

SYNTHESE ET ISOMERISATIONS THERMIQUE OU IONIQUE DE VINYL-CYCLOPROPYLCARBINOLS

G. DESCOTES,* A. MENET et F. COLLONGES

Département de Chimie, Laboratoire de Chimie Organique II, ESCIL, 43 Boulevard du 11 Novembre
1918-69621, Villeurbanne, France

(Received in France 6 April 1973; Received in the UK for publication 14 May 1973)

Abstract—Stereoselective reduction of *cis*-vinylcyclopropylcarbonyl compounds is achieved with aluminium hydrides and organometallic reagents. Tertiary vinylcyclopropylcarbinols are transformed by homoallylic rearrangements into *trans*-dienols in acidic media. Thermal treatment of secondary alcohols quantitatively gives *cis* enones by a [1,5] sigmatropic rearrangement, while tertiary alcohols are thermostable.

Résumé—La réduction des aldéhydes ou cétones vinylcyclopropaniques *cis* par les hydrures et organomagnésiens peut être stéréosélective et conduire aux cyclopropylvinylcarbinols secondaires et tertiaires correspondants. Le traitement acide des alcools tertiaires donne par participation de la double liaison vinylique une transposition homoallylique en diénols *trans*. La pyrolyse des alcools secondaires conduit quantitativement par transposition sigmatropique [1,5] aux cétones γ -éthyléniques *cis*.

Les réactions d'isomérisation des alcools cyclopropaniques ont été particulièrement développées par application de la transposition homoallylique à la synthèse stéréospécifique d'alcools insaturés.¹ La participation possible d'insaturations extracycliques à cette transposition a été également observée par voie ionique.² L'obtention d'alcools vinylcyclopropaniques par réduction des aldéhydes et cétones vinylcyclopropaniques récemment décrits³ permettait d'envisager l'étude de la participation du groupe vinyle lors des réactions d'isomérisation ionique et même thermique pour des substituants insaturés situés en position *cis* vis à vis du groupe carbinol. La synthèse des vinylcyclopropylcarbinols **3** et leurs réactions d'isomérisation constituent l'objet de ce mémoire.

La réduction des cétones vinylcyclopropaniques *cis* **2** ($R = CH_3, C_6H_5$) par les hydrures permet d'accéder, par une voie stéréosélective, aux alcools secondaires **3A**. La réduction de l'aldéhyde vinylcyclopropanique *cis* **2** ($R = H$)⁴ à l'aide de l'iodure de méthylmagnésium permet également d'obtenir les vinylcyclopropylcarbinols secondaires **3**, mais cette réduction n'est plus stéréosélective et conduit au mélange de diastéréoisomères **3A** + **3B**. L'alcool tertiaire **3a** ($R = R_1 = CH_3$) est préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la cétone vinylcyclopropanique *cis* **2** ($R = CH_3$).

Les configurations des carbones carbinoliques des alcools secondaires de structure **A** ou **B** sont établies d'après diverses données chromatographiques,⁵ spectrométriques⁶ et stéréochimiques.⁷ Les alcools de type **3b** ($R = CH_3$) sont séparés par chromatographie en phase vapeur sur colonne

polaire. Le temps de rétention le plus faible correspond à celui de l'alcool le plus encombré⁵ c'est à dire au composé de type **3A** (appelé "thréo"). Par contre, pour les alcools de type **3c** ($R = C_6H_5$) la séparation sur colonne polaire n'est pas obtenue. Les alcools secondaires **3A** et **3B** ne se différencient pas par infrarouge et les liaisons hydrogènes intramoléculaires ne sont pas observées comme dans le cas des alcools tertiaires de type **3a**.^{1,12}

Par RMN, la configuration relative **A** de **3b** est confirmée par le déplacement chimique du proton hydroxylique (en solution 0.1 M dans le DMSO). En effet, ce proton présente un blindage marqué par rapport à celui du diastéréoisomère **B** ($\delta_{OH} = 4.33$ ppm pour **3b A** et $\delta_{OH} = 4.53$ ppm pour **3b B**). En outre, l'addition de tris (dipivalométhano) europium sur le mélange de diastéréoisomères **3b** (**A** + **B**) dans C_6D_6 permet d'observer une différence de déplacement chimique pour les protons carbinoliques (H_a) et cyclopropaniques (H_b) qui subissent un dédoublement de raies de même que le groupe méthyle. Le diastéréoisomère minoritaire (40:60) le plus déplacé doit posséder un groupe hydroxyle moins encombré pour mieux se complexer, comme c'est le cas de **3B** ($R = CH_3$).

