

REACTIONS DE SUBSTITUTION HOMOLYTIQUE—III

ETUDE STEREOCHIMIQUE DE LA DECARBOXYLATION DE PERACIDES A STRUCTURE BICYCLO[2.2.1]HEPTANIQUE†

M. GRUSELLE et D. LEFORT*

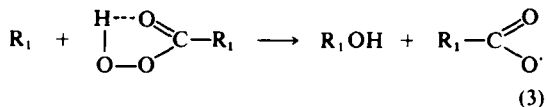
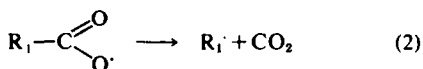
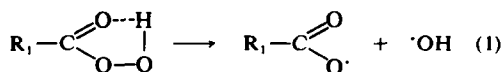
Groupe de Recherche N° 12—C.N.R.S., 2, rue Henri Dunant, 94—Thiais, France

(Received in France 2 January 1973; Received in the UK for publication 26 March 1973)

Résumé—La décarboxylation des peracides-2 des séries norbornane, et apobornane conduit, par un processus radicalaire, au même mélange d'alcools isomères (norbornanols-2 et apobornanols-2), quel que soit le peracide isomère de départ. L'entrée *exo* est toujours nettement favorisée (95/5 et 70/30 respectivement pour les séries norbornanique et apobornanique). L'influence stérique d'un méthyle en 3 sur cyclohexane ou en 7-*syn* dans un système bicyclo[2.2.1]heptanique est à peu près la même dans cette réaction. La comparaison avec des résultats stéréochimiques de réactions non radicalaires permet de penser que la structure pyramidale du radical bicyclo[2.2.1]heptyle-2 joue un rôle dans le déroulement stéréochimique de la réaction.

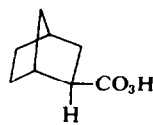
Abstract—The decarboxylation of either 2-norbornane or 2-apobornane percarboxylic acids gives, by a radical process, a mixture of isomeric alcohols (2-norbornanols and 2-apobornanols). The *exo* entrance is always favoured (95/5 and 70/30 respectively for the norbornane and apobornane series). In this reaction the steric hindrance of 3-methyl cyclohexane and 7-*syn*-bicyclo (2.2.1) heptane is the same. By comparison with the stereochemical results of non radical reactions we consider that the pyramidal structure of the 2-bicyclo [2.2.1] heptyl radical influences the stereochemical course of the reaction.

Au cours d'un précédent travail **1a,b** nous avons montré que les peracides aliphatiques se décarboxyleront selon un processus radicalaire en chaîne:

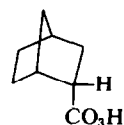


L'étude des produits de décomposition de peracides stéréoisomères à structure cyclohexanique nous a permis de préciser le déroulement stéréochimique de la réaction de substitution (3) au cours de laquelle un groupement OH est transféré d'une

molécule de peracide sur un radical cyclohexyle.^{2,3} Nous avons d'ailleurs noté une certaine ressemblance entre la stéréosélectivité de cette réaction et celle observée pour des attaques de carbone sp² par un réactif non radicalaire, telles que la réduction de cétones par les hydrures ou l'époxydation de double liaison juxtacyclique par un peracide. En supposant ce radical plan, supposition permise par les données de la littérature,³ nous avons interprété les résultats obtenus comme étant la conséquence d'un compromis, dans l'état de transition, entre les effets stériques (entrée du réactif par la face axiale) et les interactions de liaison (entrée du réactif par la face équatoriale). Compte tenu de ces résultats nous avons abordé l'étude de la stéréochimie de la réaction de transfert radicalaire (3) sur des modèles bicyclo[2.2.1]heptaniques. En suivant le même raisonnement que pour les composés à structure cyclohexanique nous avons préparé et étudié les peracides norbornane et apobornane-carboxyliques-2 *exo* et *endo* (composés 1, 2, 3, 4).

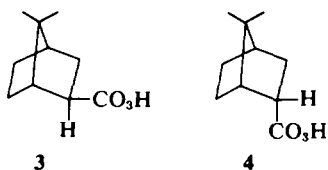


1

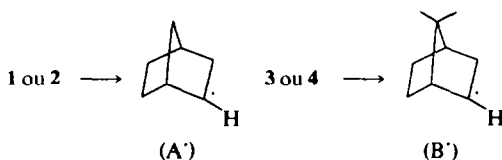


2

*Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'Etat de M. Gruselle, enregistrée au C.N.R.S. sous le N° A.O. 8007.



