié sur colonne. 8 est en tout point identique à un échantillon authentique et conforme aux données de la littérature.²¹ F = 101-102°; F_{net} = 101-102° (litt.²² F = 104-105°). IR (CCl_4): $\nu(C=O)$ = 1670 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 8.20 (m, 2 H); 7.50 (m, 6 H); 1.67 (s, 6 H). UV: λ_{max} (EtOH) = 269 nm (ϵ = 19,500).

Cas de la phényl méthylcétone. Les constituants 10 et 11 de la condensation sont séparés par distillation. 10 (Calc: $C_{14}H_{16}O$ C, 83.96; H, 8.05 Tr. C, 83.85; H, 7.80%). $Eb_{0.5}$ = 135-140°. IR (film): $\nu(C=O)$ = 1675. $\nu(C-C)$ = 1645 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 7.95 (m, 2 H); 7.40 (m, 3 H); 4.75 (m, 1 H); 4.45 (m, 1 H); 4.0 (m, 1 H). 1.4-2.5 (2 massifs, 8 H).

TABLEAU II. CONDENSATION DE 9 (50 mM) SUR 2 (25 mM) EN PRÉSENCE DE $NaNH_2$ (100 mM) À 30-35°

N°	Solvant ^a	Temps (h)	10 % ^b	11 % ^b	(10 + 11) %
7	THF	24	45	55	56
8	THF	72	30	70	80
9	DME	24	40	60	56
10	HMPT	24	0	100	30

^a 40 ml

^b Déterminés par pesée après séparation par distillation

Par ozonolyse de 10 et destruction de l'oxonide en milieu réducteur, on obtient 7 identifié comme précédemment.

11 (Calc: $C_{14}H_{14}O$ C, 84.81; H, 7.12. Tr. C, 84.46; H, 7.36%). $Eb_{0.5}$ = 165-170°. $F_{\text{éther de pétrole}}$ = 108-109° (litt.²³ F = 106-107°). IR (CCl_4): OH libre à 3620 bandes à 1630 et 1600 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 7.2-8.2 (m, 4 H); 6.3 (s, 1 H); 5.3 (s, 1 H) disparaît par addition de D_2O ; 2.6-3.1 (m, 4 H); 1.7-2.0 (m, 4 H). UV: λ_{max} (EtOH) = 212 nm (ϵ = 34,500) 243 nm (ϵ = 34,500) 303 nm (ϵ = 4,900) 314 nm (ϵ = 4,300) 330 nm (ϵ = 3,200). Le para bromobenzoate de 11 est préparé dans le pyridine par action du chlorure de *p*-bromobenzoyle. F = 151-152°. IR (CCl_4): $\nu(C=O)$ = 1745 cm^{-1} .

Cas de la (para méthoxy phényl) méthylcétone. La cétone de départ est éliminée par distillation. Le résidu est alors passé sur colonne de chromatographie. On isole 20.

20 (Calc: $C_{15}H_{18}O_2$ C, 78.23; H, 7.88. Tr. C, 78.02; H, 8.02%). F = 68-69°. IR (film): $\nu(C=O)$ = 1670. $\nu(C=C)$ = 1650 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ (ppm) = 7.9 (d, 2 H, J * 8.5 Hz); 6.85 (d, 2 H, J * 8.5 Hz); 4.76 (m, 1 H); 4.43 (m, 1 H); 3.83 (s, 4 H masquant à sa base le proton tertiaire) 1.4-2.4 (2 massifs, 8 H).

Il est à remarquer que ce spectre est tout à fait analogue à celui de 10.

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 vivement Monsieur Grandjean (Laboratoire du Professeur Laszlo) pour sa collaboration dans l'une de nos études RMN. Nous remercions également le rapporteur de ces trois mémoires pour ses critiques constructives. Nous adressons nos vifs remerciements à la Société Ugine 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, *Tetrahedron* **28**, 4847 (1972)
- ² P. Caubere et J. J. Brunet, *Ibid.*
- ³ P. Caubere, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Ibid.* **28**, 95 (1972)
- ⁴ P. Caubere et G. Guillaumet, à paraître
- ⁵ J. W. Burley et J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* 153 (1967)
- ⁶ H. E. Zaugg et A. D. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1857 (1965); S. J. Rhoads et R. W. Holder, *Tetrahedron* **25**, 5443 (1969)
- ⁷ P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron Letters* 3323 (1969)
- ⁸ P. Caubere et J. J. Brunet, *Bull. Soc. Chim.* 2418 (1970)
- ⁹ P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* **27**, 3515 (1971)
- ¹⁰ J. K. M. Sanders et D. H. Williams, *Chem. Comm.* 422 (1970); C. C. Hinkley, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5160 (1969); J. K. M. Sanders et D. H. Williams, *Ibid.* **93**, 641 (1971); P. V. Demarco, T. K. Elsey, R. B. Lewis et E. Wenkert, *Ibid.* **92**, 5734 (1970)
- ¹¹ C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press (1963)
- ¹² N. H. Cromwell et W. R. Watson, *J. Org. Chem.* **14**, 411 (1949)
- ¹³ D. Walker et J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* 153 (1967)
- ¹⁴ A. Courtois, J. Protas, J. J. Brunet et P. Caubere, à paraître
- ¹⁵ M. Mousseron et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.* 648 (1950)
- ¹⁶ W. S. Knowles et Q. E. Thompson, *J. Org. Chem.* **25**, 1031 (1960)
- ¹⁷ M. Lamant, O. Riobe et Y. Bussiere, *Bull. Soc. Chim.* 2895 (1963)
- ¹⁸ R. Jacquier, C. Petrus, F. Petrus et M. Valentin, *Bull. Soc. Chim.* 2678 (1970)
- ¹⁹ R. D. Campbell et H. M. Gilow, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1440 (1962)
- ²⁰ B. Eistert, W. Reiss et H. Wurzler, *Ann.* **650**, 133-156 (1961)
- ²¹ D. Y. Curtin, R. C. Tuites et D. H. Dybvig, *J. Org. Chem.* 158 (1960)
- ²² D. Y. Curtin et W. H. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4719 (1959)
- ²³ R. T. Arnold, J. S. Buckley et R. M. Dodson, *Ibid.* **72**, 3153 (1950)