Pour les alcools **3c** (**A** + **B**) ($R = C_6H_5$) dont les protons hydroxyliques sont partiellement masqués par le groupe vinyle, le même phénomène de complexation peut être obtenu avec l'euporium. Les protons H_a des diastéréoisomères **A** et **B** de **3c** apparaissent en deux doublets d'intensité 32 et 68%, le composé le plus déplacé devant correspondre au diastéréoisomère **B** erythro par analogie avec le cas précédent.

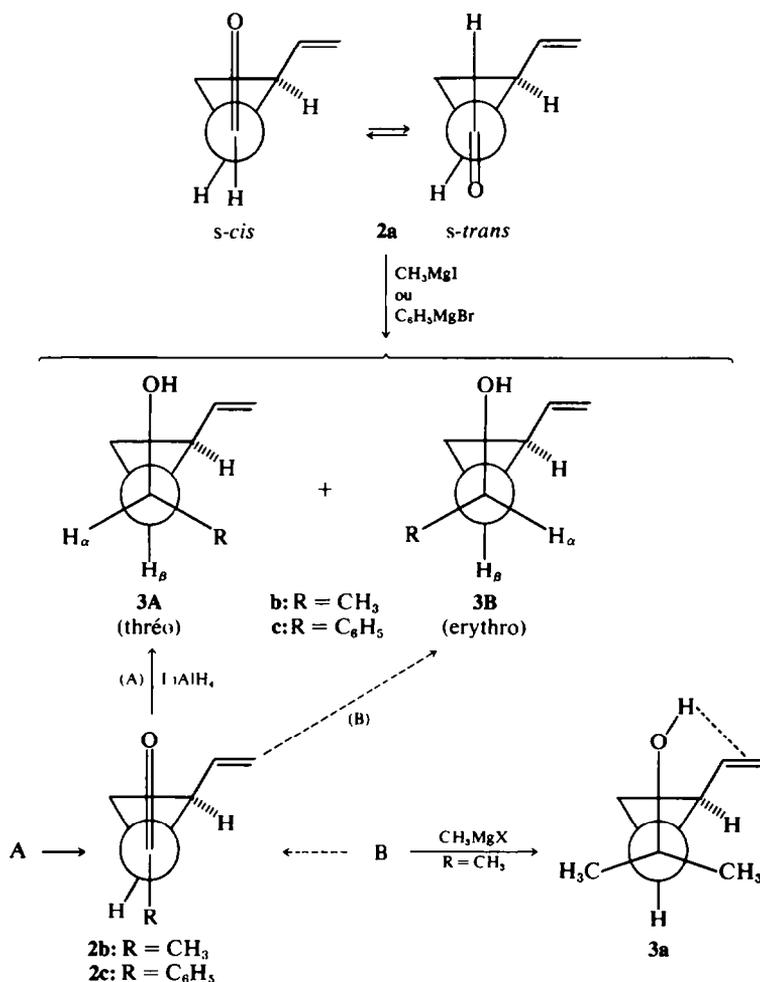


SCHÉMA 1

L'obtention des diastéréoisomères majoritaires thréo **A** dans la réduction des composés carbonylés vinylocyclopropaniques peut s'interpréter d'après les précédents résultats d'induction asymétrique⁷ pour la réduction de cétones cyclopropaniques.

La forte stéréosélectivité observée résulte d'une attaque nucléophile antiparallèle au cycle cyclopropanique (voie A) pour une conformation supposée *s-cis* du carbonyle. Cette conformation largement discutée⁸ et retrouvée par le calcul⁹ pour les aldéhydes et cétones cyclopropaniques correspond à une forme stabilisée par recouvrement du système π du carbonyle avec les liaisons du cyclopropane. On peut ainsi rapprocher les taux d'alcools diastéréoisomères obtenus **A** et **B** avec les taux de conformères *s-cis* estimés dans des systèmes voisins, par RMN⁸ ou par le calcul.⁹ La stéréosélectivité de la réduction suit sensiblement les pourcentages de conformères *s-cis* présentés dans les analyses conformationnelles (Tableau 1).

