

## LES BASES COMPLEXES—VII<sup>a</sup>

### ELIMINATIONS SYN EN SERIE CYCLOHEXANIQUE. EXAMEN RAPIDE DE DERIVES CYCLOPENTA-ET-HEPTANIQUES

G. GUILLAUMET, V. LEMMEL, G. COUDERT et P. CAUBERE\*

Laboratoire de Chimie Organique I, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Received in France 19 October 1973; Received in the UK for publication 13 December 1973)

**Résumé**—Il est démontré que la "base complexe"  $\text{NaNH}_2$ -*t*-BuONa est capable de réaliser des éliminations syn en série cyclohexanique, en particulier sur les trans dibromo-1,2 cyclohexanes. La position équatoriale de l'halogène est favorable à une telle réaction. Un mécanisme cyclique (type Sicher-Zavada) est proposé. Les mêmes réactions ont été réalisées en série cyclopentanique et cycloheptanique; dans ces deux cas, un mécanisme  $\text{E}_2\text{H}$  paraît plus vraisemblable.

**Abstract**—It has been proved that the "complex base"  $\text{NaNH}_2$ -*t*-BuONa is capable of performing syn-eliminations with compounds of the cyclohexane series, particularly with trans 1,2-dibromocyclohexanes. The equatorial position of the halogen favours such a reaction. A cyclic mechanism (of the Sicher-Zavada type) is proposed. The same reactions have been carried out in the cyclopentane and cycloheptane series. In these two cases an  $\text{E}_2\text{H}$ -mechanism seems more probable.

Il est bien connu que les éliminations provoquées par les bases, ne nécessitent pas forcément une disposition trans antiparallèle des groupements partants et que les éliminations syn représentent maintenant un groupe important de réactions.<sup>1</sup> Ces dernières, du point de vue synthétique, présentent un intérêt certain. Elles permettent, entre autres, de fonctionnaliser une double liaison tout en conservant la stéréochimie du squelette carboné grâce à une suite de réactions du type Schéma 1:

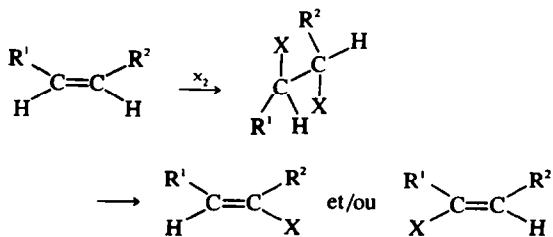


SCHÉMA 1

L'application de ce schéma à des composés cycliques constitue une voie d'accès aisée aux cyclènes moyens substitués sur la double liaison, à partir des carbures cycléniques cis correspondants. De telles

réactions sont relativement aisées avec les composés contenant quatre, cinq, sept atomes de carbone et plus; par contre, la série cyclohexanique est particulièrement inapte à ce genre de synthèse.<sup>2</sup>

L'intérêt que nous portons depuis quelques années aux bases<sup>3</sup> et aux éliminations syn<sup>4</sup> nous a conduit à aborder ce problème. Une note préliminaire<sup>5</sup> annonçait le présent travail. Nous rapportons ici l'étude effectuée en série cyclohexanique ainsi que l'application des résultats obtenus à quelques dérivés cyclopenta et cycloheptaniques. Ces derniers ont été examinés dans le but de vérifier les hypothèses que nous avons été amenés à formuler et d'essayer d'améliorer les rendements de la littérature.

Aucune étude cinétique n'a été effectuée; nos milieux hétérogènes se prêtant très mal à ce type de travail.

#### Etude de la série cyclohexanique

Cas du trans dibromo-1,2 cyclohexane. La réaction la plus générale que l'on puisse observer est représentée sur le Schéma 2:

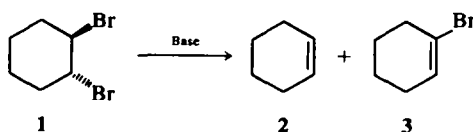


SCHÉMA 2

\*Travail effectué dans le cadre d'un contrat DGRST, Convention 73.7.1006.

Nous rapportons dans le Tableau 1 quelques uns des essais effectués.