La décomposition de ces couples de peracides épimères doit conduire respectivement aux radicaux A' et B' :



La comparaison des bilans stéréochimiques de la réaction de décarboxylation des peracides 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part doit nous permettre de préciser l'importance de l'empêchement stérique apporté par un méthyle 7-*syn* lorsque le groupement OH entre par la face *exo* au cours de la réaction de substitution (3).

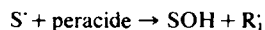
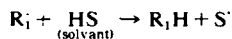
RÉSULTATS

Chaque peracide 1 à 4 (stéréoisomériquement pur) est décomposé en solution dans l'hexane ou l'heptane selon un processus opératoire déjà décrit;³ après évaporation du solvant, la composition du mélange réactionnel est étudiée par CPG; les résultats sont rassemblés dans les Tableaux la et 1b; les valeurs indiquées sont des pourcentages en poids par rapport au mélange réactionnel.

Dans chaque cas, les deux alcools stéréoisomères, 5 et 6 d'une part, 7 et 8 d'autre part, représentent la majeure partie des constituants du mélange (environ 80%); c'est essentiellement la signification du rapport de ces deux alcools, témoin de la stéréochimie de la réaction (3), qui fera l'objet de la discussion.

A côté de ces alcools, on trouve les produits suivants: (a) les produits de terminaison RH et R(-H) issus de la réaction (4) dont l'analyse n'a

pas été détaillée, (b) les produits de transfert sur le solvant (heptane ou hexane) qui sont des alcools secondaires provenant des réactions.³



(c) le composé cétonique (norbornanone-2 ou apobornanone-2) qui provient de l'attaque de l'alcool formé [réaction (3)] par un radical du milieu,³ cité ci-dessous[réactions (5)(6)].

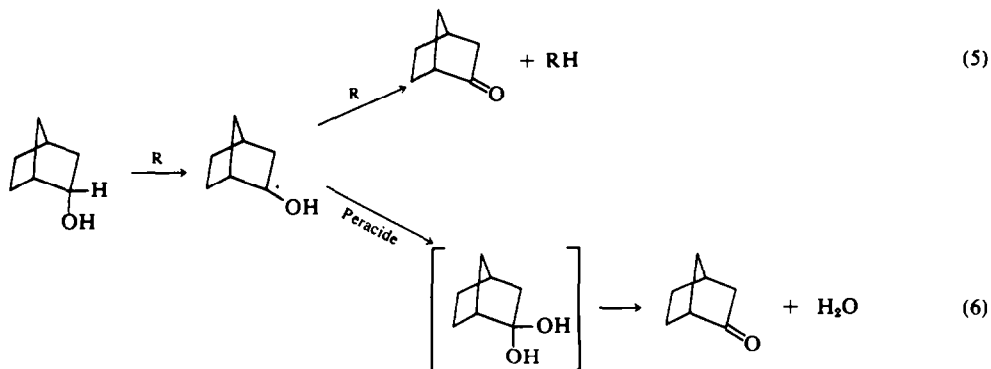
(d) l'acide de configuration identique à celle du peracide de départ pour lequel nous ne préjugerons pas du mécanisme de formation.

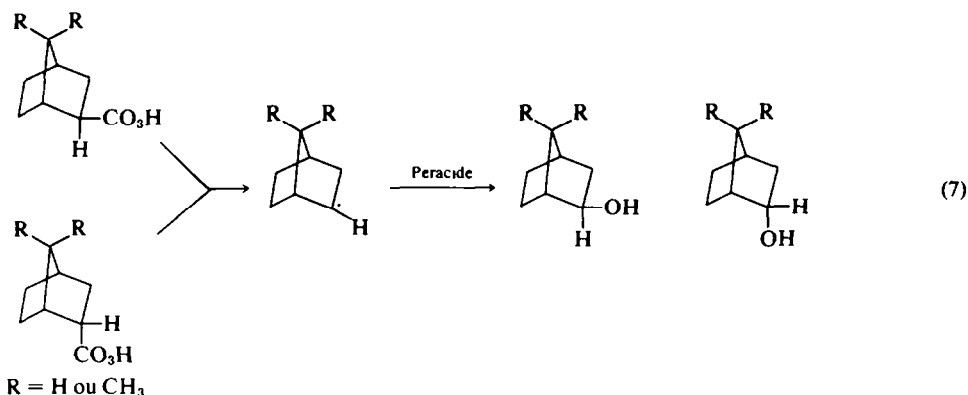
Les temps de demi-décomposition donnés dans ce tableau ne sont qu'une indication de l'ordre de grandeur et ne peuvent absolument pas être utilisés comme l'a fait Bartlett^{4,5} pour la décomposition des peresters; en effet, malgré des essais répétés et de multiples précautions, la reproductivité des mesures est extrêmement mauvaise, ce que nous avons déjà observé par ailleurs.³

