

## REACTIVITE DES DIENES FONCTIONNELS—III REACTION DE DIELS-ALDER, STEREOCHIMIE ET RELATION AVEC LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

J. P. GOUESNARD\* et G. J. MARTIN

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Equipe de Recherche Associée au CNRS no. 315,  
UER de Chimie, B.P. 1044, 44-Nantes, France

et

M. BLAIN

Laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire, Université de Paris VI, 9, quai Saint Bernard,  
75-Paris 5, France

(Received in France 17 November 1972; Received in the UK for publication 13 July 1973)

**Résumé**—L'étude de la réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et les éthoxy-1 et 2 diènes-1,3 montre que les diènes réagissent exclusivement dans la configuration trans pour donner préférentiellement les produits d'addition cyclique de configuration cis (isomères cinétiques) dont la conformation est discutée. L'épimérisation basique des adduits obtenus avec les éthoxy-1 diènes conduit à des dihydrobenzaldéhydes tandis qu'avec les éthoxy-2 diènes, l'adduit est transformé en produit trans.

Nous avons tenté de relier les vitesses de ces réactions aux densités électroniques  $\pi$ , aux énergies des orbitales moléculaires calculées par la méthode CNDO/2 et aux déplacements chimiques RMN.

L'intérêt pratique de la réaction de Diels-Alder a suscité de nombreuses études cinétiques<sup>1-4</sup> et théoriques mettant en évidence le rôle des substituants du diène et du diénophile ou permettant de prévoir a priori la régiospécificité de l'addition.<sup>5</sup>

Dans certains cas,<sup>5</sup> il a été démontré que les cycloadditions [4+2] ne sont pas tout à fait concertées et que, au sein du complexe réactionnel, l'une des deux liaisons  $\sigma$  se forme avant l'autre. De plus les interactions entre les orbitales frontières ont été invoquées pour expliquer l'effet "endo".<sup>6</sup>

Considérant le cas des éthoxydiènes nous examinerons la régiospécificité et l'effet "endo" conduisant à l'isomère cinétique cis, et discuterons les résultats en relation avec les densités électroniques. D'autre part, ayant déterminé les vitesses de réaction nous les confronterons aux déplacements chimiques des diènes considérés.

Les cycloadditions ont été effectués entre l'acroléine ou la méthacroléine et des éthoxy-diènes diversement substitués par des groupes alkyles; les variations de distribution électronique sont suffisantes dans ce cas pour se traduire par des réactivités différentes. Nous avons de plus remplacé le groupe éthoxylé par un substituant aminé, acétoxylé et éthyl-thio afin de mettre en évidence l'influence de l'hétéro atome sur la réactivité.

La distribution électronique (charges  $\pi$  sur les atomes de carbone) a été calculée par la méthode CNDO/2 pour les éthoxy-diènes 1 et 5. Pour chaque

diène, nous avons pris en considération la configuration trans (E) dans la conformation S cis qui est la seule à réagir (Tableau 1).

### Réaction des diènes substitués avec l'acroléine

Les différents produits préparés par la réaction de Diels-Alder sont rassemblés dans le Tableau 2. Nous avons constaté que seuls les isomères trans (E) peuvent réagir. Dans les conditions opératoires utilisées, les isomères (Z), encombrés stériquement, ne donnent pas de réaction; il en est de même pour les éthoxy-diènes du type  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OEt}$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$ ) et  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$  dans lesquels l'encombrement stérique de l'une ou l'autre extrémité de la chaîne rend difficile la formation de la conformation S cis; dans les autres cas, nous avons obtenu exclusivement les composés 2 ou 6.

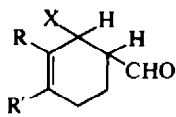
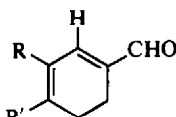
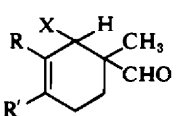

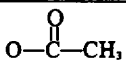
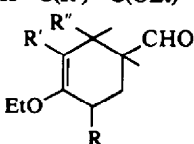
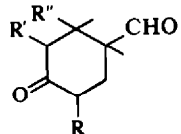
Les cyclohexènes 2, dans lesquels l'hétéroatome est en ortho de la fonction aldéhyde sont susceptibles de se décomposer par simple distillation (2c, 2d, 2e, 2f, 2g)<sup>7</sup> et en milieu acide (DNPH)<sup>8,9</sup> ou basique (épimérisation)<sup>10</sup> pour donner les dihydrobenzaldéhydes correspondants 3. Les adduits 4 formés à partir de la méthacroléine ne subissent pas cette élimination.