En résumé, une forte stéréosélectivité est ob-

servée lors de la réduction des composés carbonylés vinylocyclopropaniques conduisant préférentiellement aux alcools **3A** du fait d'une attaque antiparallèle du réactif nucléophile au cyclopropane disubstitué.

Isomérisation des alcools vinylocyclopropaniques **3**

Voie ionique: cas des alcools tertiaires. L'alcool tertiaire **3a** ($\text{R} = \text{R}_1 = \text{CH}_3$) traité par l'acide bromhydrique conduit à un mélange de bromure allylique **4** et retroallylique **5** qui, après passage aux acétates correspondants **6** et **7** donnent par hydrolyse ultérieure les alcools diéthyléniques **8 trans** et **9**. La réduction des cétoles éthyléniques *cis* **10** bloqués sous forme d'éthers acétaliques avec les organomagnésiens mixtes puis la déshydratation des alcools intermédiairement obtenus **11**, conduit à l'alcool diéthylénique **8 cis** souillé d'un peu d'isomère à double liaison méthylénique. Les séquences réactionnelles sont données dans le Schéma 2.

Tableau 1. Taux de diastéréoisomères 3 A et B

Composé carbonylé 2 <i>cis</i>	Réactif	Alcool 3		% conformère <i>s-cis</i> de composé carbonylé cyclopro- panique non substitué	Réf.
		% A	% B		
R = H	CH ₃ MgI	60	40	50	9
R = H	C ₆ H ₅ MgBr	68	32	50	9
R = CH ₃	LiAlH ₄	94	6	90	9
R = C ₆ H ₅	LiAlH ₄	> 98	< 2	—	—
R = C ₆ H ₅	LiAlD ₄	> 98	< 2	—	—

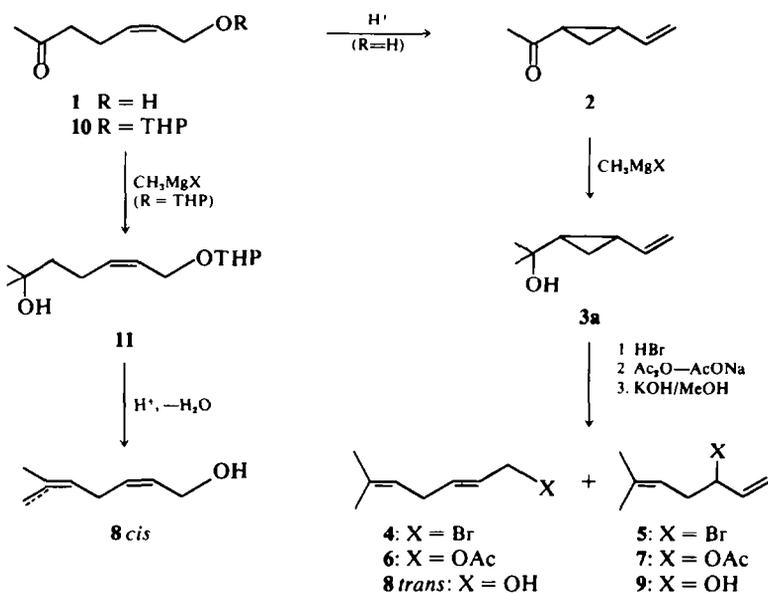
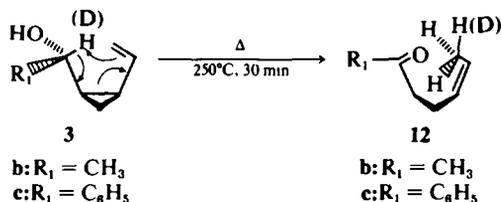


SCHÉMA 2

Voie thermique: cas des alcools secondaires. La transposition sigmatropique [1,5] pour les alcools secondaires vinylocyclopropaniques 3 *cis* est observée par chauffage à 250° en 30 min. Cette transformation est quantitative et conduit spécifiquement aux cétones éthyléniques 12 *cis*. La configuration de l'énone 12b est établie par RMN¹⁰ avec un faible couplage allylique du groupe méthyle (doublet vers 1.6 ppm) pour 12b *cis*. Pour 12c *cis*, le déplacement des protons éthyléniques du spectre peut être obtenu en présence de tris (dipivalométhano) europium, ce qui permet d'établir un couplage de 9.4 Hz pour les protons correspondant à une insaturation *cis*.