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que l'on obtient le même mélange d'alcools stéréoisomères quelle que soit la configuration du peracide de départ. Nous avons vérifié que la proportion relative de ces alcools ne varie pas au cours du temps, dans le milieu réactionnel, et donc que l'intervention des réactions (5) et (6) ne modifie pas sensiblement le rapport des alcools stéréoisomères formés.

Les résultats montrent que, dans les deux cas, nous avons une attaque préférentielle par la face *exo* du réactif sur le radical intermédiaire A' ou B'. Cette attaque *exo* conduit à la formation presque exclusive, mais en proportion différente de celle de l'équilibre thermodynamique pour les norbornéols (*exo*)/(*endo*) = 75/25,⁶ de l'alcool le plus stable 5 dans le cas des peracides 1 et 2 et majoritaire de l'alcool le moins stable 7^{6,7} pour les peracides 3 et 4. Nous pouvons donc dire que, dans les deux cas, la réaction de transfert (3) conduit à un mélange cinétique des alcools épimères.

Nous comparerons les résultats stéréochimiques





que nous obtenons de deux façons: comparaison des réactions radicalaires en série cyclohexanique et en série norbornanique, comparaison de ces réactions radicalaires avec d'autres types de réactions non radicalaires ayant pour site d'attaque un carbone sp². Pour ce dernier point nous avons choisi la réduction des cétones par les hydrures, car les résultats stéréochimiques sont bien connus, et l'époxydation de doubles liaisons juxtacycliques parce que le réactif mis en jeu (peracide) est le même que dans notre étude et que l'état de transition ressemble certainement aux produits de dé-

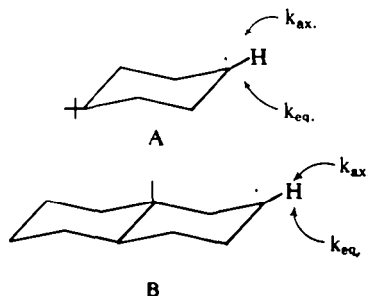
part.²⁶ Ces éléments de comparaison sont réunis dans les Tableaux 2 et 3 et nous avons exprimé le rapport k_H/k_{CH_3} qui permet de préciser l'importance* de l'empêchement stérique apporté par un méthyle pour les entrées *axiale* (série cyclohexanique) ou *exo* (série norbornanique) du réactif. Il est certain que les valeurs obtenues n'ont qu'un sens indicatif, d'une part parce que les chiffres publiés dans la littérature sont quelquefois différents pour une même réaction et d'autre part parce qu'une erreur absolue de 1 sur des valeurs comme 2 (entrée *axiale*) et 98 (entrée équatoriale) modifie évidemment considérablement le rapport.

De la comparaison des valeurs inscrites dans les Tableaux 2 et 3, nous retiendrons (a) que la stéréosélectivité est un peu plus prononcée dans le système bicyclo[2.2.1]heptanique ($k_{exo}/k_{endo} = 19.0$ et 2.3 — Tableau 3) que dans le système cyclohexanique ($k_{ax}/k_{eq} = 4.00$ et 0.33 — Tableau 2); (b) que pour la réaction de transfert homolytique étudiée (3), les effets stériques apportés par un méthyle en 3 dans le système cyclohexanique et en 7-*syn* dans le système bicyclo[2.2.1]heptanique sont comparables ($k_H/k_{CH_3} = 12.1$ et 8.2 respectivement); et (c) que l'analogie entre les processus radicalaires et non radicalaires est valable pour les systèmes cyclohexaniques mais difficile à établir pour les composés de structure bicyclo[2.2.1]heptanique. En effet la valeur du rapport k_H/k_{CH_3} est à peu près la même (entre 10 et 20 — Tableau 2) dans le premier cas, quel que soit le type de réaction,† alors qu'elle est assez différente (Tableau 3) pour les composés norbornaniques. Dans ce dernier cas nous observerons, en particulier, que l'influence du méthyle en 7-*syn* est plus importante ($k_H/k_{CH_3} = 156.0$) pour la réduction des cétones par les hydrures que pour la réaction de transfert homolytique ($k_H/k_{CH_3} = 8.2$). Nous constatons donc une différence notable de stéréosélectivité lorsque le site réactionnel est un carbone radicalaire ou un carbone sp².