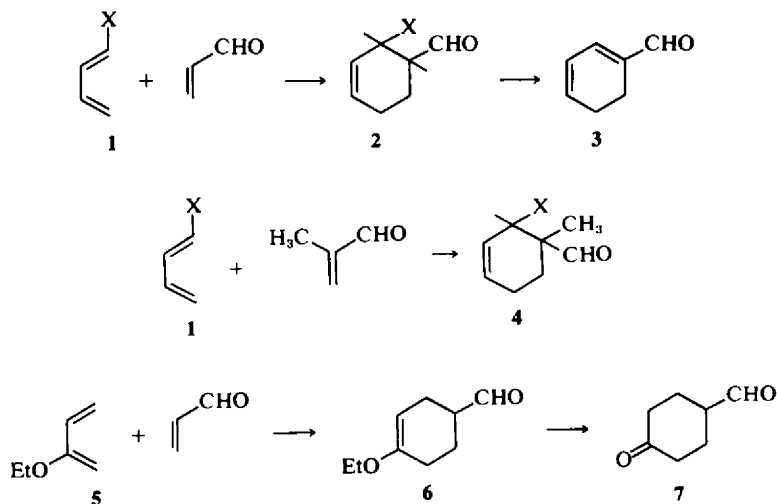
Les éthoxy-4 tétrahydrobenzaldéhydes 6, possédant une fonction éther d'énol, conduisent normalement au composé carbonyle correspondant 7, aisément caractérisable sous forme de bis dinitro 2,4 phényl hydrazone.<sup>11</sup>

Tableau 1. Charges  $\pi$  dans les éthers diéniques (conformation *S cis*) 1  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{OEt}$  et 5  $\text{R}''-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}-\text{R}$ .  
Les indices a à e se réfèrent aux substituants précisés dans le Tableau 2

	Charges $\pi$ sur les atomes de carbone				Energies $E_F$ unités $\beta$	
	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$	HO	BV
<b>1a</b> (E)	0.965	1.063	0.959	1.060	-0.427	0.121
<b>1b</b> (E)	0.954	1.073	0.929	1.108	-0.416	0.118
<b>1c</b> (E)	1.012	1.026	0.969	1.045	-0.410	0.118
<b>1d</b> (E)	1.009	0.994	0.945	1.078	-0.441	0.093
<b>5a</b>	1.126	0.935	0.993	1.002	-0.439	0.119
<b>5b</b> (E)	1.164	0.916	1.039	0.960	-0.416	0.133
<b>5c</b>	1.127	0.939	0.952	1.053	-0.417	0.117
<b>5d</b> (Z)	1.085	0.976	0.979	1.026	-0.404	0.115
<b>5e</b> ( $E_{3,4}$ )( $Z_{1,2}$ )	1.115	0.956	1.023	0.984	-0.388	0.113

Table 2. Description et nomenclature des différents produits étudiés

Formule	Substituents R, R', R'', X							
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{X}$	1	a	b	c	d	e	f	g
	2	a	b	c	d	e	f	g
	3	a	b	c	d			
	4	a		c			f	g
X	OEt	OEt	OEt	OEt	SEt			
R	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	
R'	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
$\text{R}''-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}-\text{R}$	5	a	b	c	d	e		
	6	a	b	c	d	e		
	7	a	b	c	d	e		
R	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			
R'	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H			
R''	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>			



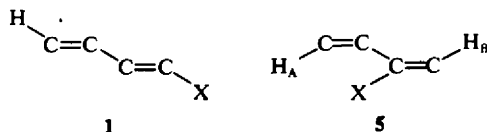
Les vitesses de réaction ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse à trois températures (Tableau 3). Les déplacements chimiques des protons qui nous intéressent ici sont extraits d'une étude systématique publiée par ailleurs.<sup>12</sup>

#### Etude stéréochimique par RMN

Du fait de la présence de nombreux protons fortement couplés les spectres RMN sont relativement

complexes. Des informations sur la stéréochimie peuvent cependant être déduites d'une analyse partielle; les résultats RMN sont groupés dans les Tableaux 5 et 6. D'autre part, une étude détaillée du spectre du composé **2a** à 250 MHz a été réalisée; ce spectre a permis de mettre en évidence sans ambiguïté la présence de 2 isomères et avec l'aide d'expériences d'irradiations multiples les déplacements chimiques ont été attribués de manière certaine (Tableau 5).