Tableau 1. Action des bases sur le trans dibromo-1,2 cyclohexane (20 mM) au sein du THF (80 ml) à 20°C

Essai	Base (mM)	t(h)	2% <sup>a</sup>	3% <sup>a</sup>
1	NaNH <sub>2</sub> -t-BuONa (60-30)	22	36	60 <sup>a</sup> (50-55) <sup>b</sup>
2	NaNH <sub>2</sub> -t-AmONa (60-30)	50	50	30 <sup>a</sup>
3	NaNH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ONa (60-30)	24	40	30 <sup>a</sup>
4	NaNH <sub>2</sub> -Et(OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ONa (60-30)	3-5	60	15 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dosé par chromatographie de partage en phase vapeur (CPV) sur colonne de Carbowax 20 M; méthode de l'étalon interne.

<sup>b</sup> Rendement en produit isolé pur.

De l'examen de ce Tableau, il se dégage quelques remarques importantes. La base complexe utilisée dans l'essai 4 est la plus forte (en ce qui concerne l'arrachement des protons) des bases étudiées jusqu'à présent.<sup>5</sup> Or elle conduit en majorité à l'élimination de Br<sub>2</sub>. Parmi les essais 1 à 3, effectués avec des bases plus faibles, seule NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa autorise un bon rendement en élimination syn.

L'élimination syn réalisée ici ne doit pas être du type E<sub>2</sub><sup>6</sup> sinon l'ordre de réactivité des bases serait inversé. En outre, ayant déjà émis l'hypothèse qu'au cours de l'activation de NaNH<sub>2</sub> par complexation, il y a formation d'agrégats dans le milieu basique,<sup>7</sup> il est logique d'admettre que la "structure" de la base doit être bien définie. En effet, selon les activateurs utilisés, les distances entre sites cationiques et anioniques doivent être variables et il paraît raisonnable de penser que seuls certains de ces agrégats permettent la formation de complexe du type Sicher-Zavada<sup>8</sup> (Schéma 3).

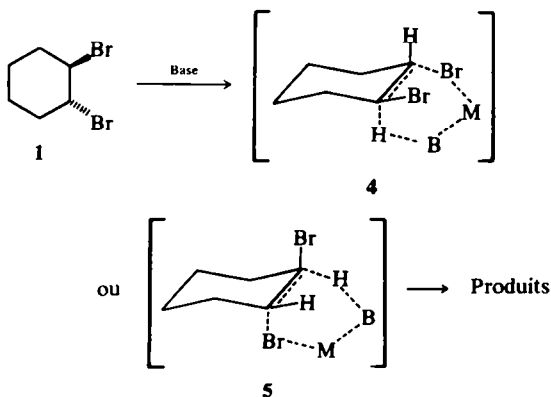


SCHÉMA 3

Cette hypothèse s'accommoderait fort bien avec les résultats observés et les travaux décrits ci-dessous semblent la confirmer.

Cas des *t*-butyl dibromo-3,4 cyclohexanes. A la suite de ce que nous venons d'exposer, il nous a paru intéressant d'étudier des composés à conformation bloquée. Nous avons alors considéré les réactions représentées sur le Schéma 4.

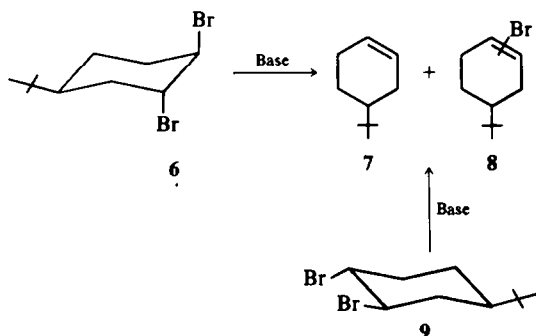


SCHÉMA 4

De fait, 6 est aisément obtenu pur.<sup>9</sup> Par contre, 9 ne peut être préparé qu'en mélange avec 6.<sup>10</sup> Compte tenu de cette remarque et des résultats observés plus haut, nous avons réalisé les réactions résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Action de NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa (30 mM-15 mM) sur 6 (10 mM) et 6+9 (10 mM) au sein du THF (60 ml) à 23°C

Essai	Substrat	t(h)	7% <sup>b</sup>	8% <sup>c</sup>
5	6	68	68-70	20-19
6	(6+9) <sup>a</sup>	44	45	50

<sup>a</sup> Mélange contenant 60% de 6 et 40% de 9.