DISCUSSION

Nous pouvons reprendre certains arguments développés dans notre précédente publication³

* Par exemple, en considérant les deux motifs



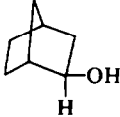
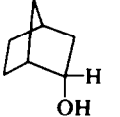
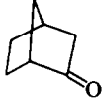
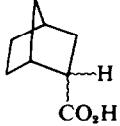
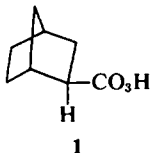
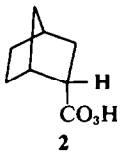
nous pouvons écrire:

$$\frac{k_{axA}/k_{eqA}}{k_{axB}/k_{eqB}} = \frac{k_{axA}}{k_{axB}} \cdot \frac{k_{eqB}}{k_{eqA}}$$

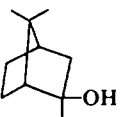
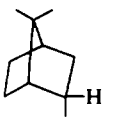
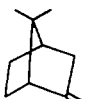
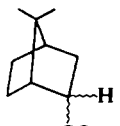
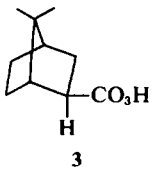
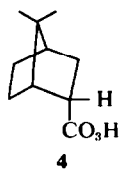
En supposant que la présence du méthyle en 3 par rapport au centre radicalaire ne modifie pas les caractéristiques réactionnelles de la face équatoriale ($k_{eqA} = k_{eqB}$), le rapport k_{axA}/k_{axB} , que nous écrirons k_H/k_{CH_3} , décrira l'influence du groupement CH₃ sur l'entrée du réactif par la face axiale. Nous pouvons faire le même raisonnement avec les motifs norbornaniques. Cette comparaison des constantes de vitesse est possible car les vitesses globales de décomposition des différents peracides étudiés (norbornaniques et cyclohexaniques) ainsi que les rendements en alcools sont analogues.

† A l'exception de l'époxydation par le peracide m-chloroperbenzoïque.

Tableau 1
(a) Produits de décomposition du peracide norbornane carboxylique-2 en solution

Peracide	solvant conc. M/l	T°C	Tps. de 1/2 dé- comp. en min.	 5	 6	 7	 8	Rapport 5/6
 1	Hexane 0-2	68	—	87	5	4	4	95/5
	Heptane 0-2	98	20	86	4	6	4	96/4
 2	Hexane 0-2	68	—	89	5	3	3	95/5
	Heptane 0-2	98	20	87	4	6	3	95/5

(b) Produits de décomposition du peracide apobornane carboxylique-2 en solution

Peracide	solvant conc. M/l	T°C	Tps. de 1/2 dé- comp. en min.	 7	 8	 9	 10	Rapport 7/8
 3	Heptane 0-2	98	10	52-0	24-5	8-0	7-0	68/32
 4	Heptane 0-2	98	15	47-0	19-5	9-0	5-0	70/30

pour les motifs cyclohexaniques. Etant donné que nous obtenons le même mélange d'alcools quel que soit le peracide stéréoisomère (*exo* ou *endo*) de départ, la formation des alcools a lieu à partir du même intermédiaire commun qui est soit le radical norbornyle-2 (A), soit le radical apobornyle-2 (B) selon les couplés de peracides considérés. D'autre part, compte tenu du fait que la réaction du radical sur le peracide [(3) ou (7)] est très exothermique (≈ 43 kcal/mole)³ nous pouvons appliquer le postulat de Hammond³⁰ et dire que l'état de

transition ressemble aux produits de départ c'est à dire au radical libre et au peracide. Enfin, puisque nous avons constaté que le mélange des alcools obtenus ne correspond pas à l'équilibre thermodynamique, nous pouvons conclure que le bilan stéréochimique des alcools est le résultat cinétique des effets compétitifs stériques et d'interactions de liaison qui se manifestent lors de la réaction du radical intermédiaire sur le peracide.