Tableau 3. Constantes de vitesse de la réaction d'addition de l'acroléine sur les diènes fonctionnels **1** et **5**. Energies d'activation. Facteurs de fréquence et déplacements chimiques.



**1** et **5** sont étudiés sans solvant, à l'exception de **1f** étudié en solution dans l'éther

	$10^6 k$ (1 mole <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )			$E_a$ Kcal/mole	$\log_{10} A$	$\delta_H \cdot 10^{-4}$	
	22°	42°	65°			22°	
<b>1a<sup>a</sup></b>	6.39	23.8	107.3	12.8	4.1	4.70	
<b>1b</b>	25.3	104.5	408.6	12.8	4.7	4.60	
<b>1c</b>	6.73	21.4	99	12.4	3.8	4.70	
<b>1d</b>	30.2	120.6	464.2	12.6	4.6	4.67	
<b>1e</b>	3.81	20.3	97.3	15.0	5.45	4.77	
<b>1f<sup>b</sup></b>						4.35	
<b>1g</b>	0.36	1.81	9.9	15.2	4.84	5.03	
						$H_A$	$H_B$
<b>5a</b>	0.67	2.24	9.78	12.4	2.8	5.51	4.03
<b>5b</b>	2.78	12.5	52	13.5	4.3	5.99	3.87
<b>5c</b>	0.945	3.34	12.8	11.9	2.6	5.44	4.20
<b>5d</b>	5.42	18.6	57.5	11.0	2.7	5.24	4.96
<b>5f</b>	19.6	70.3	272.4	11.5	3.6	6.23	4.73

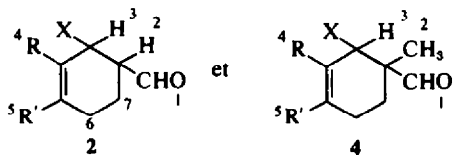
<sup>a</sup> A-10° (Ether)  $10^6 k = 0.09$  l mole<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> A-10° (Ether)  $10^6 k = 653$  l mole<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>.



Tableau 5.

Paramètres RMN de

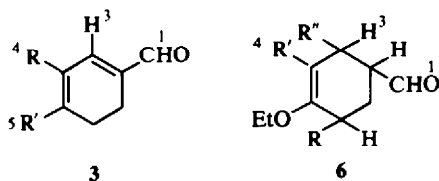


Composé	%	$\delta_{\text{CHO}}$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$J_{1,2}$	$J_{3,2}$	$J_{3,4}$	
<b>2a</b>	cis*	80	9.75	4.25	5.96	5.88	0.9	4.3	3.2
	trans*	20	9.77	4.15	5.63	5.77	1.4	8	2
<b>2b</b>	cis	80	9.66	4.13	5.63	1.70	0.7	4	4
	trans	20	9.675		5.47		1.2		4
<b>2c</b>	cis	85	9.78	4.03	1.79	5.52	1.5	4	
	trans	15	9.74				1		
<b>2d</b>	cis	80	9.70	3.97	1.75	1.63	1.4	3.5	
	trans	20	9.63				1		
<b>2e</b>	cis	90	9.74	3.70	5.54	1.70	1.3	4.5	4.5
	trans	10	9.67				0.7		
<b>2f</b>	cis	100	9.73	3.79	5.82	5.82	1.2	6.5	2.2
<b>2g</b>	cis	80	9.68	5.58	5.92	5.92	0.6	3.5	3.5
	trans	20	9.62				1.5		
<b>4a</b>	90	9.62	3.69	5.83	5.83	0		2.0	
	10	9.48				0			
<b>4f</b>	95	9.52	3.22	5.71	5.71	0		2.4	
	5	9.45				0			
<b>4g</b>	85	9.62	5.20	5.83	5.83	0		2.5	
	15	9.43				0			
<b>4c</b>	87	9.62	3.48	1.78	5.46	0			
	13	9.46				0			