<sup>b</sup> Dosé par CPV, méthode de l'étalon interne sur colonne de Carbowax 20 M.

<sup>c</sup> Isolé par distillation.

Des essais non rapportés dans le Tableau, montrent que chacune des bases, prise séparément, est sans action sur 6 et 9 dans les mêmes conditions.

Des ponctions effectuées au cours d'une réaction réalisée dans les conditions de l'essai 6, montrent que 9 disparaît plus rapidement du milieu que 6.

Le rapport des dérivés 8 régioisomères obtenus au cours des essais 5 et 6 est proche de 50/50 dans les deux cas. Ces composés sont séparés par CPV comparative et leurs données spectrales sont compatibles avec les structures attendues. De plus, le mélange a été transformé avec de bons rendements en *t*-butyl-4 cyclohexène par action du Li-*t*-BuOH (cf partie expérimentale). Cependant, nous n'avons pas cherché à déterminer la position du brome sur la double liaison pour chacun des produits ainsi mis en évidence.

De ceci, il résulte que la disposition trans diaxiale des halogènes n'interdit pas l'élimination syn (essai 5) (ce qui est conforme à un état de transition cyclique) mais que cette dernière est fortement concurrencée par l'élimination anti de Br<sub>2</sub>.<sup>2b</sup>

Par contre, la comparaison des pourcentages de 7 et 8 obtenus dans les essais 5 et 6 montre que, compte tenu des pourcentages relatifs des dibromés de départ 6 et 9 dans l'essai 6, la disposition trans diéquatoriale conduit à une élimination syn de HBr, quasi totale.

De plus, l'élimination syn de HBr sur 9 est plus rapide que l'élimination anti de Br<sub>2</sub> sur 6.

Tout ceci est compatible avec des états de transition du type 4 et 5 d'autant plus que l'on doit tenir compte du fait que, d'après la littérature<sup>11</sup> toutes les conditions connues pour donner des E<sub>2</sub>H, utilisées sur le trans dibromo cyclohexane, n'ont jamais conduit à des rendements aussi bons que les nôtres en bromo-1 cyclohexène.

*Cas des méthyl dibromo-3,4 cyclohexanes.* Ces composés pouvaient nous amener une confirmation de l'avantage présenté par la disposition trans diéquatoriale des bromes. Ici, les conformations ne sont pas bloquées et l'on doit considérer les équilibres du Schéma 5:

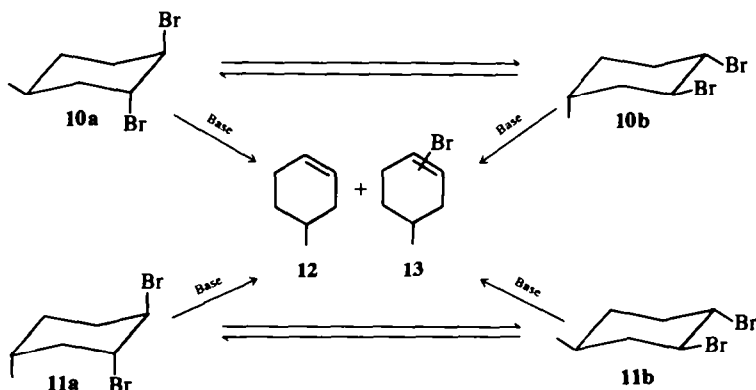
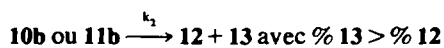
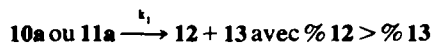


SCHÉMA 5

Il est raisonnable de penser que la forme diéquatoriale 11b sera très favorisée par rapport à 11a et que 10a sera plus stable que 10b.

Compte tenu des résultats enregistrés avec le dibromo cyclohexane trans et les t-butyl dibromocyclohexanes 6 et 9, on pouvait prévoir schématiquement les réactions suivantes, en postulant que la conformation du méthyle-4 n'influence pas les constantes de vitesses:



$$\text{et } k_2 > k_1.$$

L'équilibre pour les dérivés 10 étant déplacé vers 10a et pour 11 vers 11b, on devait s'attendre à obtenir beaucoup plus de méthyl bromo cyclohexènes à partir de 11 que de 10. Nous avons préparé 10 pratiquement pur<sup>3</sup> et le mélange 10 + 11 (seul facilement accessible<sup>3</sup>). L'action de la base "NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa" a conduit aux résultats rapportés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Action de NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa (30 mM-15 mM) sur 10 (10 mM) et 10 + 11 (10 mM) au sein du THF (60 ml) à 23°C

Essai	Substrat	t(h)	12% <sup>b</sup>	13% <sup>c</sup>
7	10	50	60	25
8	(10 + 11) <sup>a</sup>	30	45	46

<sup>a</sup> Mélange contenant 63% de 10 et 37% de 11.