Les résultats que nous obtenons, en particulier le fait que l'entrée *exo* soit toujours favorisée, même

Tableau 2

Substrat	Réactif	Entrée axiale %	Entrée équatoriale %	k_{ax}/k_{eq}	k_H/k_{CH_3}
	Acide peracétique ^a	66	34	1.95	A
	Acide perphtalique ^a	79	21	3.77	B
	Acide m.Cl-perbenzoïque ^a	69	31	2.22	C
	LiAlH ₄ ⁹	91	9	10.11	D
	NaBH ₄ ⁸	87	13	6.70	E
	Peracide [*]	80	20	4.00	F
	Acide perphtalique ^a	17	83	0.20	G B/G = 18.8
	Acide m.Cl-perbenzoïque ^a	2	98	0.02	H C/H = 111.0
	NaBH ₄ ⁸	40	60	0.66	I E/I = 10.1
	LiAlH ₄ ⁹	45	55	0.82	J D/J = 12.2
	Peracide [*]	25	75	0.33	K F/K = 12.1

*Nos résultats (3).

quand il y a un méthyle en 7-*syn*, corroborent d'autres observations; on sait en général que la présence d'un méthyle en 7-*syn* ne contrôle pas toujours stériquement les réactions du système bicyclo-[2.2.1]heptanique et que la stéréosélectivité dépend beaucoup du type de réaction;^{10,13} en ce qui concerne les processus de transfert homolytique du radical norbornyle, l'entrée par la face *exo* est toujours favorisée mais la stéréosélectivité dépend de la nature du donneur de l'atome transféré sur le radical.^{5,14} k_{exo}/k_{endo} varie de 2 à 42.* Pour le radical apornyle, cette stéréosélectivité va dans le même sens mais est moins marquée (k_{exo}/k_{endo} de 1 à 2.6). Dans notre cas, les valeurs du rapport $k_{exo}/$

k_{endo} sont respectivement de 20 et 2.5 environ pour les radicaux norbornyle et apornyle, c'est à dire comparables à celles de la littérature.

Pour expliquer l'ensemble de nos résultats, il nous semble judicieux de distinguer deux cas, selon que le radical intermédiaire est plan ou non.

(a) *Radical intermédiaire plan (ou se comportant comme tel)*. Le bilan stéréochimique de la réaction du radical sur le peracide est le résultat de la compétition entre les effets stériques (entrée *exo*) et les interactions de liaison (entrée *endo*—effet de torsion). En admettant les interprétations de Schleyer,¹⁵ ces dernières fournissent l'explication simple de la plus grande facilité d'entrée du réactif par la face *exo* (Figs 1 et 2).

L'encombrement stérique de la face *exo* est déterminé par la nature du substituant en 7-*syn* et quant on remplace H par CH₃ on diminue un peu la stéréosélectivité (70% d'alcool *exo* au lieu de 95%). Par ailleurs, ceci confirme le fait que le groupement OH transféré se conduit comme un réactif petit ou, autrement dit, que dans l'état de transition ce groupement est suffisamment éloigné du centre radicalaire pour échapper partiellement à l'effet stérique du substituant 7-*syn*.

Toutefois cette interprétation n'explique pas, à

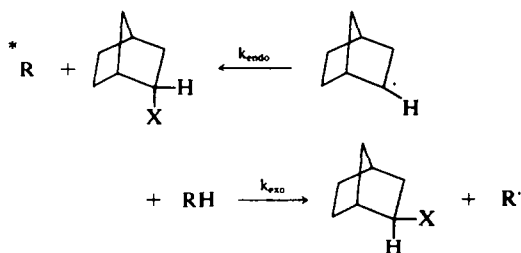
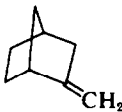
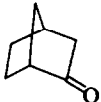
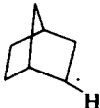
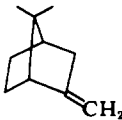
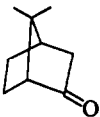
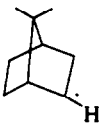


Tableau 3

Substrat	Réactif	Entrée <i>exo</i> %	Entrée <i>endo</i> %	Rapport k_{exo}/k_{endo}	k_H/k_{CH_3}
	Acide m.Cl-perbenzoïque ¹⁰	86	14	6.14	A
	LiAlH ₄ ¹¹	94	6	15.6	B
	Peracide*	95	5	19.0	C
	Acide m.Cl-perbenzoïque ¹⁰	16	84	0.19	D
	LiAlH ₄ ^{11,12}	9	91	0.10	E
	Peracide*	70	30	2.3	F

* Nos résultats.

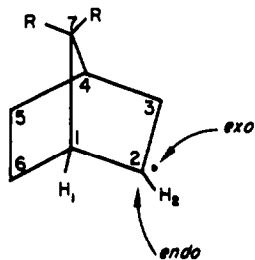


Fig 1.