Cette configuration *cis* se justifie par le transfert de l'hydrogène porté par le carbone carbinolique selon un processus concerté de type sigmatropique [1,5]. En effet, l'alcool deutérié 3c conduit à la cétone deutériée 12c dont le groupe méthyle est remplacé par un massif correspondant à deux protons vers 1.6 ppm.

Cette isomérisation thermique n'est plus ob-



servée pour l'alcool tertiaire 3a (R = R₁ = CH₃) qui ne subit aucune transformation entre 250 et 300°. Par contre, les alcools vinylocyclopropaniques primaires 3 (R = R₁ = H) peuvent s'isomériser,^{cf. 11} en aldéhyde insaturé de configuration *cis* par chauffage à 300°.

La pyrolyse des alcools primaires et secondaires vinylocyclopropaniques *cis* constitue donc un processus de synthèse général des composés carbonylés insaturés de configuration *cis*. Par le schéma 1, il est donc possible à partir des cétoles *cis* 1 de passer aux alcools cyclopropaniques 3 puis aux cétones éthyléniques 12 *cis*.

CONCLUSIONS

La réduction des cétones vinylocyclopropaniques *cis* conduit de façon stéréosélective aux alcools secondaires et tertiaires vinylocyclopropaniques correspondants. Si les alcools tertiaires sont thermiquement stables, les alcools secondaires, de configuration préférentiellement "thréo" **A**, se transforment quantitativement à 250° selon un processus sigmatropique [1,5] en cétones éthyléniques *cis*. Le traitement acide des alcools tertiaires permet d'obtenir les alcools diéthyléniques de configuration *trans* par participation de la double liaison vinylique à la transposition homoallylique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les composés pour lesquels le mot "Analyse" est indiqué, suivi d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.2\%$ au plus.

Réduction des composés carbonyles vinylocyclopropaniques 2

Action des organomagnésiens mixtes sur l'aldéhyde vinylocyclopropanique cis 2a. A une solution d'organomagnésien mixte (préparée à partir de 0.6 g Mg, 28 mmole d'halogénure et 20 ml d'éther anhydre), on ajoute goutte à goutte 2 g (20 mmole) d'aldéhyde vinylocyclopropanique *cis*⁴ en solution dans 20 ml d'éther anhydre. Quand l'addition est terminée, on chauffe 15 min à reflux sous agitation. Après refroidissement, on détruit l'excès de magnésien avec 2 ml d'alcool éthylique et on ajoute goutte à goutte 30 ml d'HCl à 10%. Après filtration sur laine de verre et décantation, on lave la phase étherée, sèche sur sulfate de sodium et distille *méthyl-(vinyl-2) cyclopropyl-1 carbinol cis 3b*. Rdt = 80%. $E_{b_{12}} = 58-60^\circ$; Analyse: $C_7H_{12}O$. En chromatographie en phase vapeur (CPV) sur colonne Carbowax 30% (2m), à 130°, on observe deux pics: le premier (rétention 8 min 35 sec) (55%) devant correspondre⁵ à l'isomère "thréo **A**" et le second (rétention 11 min 55 sec) (45%) à l'isomère "erythro **B**". IR: isomère thréo: 3380, 3070, 1635, 1035, 980 et 900 cm^{-1} ; isomère erythro: 3350, 3070, 1635, 1025, 985 et 900 cm^{-1} . IR en solution ($8 \cdot 10^{-3}$ M dans CCl_4). Thréo: bande à 3612 cm^{-1} sans épaulement net à basse fréquence; erythro: bande à 3618 cm^{-1} sans épaulement. RMN (DMSO) (ppm, intégrale, multiplicité, J cps). Isomère thréo **A**: 5.77 (d. d. d., 1H, 17.0, 9 et 7.9); 5.03 (d. d., 1H, 17 et 2.6); 4.91 (d. d., 1H, 9 et 2.6); vinylic: 4.33 (d, 1H, 4.6, OH); 3.24 (d. q., 1H, 6.2 et 8.6, CH OH); 1.17 (d, 3H, 6.2, CH_3-CHOH): 1.8 à 0.65 (m, 3H) et 0.50 à 0.15 (m, 1H); cyclopropane. Isomère erythro **B**: On note trois différences: le doublet de quartet à 3.24 ppm montre des constantes de couplage 6.2 et 8.2 cps; l'OH sort à 4.53 ppm (au lieu de 4.33 ppm); le proton à champ fort sort entre 0.8 et 0.4 ppm (au lieu de 0.50 et 0.15 ppm).