<sup>b</sup> Dosé par la méthode de l'étalon interne par CPV sur colonne de Carbowax 20 M.

<sup>c</sup> Isolé par distillation.

La comparaison des essais 7 et 8 confirme nos prévisions. De plus, une étude comparable à celle décrite pour les dérivés substitués par un groupe tert-butyle, a permis de mettre en évidence que 11

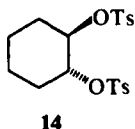
disparaît plus vite que 10 du milieu réactionnel. Enfin, l'essai 7 montre que les proportions relatives de 12/13 (60/25) sont proches des pourcentages de 7/8 (70/20) obtenus à partir du composé 6 à conformation bloquée. Ce résultat laisse supposer que 10 réagit essentiellement sous la forme 10a, établissant ainsi l'importance de la position de l'équilibre.

La forme diéquatoriale est donc la conformation privilégiée pour réaliser les éliminations syn en série cyclohexanique. Cette conclusion peut être rapprochée de celle tirée par Casadevale *et al.* au cours d'un travail portant sur d'autres substrats.<sup>24</sup>

*Cas des tosylates du cyclohexane diol-1,2 trans et du t-butyl-4 cyclohexanol trans.* Il nous restait à essayer de vérifier nos présomptions concernant les états de transition 4 et 5. A priori, on pouvait penser

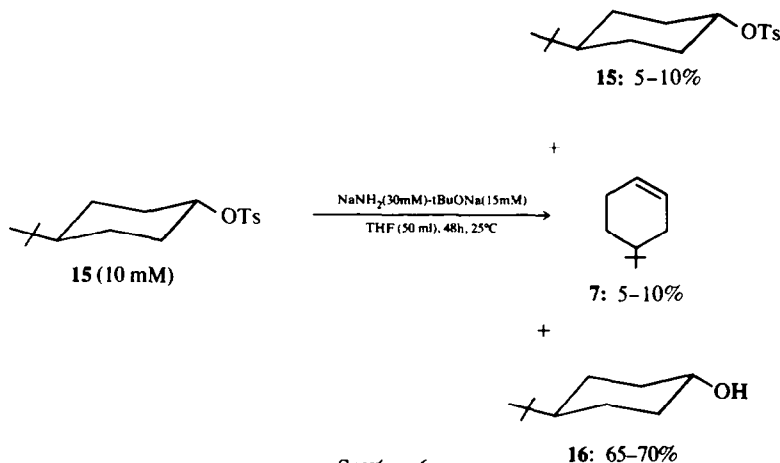
que le remplacement de Br par un groupement OTs n'aurait qu'une répercussion mineure sur le résultat de la réaction d'élimination syn, si cette dernière était du type E<sub>2</sub>H.

Par contre, si l'état de transition était du type 4 ou 5, les répercussions devaient être plus profondes, les capacités de complexation du cation de la base par Br et par l'oxygène du groupement OTs étant différentes.



Lorsque le bistosylate **14** est soumis à l'action de NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa à 23°C pendant 50 h (c'est-à-dire des conditions plus fortes que celles utilisées pour le dibromé correspondant, Tableau 3) il est récupéré à plus de 70%. Nous n'avons pu mettre en évidence de produit d'élimination.

Pour préciser ces données, nous avons alors étudié le tosylate **15** et obtenu les résultats représentés sur le Schéma 6.