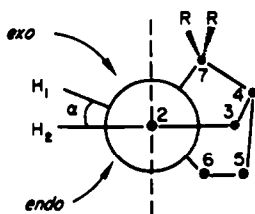


Fig 2.

elle seule, la différence de stéréosélectivité observée entre les réactions radicalaires et non radicalaires des systèmes bicyclo[2.2.1]heptaniques comparée à celle des composés à structure cyclohexanique. On peut donc penser que cette différence est due à la structure du radical et nous envisagerons le cas où ce radical n'est pas plan.

(b) *Radical intermédiaire pyramidal.* Plusieurs auteurs ont montré soit par le calcul¹⁶ soit par RPE,^{17,18} qu'un radical de type bicyclo[2.2.1] n'est sans doute pas plan, mais que la liaison $C_{(2)}H_{(2)}$ (Fig 3) est basculée du côté *endo* par rapport au plan $C_1C_2C_3$.

Du fait de la contrainte inhérente au système bicyclo[2.2.1]heptanique, l'angle $C_1C_2C_3$ qui est de $103^{\circ 31}$ peut difficilement atteindre 120° comme dans le cas d'un carbone sp^2 (radical plan); on conçoit donc que la forme pyramidale soit plus stable que la structure plane pour le radical en C_2 . De plus on peut expliquer pourquoi la liaison C_2H_2 est basculée du côté *endo* plutôt que du côté *exo*; en effet la projection de Newman de la Fig 3, comparée à celle de la Fig 2, nous montre que le fait de "bas-

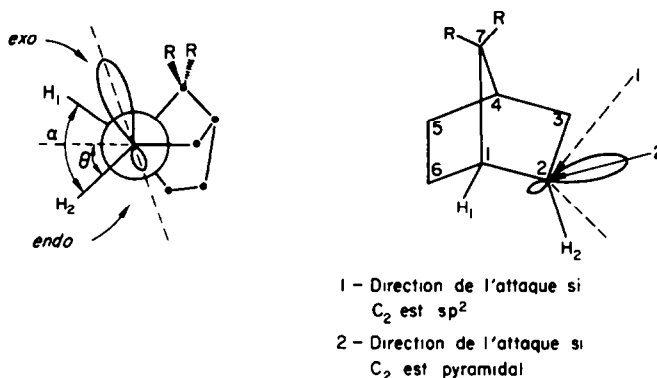


Fig 3.

culer" la liaison C_2H_2 du côté *endo* augmente l'angle dièdre α , donc diminue l'interaction de torsion, ce qui contribue à stabiliser la forme pyramidale. Mais, par contre, on pourrait penser que cette diminution d'interaction de torsion est contrariée par une augmentation de l'interaction entre l'orbitale qui contient l'électron célibataire et la liaison C_1H_1 ; or cette situation n'est pas défavorable du point de vue énergétique.²⁸

Dans un radical plan, l'orbitale contenant l'électron célibataire est également développée de part et d'autre du plan formé par les trois liaisons du carbone radicalaire; nous avons vu que ce sont les diverses interactions (torsion ou stérique) qui contrôlent l'approche du réactif par une face ou par l'autre. Si nous considérons le radical pyramidal (Fig 3) l'orbitale contenant l'électron célibataire est plus développée côté *exo* que côté *endo* et nous pouvons alors admettre comme Fukui,¹⁶ que l'attaque du réactif est sous contrôle d'orbitales, c'est à dire que l'approche du réactif se trouve énergétiquement favorisée du côté où le développement de l'orbitale est maximum. De plus, du fait de la non-planéité du radical, la direction d'attaque n'est pas perpendiculaire au plan $C_1C_2C_3$ mais rejetée vers l'extérieur de la molécule et l'influence stérique du méthyle 7-*syn* est moins importante. Certes il semble que la différence d'énergie calculée¹⁹ entre $C_{(2)}H_{(2)}$ plan et $C_{(2)}H_{(2)}$ pyramidal ($\theta = 20^\circ$) soit faible (environ 80 cal/mole) mais les explications que nous venons de donner nous paraissent propres à justifier la prédominance de l'entrée *exo*.