\* Valeurs obtenues à 250 MHz. On mesure également pour **2a** cis  $\delta^2 = 2.48$   
 $10^{-6} - \frac{1}{2}(\delta_{6A} + \delta_{6B}) = 2.04 - \frac{1}{2}(\delta_{7A} + \delta_{7B}) = 1.80$ ,  $\delta_{\text{CH}_2-\text{O}} = 3.48$  et  $3.61$  avec  ${}^2J_{\text{H}-\text{H}} =$   
 $9 \text{ Hz} - J_{4,5} = 10 \text{ Hz}$ .

Tableau 6.

Paramètres RMN de



Composé	%	$\delta_{\text{CHO}}$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$J_{\text{CHO}, \text{H}}$	$J_{3,4}$	
<b>3a</b>		9.46	6.77	6.22	6.22	0	5	
<b>3b</b>		9.45	6.71	5.97	1.93	0	5.6	
<b>3c</b>		9.47	6.60	1.88	5.92	0	1.1	
<b>3d</b>		9.38	6.52	1.85	1.85	0	1.2	
<b>6a</b>		9.62	—	4.53	—	0.6	4.0 et 3.0	
<b>6b</b>	cis	80	9.70	—	4.55	—	1	4.5
	trans	20	9.59	—	4.38	—	1.6	2.5
<b>6c</b>		9.63	—	1.62	—	0.6	0.75	
<b>6d</b>		9.60	—	4.49	—	0.9	4.5 et 3.0	
<b>6e</b>	cis	80	9.70	—	4.63	—	0.6	5.5
	trans	20	9.64	—	4.39	—	1.5	3

$|J_{27a} + J_{27b}| = 13.5$  Hz (le système 7a, 7b étant fortement couplé les dédoublements mesurés dans la partie X sont en fait des "couplages apparents").  $J_{34}$  mesuré sur le spectre de 3 découplé de 2, est  $\approx 3.2$  Hz. Dans l'isomère minoritaire, T, on détermine par des expériences analogues  ${}^3J_{23} \approx 8$  Hz et  ${}^3J_{34} \approx 2$  Hz. Cet isomère, qui fait intervenir un couplage  $J_{23}$  axial-axial, est donc de structure trans alors que l'isomère prépondérant a la configuration cis.

Ces résultats montrent de plus que le proton 2 de C présente une disposition préférentiellement axiale par rapport à l'un des protons 7; d'autre part, la valeur de  $J_{34}$  indique une orientation privilégiée équatoriale pour  $H_3$  de C (angle dièdre faible) et axiale pour T (angle dièdre  $\approx 90^\circ$ ). Le dérivé **2a** se présente donc à 80% sous une configuration cis, dans laquelle les groupements CHO et OEt sont en majorité équatorial et axial; il se forme aussi 20% de l'isomère de configuration trans caractérisé par une prédominance de la conformation diéquatioriale des substituants. Des conclusions analogues peuvent être déduites de l'étude des autres composés en considérant dans certains cas la "largeur de bande";<sup>26</sup> cette largeur qui pour le proton  $H_2$  de l'isomère majoritaire des dérivés 2 ( $\delta = 2.4 - 2.5 \times 10^{-6}$ )<sup>24</sup> atteint 18 à 20 Hz indique l'intervention d'un couplage a-a donc une disposition préférentiellement équatoriale de CHO. De même, la mesure de  ${}^3J_{H_3-H_4} \approx 4$  à 4.5 Hz dans les composés **2** et **6b** majoritaires et  $\approx 2.0$  à 2.5 Hz dans les formes **2** et **6b** minoritaires permet de généraliser les conclusions précédentes. L'épimérisation basique de l'isomère cinétique **6b** (80%) en produit thermodynamique trans apporte aussi une confirmation.