Phényl(vinyl-2) cyclopropyl-1 carbinol cis 3c, $E_{b_{0.5}} = 110-112^\circ$. Analyse: $C_{12}H_{14}O$. CPV: Les alcools diastérisomères n'ont pu être séparés sur colonne polaire (Carbowax 200°) ou non polaire (Apiezon 200°). De plus, si on essaie de piéger les produits en préparative, on ne récupère pas les alcools attendus, mais la cétone éthylénique **12** obtenue par isomérisation thermique de l'alcool correspondant. IR du mélange: 3250, 3060, 1635, 1600, 1030, 980, 905, 745 et 705 cm^{-1} . IR dilué: $\nu_{OH} = 3613$ cm^{-1} (pas d'épaulement net à basse fréquence). RMN du

mélange ($CCl_4 + D_2O$): 7.5 à 7.0 (m, 5H, protons aromatiques); 6.1 à 4.7 (m, 3H, vinylic); 4.05 (d, 1H, J = 9 cps, CHOH); 1.9 à 0.3 (m, 4H, cyclopropane). Par addition de tris (dipivalométhano) europium, le doublet à 4.05 ppm est transformé en deux doublets de même constante de couplage $J = 9$ cps et d'intensités relatives 32% pour le plus déblindé (l'OH "erythro **B**" moins encombré donne plus facilement un complexe) et 68% pour le moins déblindé (isomère "thréo **A**").

Réduction des cétones vinylocyclopropaniques 2b et 2c par $LiAlH_4$ et $LiAlD_4$

A une suspension de 25 mmoles de $LiAlH_4$ (ou $LiAlD_4$) dans 60 ml d'éther anhydre, est ajoutée goutte à goutte, sous agitation, une solution de 50 mmoles de cétone dans 30 ml d'éther anhydre de façon à obtenir un léger reflux. Une fois l'addition terminée, on agite encore durant 30 min puis on ajoute goutte à goutte 0.5 ml d'eau suivi de 5 ml NaOH 10%. L'alumine est séparée par décantation et lavée deux fois à l'éther. Les phases étherées réunies sont lavées à neutralité, séchées sur sulfate de sodium et distillées. Rdt = 90%.

Par CPV on constate la présence d'un isomère très largement majoritaire (94%) correspondant à l'alcool thréo **3A** obtenu ci-dessus. Dans le cas de $LiAlD_4$ ($R = C_6H_5$) on observe bien en RMN la disparition du doublet à 4.05 ppm.

Isomérisation ionique des vinylocyclopropylcarbinols 3

Action d'HBr sur le diméthyl(vinyl-2 cyclopropyl-1) carbinol cis 3a. On mélange 10 g d'alcool **3a**³ à 30 ml d'HBr 45% et on agite 30 min à 0°. On laisse revenir à température ambiante. On décante, extrait à l'éther, lave avec une solution de Na_2CO_3 et sèche sur sulfate de sodium. On obtient 11 g de bromures diéniques **4** et **5** particulièrement instables. Rdt = 70%. $E_{b_{16}} = 68^\circ$; IR: 980 et 925 cm^{-1} .

Passage aux acétates 6 et 7 (X = OAc). On chauffe à reflux 15 hr sous azote et avec agitation, 11 g du mélange des bromures en solution dans 55 ml d'acide acétique avec 18 g d'AcONa anhydre. Après refroidissement, on jette dans l'eau et on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée au carbonate de sodium puis séchée. On obtient 8 g d'acétates diéniques. Rdt = 72%. Analyse: $C_{10}H_{16}O_2$.

Les deux acétates ont été séparés en CPV (colonne SE 30 à 95°); le temps de rétention du composé **7** (70%) est de 1 min 40 sec et celui de **6** (30%) de 3 min 10 sec.

Méthyl-6 acétoxy-1 heptadiène-2,5 6 trans (X = OAc). $E_{b_{14}} = 84^\circ$. IR: 3080, 1735, 1660, 970 et 830 cm^{-1} . RMN (CCl_4) ppm: 5.8 à 5.45 (m, 2H, H_2, H_3); 5.11 (t, 1H, 7 cps, H_3); 4.5 à 4.4 (m, 2H, H_1); 2.9 à 2.5 (m, 4H, H_4); 1.96 (s, 3H, CH_3-CO); 1.7 (s, 3H, CH_3 *cis*); 1.61 (s, 3H, CH_3 *trans*).