On doit noter que les deux arguments (non-planéité du radical et effet de torsion de Schleyer) vont dans le même sens et s'ajoutent pour favoriser l'entrée du réactif par la face *exo*; la différence observée pour l'influence stérique du méthyle 7-*syn* sur les processus radicalaires et non radicalaires (Tableau 3) nous permet de penser que la non-planéité du radical (norbornyle-2 et apobornyle-2) joue peut être un rôle et explique la moins grande importance relative de l'effet stérique du méthyle 7-*syn* pour les réactions radicalaires que pour les

réactions non radicalaires. Cependant, dans l'état actuel des choses, il n'est pas possible d'avoir une conclusion très nette sur ce problème.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les solvants utilisés (hexane ou heptane) sont des produits commerciaux purifiés par lavage avec SO_2H_2 et distillation avant l'emploi. Les spectres IR et RMN ont été exécutés respectivement avec des appareils Hitachi EPI G2 et Varian 1-60 (CCl_4 -TMS) et les chromatogrammes en phase gazeuse avec des appareils Girdel ou Aerograph-1200.

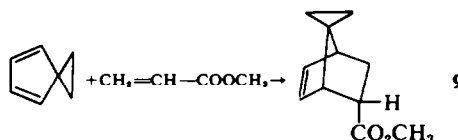
Acides norbornane carboxylique-2 *endo* et *exo*

Les esters méthyliques des acides norbornène-carboxyliques sont obtenus par réaction de Diels-Alder;^{20,21} à 75 g d'acrylate de méthyle dissous dans 50 cm³ de diéthyléther (avec 1 à 2% d'antraquinone) on ajoute 45 g de cyclopentadiène fraîchement distillé, tout en agitant et en refroidissant à 0°. L'agitation est poursuivie pendant 1 hr à 0°. Les esters méthyliques sont isolés et purifiés par distillation ($Eb_{20} = 80^\circ$). On obtient 44 g d'un mélange d'esters méthyliques d'acides norbornène-carboxyliques comprenant 80% d'isomère *endo* et 20% d'isomère *exo*. L'isomère *endo* est isolé et purifié par plusieurs cristallisations dans le pentane puis saponifié pour obtenir l'acide. Celui-ci hydrogéné (Pd/C dans le méthanol) conduit à l'acide norbornane carboxylique-2 *endo*, $F = 65^\circ$ (litt. 64-66°).

Par équilibration (9.5 g d'ester, 5.7 g MeONa, 15 cm³ MeOH) le mélange contient 66% d'isomère *exo* et 34% d'isomère *endo*. Après saponification et iodolactonisation de l'acide *endo*^{20,28} on isole l'acide *exo* qui par hydrogénation (Pd/C dans le méthanol) conduit à l'acide norbornane carboxylique-2 *exo*, $F = 54^\circ$ (litt. = 56-57°).

Acides apobornane carboxyliques-2 *endo* et *exo*

Ces acides sont préparés selon.⁵



Par équilibration de 9 (MeONa, 42 hr à 100°) on obtient

un mélange contenant 67% d'isomère *endo* et 33% d'isomère *exo*. Les deux isomères sont séparés et isolés par CPG préparative (appareil Aerograph-Autoprep: colonne DEGS, 3 ml/cm, 120°, azote, injections de 20 μ l). L'isomère *exo* est élué le premier.

Chaque isomère est ensuite hydrogéné (Pt-AcOH) et saponifié pour obtenir les acides apobornane carboxylique-2 *exo*, F = 65° (litt.: 65-5-66°) et apobornane carboxylique-2 *endo*, F = 103°.

Préparation des peracides

Les peracides sont préparés suivant la méthode décrite par Swern²³ et recristallisés dans l'éther de pétrole; la pureté est contrôlée par indice de peroxyde (I_p).

Peracide	I_p trouvé	I_p th.	F°
1	82-000	102-500	liq.
2	102-000	102-500	55° (déc.)
3	70-000	87-000	liq.
4	86-700	87-000	70° (déc.)

Décomposition des peracides

Les peracides sont décomposés en solution dans l'heptane ou l'hexane, à ébullition, suivant une méthode déjà décrite.^{3,24} La disparition du peracide est suivie par prélèvement d'échantillons ou cours du temps et détermination de l'indice de peroxyde.

Analyse des mélanges réactionnels

La composition des mélanges obtenus par décomposition des peracides 1, 2, 3 et 4 est donnée dans le tableau.

Le pourcentage d'acide est déterminé par alcalimétrie. On sépare les fractions neutre et acide selon la méthode

Dans chaque fraction neutre la norbornanone, les norbornéols *exo* 5 et *endo* 6 (pour les peracides 1 et 2), l'apobornanone, les apobornéols *exo* 7 et *endo* 8 sont identifiés par les spectres IR et RMN (comparaison avec les données de la littérature²³) et par CPG (utilisation d'échantillons authentiques).