Dans les tétrahydrobenzaldéhydes **4** le couplage  $J_{H_1-H_4} \approx 2.0$  à 2.5 Hz dans la forme prépondérante suggère par contre une orientation en majorité équatoriale de OEt. D'autre part, le composé **2f** cis substitué par  $NEt_2$  présente un comportement différent de celui de **2a** puisque  $J_{2,3} \approx 6.5$  Hz  $J_{3,4} \approx 2.2$  Hz; une déformation moyenne du cycle demi-chaise sous l'effet des interactions de type 1.3 diaxial avec  $NEt_2$  est susceptible d'intervenir.<sup>27</sup>

Dans le cas des adduits **2**, l'épimérisation par la soude méthanolique a échoué car les adduits sont assez instables et nous n'avons pu obtenir que les dihydrobenzaldéhydes **3** correspondant à une élimination trans-diaxiale aisée;<sup>10</sup> en pratique, les constantes de vitesse à  $90^\circ$  pour cette élimination du premier ordre sont très voisines.  $k(\times 10^5 \text{ sec}^{-1})$  pour **2a** = 5.6; **2b** = 7.7; **2c** = 5.5; **2d** = 6.0.

Des études cinétiques relativement nombreuses ont été effectuées sur la réaction de Diels-Alder<sup>4</sup> et les vitesses de réaction été reliées aux déplacements chimiques RMN du diène<sup>28</sup> ou du diénophile<sup>29,30</sup> et aux énergies des orbitales moléculaires.<sup>6,31</sup> Cependant les résultats publiés concernent le plus souvent des diènes monosubstitués et ne tiennent pas compte de l'influence de substituants alkylés. Pour tenter

d'améliorer notre connaissance de cette réaction, nous avons recherché les facteurs susceptibles d'influencer la vitesse d'addition sur l'acroléine de diènes diversement substitués.

Si les densités électroniques  $\pi$  permettent de prévoir l'orientation de l'addition, elles ne présentent pas de relation quantitative satisfaisante avec les constantes de vitesses  $k$ . On constate cependant un parallélisme entre la vitesse de réaction ou les énergies d'activation (Tableau 3) et l'effet donneur du substituant  $N > O > S \approx O - Ac > CH_3$  caractérisé par exemple par les constantes de Taft  $\sigma_R$ .<sup>32</sup>

L'influence des groupes méthyles s'explique en considérant la position des divers substituants sur la chaîne diénique: un groupe situé sur les carbones 1 ou 4 ayant pour effet d'augmenter la vitesse de réaction. Avec les éthoxy-1 diènes **1**, les  $CH_3$  en position 2 et 3 ont une influence relativement faible sur la vitesse ( $k$  varie d'un facteur 5) alors que les éthoxy-2 diènes **5** présentent une augmentation de  $k$  de l'ordre de 30 lorsque deux  $CH_3$  sont substitués en 1 et 4.

Si la variation des charges  $\pi$  est insuffisante pour expliquer la réactivité des diènes, le déplacement chimique qui dépend de facteurs électroniques et géométriques suit correctement l'ordre des vitesses de réaction. Une bonne corrélation est obtenue (Tableau 3) entre  $\log k$  et  $\delta$  du proton  $H_A$  (en trans de  $C=C$ ). La même constatation peut être faite avec les éthoxy-2 diènes **5** en prenant pour déplacement chimique, la valeur moyenne  $\delta_m = (\delta_{H_A} + \delta_{H_B})/2$  qui tient compte de l'influence des  $CH_3$  sur les deux doubles liaisons ( $H_A$  en cis de  $C=C$  et  $H_B$  en trans de OEt).

Il a été montré que la réactivité pouvait être reliée à l'énergie d'interaction<sup>6</sup> entre les deux molécules réagissantes ou à l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée lors de la réaction de Diels-Alder.<sup>31</sup> Bien que les énergies des orbitales frontières Ef calculées par la méthode CNDO/2 ne permettent pas d'obtenir de relations quantitatives précises avec les constantes de vitesse  $k$ , spécialement dans le cas des éthoxy-1 diènes<sup>33</sup> une corrélation satisfaisante entre  $\log k$  et Ef est observée pour les éthoxy-2 diènes **5** (Tableau 1). On constate alors que les points correspondant aux diènes **5** cis sont approximativement alignés à l'exception de **5c**. L'écart constaté, qui atteint 1 Kcal/mole<sup>-1</sup> a probablement pour origine les effets d'encombrement stérique au niveau des carbones 2 et 3.