Méthyl-6 acétoxy-3 heptadiène-1,5 7 (X = OAc). $E_{b_{14}} = 76^\circ$. IR: 3080, 1735, 1648, 930 et 830 cm^{-1} . RMN (CCl_4) ppm: 6.0 à 5.0 (m, 4H, vinylic + H_3); 4.6 à 4.4 (m, 1H, H_3); 2.5 à 2.1 (m, 2H, H_4); 1.96 (s, 3H, CH_3-CO); 1.7 (s, 3H, CH_3 *cis*); 1.62 (s, 3H, CH_3 *trans*).

Saponification de 6 + 7 en alcools 8 et 9 (X = OH). On chauffe pendant 1 hr à reflux 8 g du mélange des deux acétates 6 + 7 sous azote avec 10 g de potasse dans 50 ml de méthanol distillé. On refroidit, verse dans l'eau et acidifie par HCl 2N jusqu'à neutralité. On lave à l'eau puis au carbonate de sodium. Après traitement habituel, on distille 5.5 g d'un mélange d'alcools diéthyléniques. Rdt = 90%. Analyse: $C_8H_{14}O$.

Les deux alcools ont été séparés sur apiezon à 175°. Le

temps de rétention de **8** (30%) est de 2 min 40 sec, celui de **9** (70%) est de 2 min.

Méthyl-6 heptadiène-2,5 ol-1 8 trans (X = OH). $E_{b_{25}} = 104^\circ$. IR: 3300, 1670, 970 et 830 cm^{-1} . RMN (CCl_4) ppm: 5.7 à 5.45 (m, 2H, H_2 , H_3); 5.13 (t, 1H) 7 cps, H_3); 4.0 (m, 2H, H_1); 2.9 à 2.5 (m, 2H, H_4); 2.2 (s, 1H, OH); 1.69 (s, 3H, CH_3 cis); 1.61 (s, 3H, CH_3 trans).

Méthyl-6 heptadiène-1,5 ol-3 9 (X = OH). $E_{b_{25}} = 84^\circ$. IR: 3340, 3080, 1639, 925 et 830 cm^{-1} . RMN (CCl_4) ppm: 6.2 à 4.9 (m, 4H, vinyle + H_3); 4.3 à 3.85 (m, 1H, H_3); 3.85 (s, 1H, OH); 2.2 (t, 2H, 7 cps, H_4); 1.69 (s, 3H, CH_3 cis); 1.61 (s, 3H, CH_3 trans).

Tétrahydropyranloxy-7 heptène-5 one-2 10 cis. On agit violemment un mélange de 11 g d'heptène-5 ol-7 one-2 cis **1**⁹ et de 10 g de dihydropyranne en présence d'une goutte d' H_2SO_4 . On distille sur carbonate et on obtient 18 g de cétole protégé. Rdt = 90%. $E_b = 132^\circ$.

Méthyl-2 tétrahydropyranloxy-7 heptène-5 ol-2 11 cis. On traite 1.5 g de magnésium par 9 g d'iodeure de méthyle en solution dans 50 ml d'éther. Après disparition du magnésium, on coule une solution étherée de 13 g de cétole protégé. Après traitement habituel, on distille 5.2 g de diol protégé **11**. Rdt = 35%. $E_{b_{5,5}} = 150^\circ$.

Déshydratation de 11 en milieu acide. On distille très lentement sur H_3PO_4 , 8 g de diol protégé **11**. Après élimination du dihydropyranne, on distille de 95 à 105° sous 25 mm. Rdt = 40%. Le produit brut est chromatographié sur Apiezon à 180° . On a deux composés dans les proportions de 55% d'alcool **8 cis** (temps de rétention 5 min 40 sec) et 45% de son isomère méthylénique (temps de rétention: 6 min 10 sec).

Méthyl-6 heptadiène-2,5 ol-1 8 cis. $E_{b_{25}} = 105^\circ$. IR: 3300 et 1640 cm^{-1} . RMN (CCl_4) ppm: 5.6 (d. t., 1H, 10 et 4.5 cps, H_2); 5.35 (d. t., 1H, 10 et 6 cps, H_3); 5.08 (t. q., 1H, 7 et 1 cps, H_3); 4.12 (d, 2H, 4.5 cps, H_1); 4.08 (s, 1H, OH); 2.75 (d. d., 2H, 6 et 7 cps, H_4); 1.68 (d, 3H, 1 cps, CH_3 cis); 1.62 (s, 3H, CH_3 trans).