Le dosage relatif des alcools 5 et 6 d'une part, 7 et 8 d'autre part est effectué par CPG sur chaque fraction neutre (après avoir établi une courbe d'étalonnage au moyen d'échantillons authentiques) dans les conditions suivantes:

Colonne (ph. st./long.) diamètre: 2 mm	SE 30-5% 1.5 m	Carbowax 600 2 m
Température colonne (°C)	70 pour 5 et 6 120 pour 7 et 8	140 pour 5 et 6 150 pour 7 et 8
Température injecteur (°C)	100 pour 5 et 6 150 pour 7 et 8	170 pour 5 et 6 160 pour 7 et 8
Retention relative	6/5 = 1.03	6/5 = 1.05 8/7 = 1.11
Résolution	pics non résolus	6/5 = 0.60 8/7 = 0.82

Remerciements—Nous remercions vivement Made-moiselle B. Tchoubar et Mrs. Z. Welvart et J. Fossey pour l'intérêt qu'ils ont montré à ce travail et pour les discussions fructueuses ainsi que Madame M. Heintz pour sa compétence et sa collaboration efficace en CPG.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}D. Lefort, J. Sorba et D. Rouillard, *Bull. Soc. Chim. France* 2219 (1961); ^bV. Vorobiev, D. Lefort, J. Sorba et D. Rouillard, 1577 (1962)
- ²M. Gruselle, J. Fossey et D. Lefort, *Tetrahedron Letters* 2069 (1970)
- ³M. Gruselle, J. Tichy et D. Lefort, *Tetrahedron* 28, 3885 (1972)
- ⁴P. Bartlett et R. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2445 (1962)
- ⁵P. Bartlett, G. Fickes, F. Haupt et R. Helgeson, *Accounts Chem. Res.* 3, 177 (1970)
- ⁶A. Coulombeau et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. France* 4393 (1970)
- ⁷C. Wilcox, M. Sexton et M. Wilcox, *J. Org. Chem.* 28, 1072 (1963)
- ⁸R. Carlson et N. Behn, *J. Org. Chem.* 32, 1363 (1967)
- ⁹E. Eliel et Y. Senda, *Tetrahedron* 26, 2411 (1970)
- ¹⁰H. Brown, J. Kawakami et S. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* 92: 23, 6914 (1970)
- ¹¹S. Beckmann et R. Metzgar, *Chem. Ber.* 89, 2738 (1956)
- ¹²Y. Bessière-Chretien, G. Boussac et M. Barthelemy, *Bull. Soc. Chim. France* 1419 (1972).
- ¹³H. Brown et J. Kawakami, *J. Am. Chem. Soc.* 92: 1, 201 (1970)
- ¹⁴I. Tabushi, T. Okada et R. Oda, *Tetrahedron Letters* 1605 (1969)
- ¹⁵R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 701 (1967)
- ¹⁶H. Fujimoto et K. Fukui, *Tetrahedron Letters* 5551 (1966)
- ¹⁷J. Gloux, M. Gugliemi et H. Lemaire, *Mol. Phys.* 19, 633 (1970)
- ¹⁸T. Kawamura, T. Koyama et T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7222 (1970)
- ¹⁹J. Gloux, Communication personnelle
- ²⁰A. Cope, E. Ciganek et N. Lebel, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2799 (1959)
- ²¹H. Hart et F. Chloupek, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1155 (1963)
- ²²F. Haupt, Thèse, Harvard (1967)
- ²³W. Parker, C. Ricciuti, G. Ogg et D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4037 (1955)
- ²⁴J. Fossey, M. Gruselle et D. Lefort, *Bull. Soc. Chim. France* 2635 (1971)
- ²⁵A. Coulombeau, Thèse, Grenoble (1968)
- ²⁶B. Rickborn et S. Y. Lwo, *J. Org. Chem.* 30, 2212 (1965)
- ²⁷V. Koch et G. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1657 (1971)
- ^{28a}R. Fessenden, *J. Chim. Phys.* 61, 1570 (1964); ^bP. Krusic, P. Meakin et J. Jesson, *J. Phys. Chem.* 75, 3438 (1971)
- ²⁹E. Eliel, N. L. Allinger, S. S. Angyal and G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, p. 47. Interscience, New York (1966)
- ³⁰G. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 334 (1955)