En conclusion, la régiospécificité et le principe d'addition "endo-cis" laissent supposer l'existence d'un état de transition fortement ordonné avant la formation des liaisons  $\sigma$ . Les valeurs des entropies d'activation qui renseignent sur l'état de transition<sup>4,38</sup> sont très négatives ( $-47 < \Delta S^\ddagger < -35$  ue). Ce comportement est en accord avec un mécanisme concerté; les valeurs de  $\Delta S^\ddagger$  diminuent algébriquement lorsque les diènes présentent des

groupements susceptibles de se placer en ortho du CHO de l'acroléine.

## PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation et l'identification des isomères des éthoxy-diènes ont déjà été décrites.<sup>12,34</sup> L'acétoxy-1 butadiène<sup>7</sup> et le diéthylamino-1 butadiène<sup>8</sup> ont été décrits. L'éthylthio-1 méthyl-3 butadiène a été obtenu par addition de l'éthyl mercaptan sur le méthyl-3 butène-3 yne-1.<sup>35</sup> Ce dernier est obtenu par deshydratation de l'alcool acétylénique.<sup>36</sup> Le diène cis ainsi préparé est ensuite isomérisé par chauffage à 65° en présence de CCl<sub>4</sub> en diène trans réactif.

La réaction de Diels-Alder a été effectuée sur les mélanges d'isomères géométriques (quand ils existent) des diènes 1 et 5 soigneusement dosés par CPV. A 0-0035 mole d'isomère réagissant, on ajoute 0-005 mole d'acroléine. Le tube est placé dans un bain thermostaté à la température désirée. Des prélèvements effectués à intervalles réguliers et dosés par CPV permettent de déterminer le degré d'avancement de cette réaction non équilibrée d'ordre 2. Le calcul des constantes de vitesse est effectué selon la relation:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \times \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

a et b étant les concentrations initiales et x le degré d'avancement de la réaction. La précision sur la constante de vitesse k est d'ordre de ±5%.<sup>37</sup>

Avec l'aminobutadiène 1f, la réaction a été effectuée en solution dans l'éther à -10° (amino butadiène 1-4 mole/l et acroléine 2 moles/l). L'éthoxy-1 butadiène a été opposé à l'acroléine dans les mêmes conditions. Les cinétiques sur l'aminobutadiène ont été suivies par RMN.

**Elimination de EtOH.** A 0-3 cm<sup>3</sup> d'adduit 2a, 2b, 2c ou 2d on ajoute 0-1 cm<sup>3</sup> de soude méthanolique 0-1 N. Le mélange est chauffé à 90° et la réaction suivie par CPV.

**Epimérisation de 6b.** 0-5 cm<sup>3</sup> d'adduit et 5 cm<sup>3</sup> de soude méthanolique 0-1 N sont chauffés à reflux 2 h, puis versés sur 10 cm<sup>3</sup> d'eau et extrait par CCl<sub>4</sub>. On sèche sur CaCl<sub>2</sub> et analyse par RMN.

**Résonance Magnétique Nucléaire.** Les différents composés obtenus ont été identifiés par leur spectre RMN (spectrographe Varian A 60 A; θ = 42°C; TMS interne; solvant CCl<sub>4</sub> 0-1 M). Les paramètres (déplacement chimique en 10<sup>-6</sup> et couplage en Hz) sont indiqués dans les Tableaux 5 et 6.

**Chromatographie en phase vapeur.** L'évolution de la réaction et les indices de rétention ont été déterminés avec un appareil Aérogroph 1520 muni d'un détecteur à ionisation de flamme utilisant l'azote comme gaz vecteur (colonne Apiezon L et Emulphor 0 à 6% sur Chromosorb W, 3 m × 0-32 cm).

Les dinitro 2-4 phénylhydrazones des composés 2a, 2b, 4a, 6a, 6b, 6c, 6d, 6e mettent en évidence la perte d'éthanol des cyclohexènes 2 et l'hydrolyse des éthers d'énol 6. Les résultats analytiques correspondent à la formule à ±0-2% au plus. Les points de fusion sont respectivement 187°, 198°, 96°, 229°, 245°, 202°, 195°, 225°.