Méthyl-6 heptadiène-2,6 ol-1 cis. $E_{b_{25}} = 98^\circ$. IR: 3300, 1650 et 890 cm^{-1} . RMN (CCl_4) ppm: 5.7 à 5.3 (m, 2H, H_2 , H_3); 4.68 (s, 2H, H_2); 4.11 (s, 1H, OH); 4.08 (d, 2H, 5 cps, H_1); 2.3 à 2.0 (m, 4H, H_4 , H_5); 1.68 (s, 3H, CH_3).

Isomérisation thermique des vinylcyclopropylcarbinols secondaires **3**

On place 1 g d'alcool **3** pur dans une ampoule en verre épais et on dégaze sous vide. Puis l'ampoule est scellée sous vide, réchauffée et placée dans un four thermostaté à 250° pendant 30 min. On laisse revenir ensuite à température ordinaire et on ouvre l'ampoule avec précaution. Dans le cas des alcools secondaires **3b** et **3c**, on observe

en CPV (Carbowax 160° pour **3b**, Apiezon 200° pour **3c**) la disparition de l'alcool et l'apparition d'un seul produit. Dans le cas de l'alcool tertiaire **3a**, on retrouve le produit de départ inchangé.

Heptène-5 one-2 cis 12b. IR: 3030, 1720 et 1660 cm^{-1} . RMN: 5.6 à 5.2 (m, 2H, H_5 , H_6); 2.6 à 2.2 (m, 4H, H_3 , H_4); 2.04 (s, 3H, H_1); 1.6 (d, 3H, 5 cps, H_7), en accord avec les données de ref 10.

Phényl-1 hexène-4 one-1 cis 12c. $E_{b_{0,5}} = 108^\circ$. IR: 3070, 3025, 1685, 1597, 1580, 745 et 690 cm^{-1} . RMN: 8.0 à 7.8 (m, 2H) et 7.6 à 7.2 (m, 3H) aromatiques; 5.7 à 5.1 (m, 2H, H_4 , H_5); 2.92 (t, 2H, 7 cps, H_2); 2.7 à 2.2 (m, 2H, H_3) 1.62 (d, 3H, 4.5 cps, H_6).

Phényl-1 hexène-4 one-1 cis (D-6). Ce composé présente les mêmes caractéristiques physiques que le précédent **12c**, sauf en RMN où le doublet (3H) à 1.62 ppm est remplacé par un multiplet (2H) entre 1.75 et 1.5 ppm. Le spectre obtenu en présence de tris (dipivalométhano) europium dans C_6D_6 permet d'estimer à 9.4 cps la constante de couplage des protons éthyléniques, les constantes avec les protons en α étant de 5.4 cps.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Julia, C. Descoins et C. Risse, *Tetrahedron Suppl.* **8**, 443 (1966)
- ²M. Julia et C. Descoins, *Bull. Soc. chim. France* **1805** (1970)
- ³Y. Bahurel, F. Collonges, A. Menet, F. Pautet, A. Poncet et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. France* **2209** (1971)
- ⁴G. Ohloff et W. Pickenhagen, *Helv. chim. Acta* **52**, 880 (1969)
- ⁵Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. chim. France* **742** (1965)
- ^{6a}O. L. Chapman et R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1256 (1964); ^{6b}C. P. Radar, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1713 (1966)
- ⁷F. Rocquet, A. Sevin et W. Chodkiewicz, *C.R. Acad. Sci.* **270**, 848 (1970)
- ⁸J. L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. France* **1690** (1966)
- ⁹M. Pelissier, A. Serafini, J. Devanneaux, J. F. Labarre et J. F. Tocanne, *Tetrahedron* **27**, 3271 (1971)
- ¹⁰L. Crombie, P. Hemesley et G. Pattenden, *J. Chem. Soc.* **1016** (1969)
- ¹¹E. J. Corey, H. Yamamoto, D. K. Herron et K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6635 (1970)
- ¹²P. Arnaud et Y. Armand, *C.R. Acad. Sci.* **255**, 1718 (1962)