**Remerciements**—Les spectres à 250 MHz et les expériences de double irradiation correspondantes ont été enregistrés sur un spectrographe CAMECA au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (Laboratoire de

Résonance Magnétique de Haute Résolution). Nous remercions très vivement Monsieur H. Le Bail.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>A. Wassermann, *J. Chem. Soc.* 1511 (1935); 432 (1936)
- <sup>2</sup>G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 123 (1936)
- <sup>3</sup>D. Craig, J. J. Shipman et R. B. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2885 (1961)
- <sup>4</sup>J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **6**, 16 (1967)
- <sup>5</sup>O. Eisenstein, J. M. Lefour et Nguyen Trong Anh, *Chem. Comm.* 969 (1971)
- <sup>6</sup>O. Eisenstein et Nguyen Trong Anh, *Tetrahedron Letters* 1191 (1971)
- <sup>7</sup>C. Schmidt, *J. Org. Chem.* **35**, 1324 (1970)
- <sup>8</sup>S. Hunig et H. Kahanek, *Ber.* **90**, 238 (1957)
- <sup>9</sup>S. M. Makin et B. K. Kruptsov, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 2521 (1962)
- <sup>10</sup>V. F. Koutcherov, V. M. Andreev et N. Y. Grigorieva, *Colloques du CNRS, Montpellier 1959, Stéréochimie*, p. 1406
- <sup>11</sup>C. Schmidt, S. D. Sabnis, E. Schmidt et D. K. Taylor, *Canad. J. Chem.* **49**, 371 (1971)
- <sup>12</sup>J. P. Gouesnard, *Thèse*, Nantes (1970)
- <sup>13</sup>T. Inukai et T. Kojima, *J. Org. Chem.* **32**, 869 (1967)
- <sup>14</sup>O. Wichterle, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **10**, 497 (1938)
- <sup>15</sup>M. F. Shostakovskii et A. V. Bogdanova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **114**, 1250 (1957)
- <sup>16</sup>A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR* **11**, 661, (1941); **17**, 538, 1543 (1947)
- <sup>17</sup>J. Degraw, L. Goodman et B. R. Baker, *J. Org. Chem.* **26**, 1156 (1961)
- <sup>18</sup>J. Doucet et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.* 610 (1954)
- <sup>19</sup>J. Gillois-Doucet, *Ann. Chim.* **10**, 497 (1955)
- <sup>20</sup>H. Fiesselmann, *Ber.* **75B**, 881 (1942)
- <sup>21</sup>J. A. Pople et M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4260 (1967)
- <sup>22</sup>J. Grimaldi et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.* 962 (1971)
- <sup>23</sup>Organic Reactions, Wiley, New York, 1965, IV, pp. 1 et 60
- <sup>24</sup>N. S. Zefirov, N. V. Chekulaeva et A. I. Belozero, *Tetrahedron* **25**, 1997 (1969)
- <sup>25</sup>J. P. Aycard, H. Bodot, R. Garnier, R. Lauricella et G. Pouzard, *Org. Magn. Résonance* **2**, 7 (1970)
- <sup>26</sup>M. L. Martin et G. J. Martin, *Manuel de RMN*, Ed. Azoulay, Paris, 1970, p. 174
- <sup>27</sup>E. L. Eliel, *Conformational Analysis*, Interscience, New York, 1966, p. 44
- <sup>28</sup>R. T. Hobgood Jr. et J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.* **12**, 76 (1964)
- <sup>29</sup>B. A. Arbuzov, A. I. Kononov et Y. Y. Samitov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **143**, 109 (1962)
- <sup>30</sup>A. I. Kononov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **162**, 343 (1965)
- <sup>31</sup>R. Sustmann et R. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 840 (1972)
- <sup>32</sup>C. D. Richtie et W. F. Sager, *Progr. Phys. Org. Chem.* vol. 2, Interscience, New York, 334 (1964)
- <sup>33</sup>J. P. Gouesnard, M. Blain et O. Chalvet, *Travaux en cours*
- <sup>34</sup>G. J. Martin et J. P. Gouesnard, *Bull. Soc. Chim.* 2501 (1969)
- <sup>35</sup>T. L. Jacobs et A. Mihailosky, *Tetrahedron Letters* 2607 (1967)
- <sup>36</sup>J. C. Traynard, *Bull. Soc. Chim.* 19 (1962)
- <sup>37</sup>S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, p. 86, McGraw-Hill, New York (1960)
- <sup>38</sup>M. T. H. Liu et C. Schmidt, *Tetrahedron* **27**, 5289 (1971)