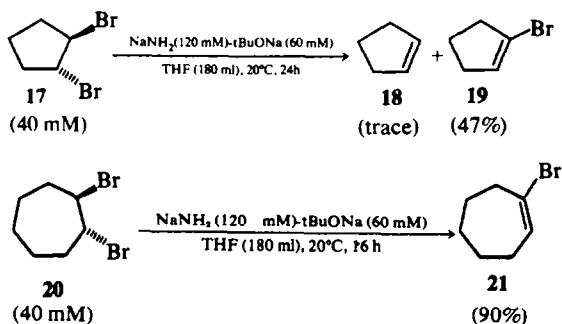


Bien que le groupe -OTs de **15** soit en position équatoriale donc dans une situation semblable à celle que l'on rencontre avec les dérivés bromés donnant aisément une élimination syn, le carbure éthylénique **7** n'est obtenu qu'en très faible quantité (*cf* partie expérimentale). Par contre, l'alcool **16** provenant certainement d'une substitution nucléophile au niveau du soufre du groupe -OTs est abondamment formé.<sup>12</sup>

Donc, la très grande différence de comportement observée en série cyclohexanique entre dérivés bromés et tosylates semble bien infirmer le mécanisme E<sub>2</sub>H pour les éliminations syn observées dans le présent travail et constitue un argument très favorable à un mécanisme faisant intervenir un état de transition du type 4 ou 5.

### Etude des séries cyclopentaniques et cycloheptaniques

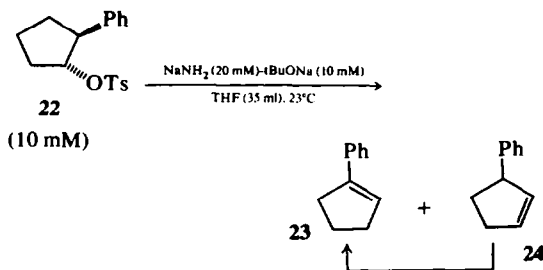
Nous avons essayé d'appliquer nos résultats aux séries cyclopenta et cycloheptaniques. Les réactions réalisées sont résumées sur le Schéma 7:



Les rendements en dérivés halogéno-1 cyclènes sont meilleurs que ceux rencontrés dans la littérature, surtout en ce qui concerne **21**.<sup>13</sup>

Afin d'obtenir quelques renseignements sur le

mécanisme des réactions exposées dans le Schéma 7, nous avons soumis le tosylate du phényl-2 cyclopentanol trans **22** à l'action de la "base complexe" NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa (Schéma 8).



En début de réaction, le rapport 23/24 est 75/25. En fin de réaction, seul 23 est obtenu par suite d'une isomérisation de 24.

Les pourcentages relatifs de 23 et 24 en début de réaction sont différents de ceux observés lors d'élimination faisant intervenir un complexe Sicher-Zavada sur le même substrat.<sup>14b</sup> De plus, nous avons vu que dans nos conditions, les éliminations syn sont réalisables en série cyclohexanique sur les dérivés dibromés trans alors qu'elles s'avèrent pratiquement impossibles sur les tosylates. Ces diverses observations nous laissent supposer qu'en séries cyclopentanique et cycloheptanique, l'intervention d'un complexe du type Sicher-Zavada est moins certaine bien que l'on ne puisse rejeter son existence.

#### CONCLUSION

Ce travail montre que certaines bases complexes peuvent facilement réaliser des éliminations syn dans les cas difficiles où toute autre base échoue. Le mécanisme de ces réactions en série cyclohexanique fait très certainement intervenir un état de transition du type Sicher-Zavada. Cette hypothèse est d'autant plus probable que les bases les plus fortes ne sont pas les meilleures. Nous pensons que les bases complexes sont formées d'agrégats<sup>7</sup> et que seuls les agrégats possédant une bonne répartition des anions et cations sont capables de complexer le dérivé halogéné à la fois pas son hydrogène et par son halogène. Ceci expliquerait la différence observée parmi les bases de forces équivalentes.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Indications générales

Nous utilisons l'amidure de sodium Fluka en morceaux lavé et broyé sous THF. Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote R. Les quantités et les conditions utilisées sont mentionnées dans les Tableaux. Les spectres IR ont été enregistrés sur Perkin-Elmer 457, ceux de RMN sur Varian A 60 (le TMS est utilisé en référence interne et les déplacements chimiques sont donnés en unités  $\delta$ ). Les CPV analytiques sont réalisées sur Girdel 75 CD PT, les CPV préparatives sur Carlo Erba Fractovap GV (colonnes carbowax ou SE 30). Les silices utilisées pour les chromatographies sur colonne et sur couche mince sont respectivement le Kieselgel 0.05-0.2 mm et le Kieselgel G ou H (Merck). Les éluants sont toujours des mélanges éther de pétrole-éther. Les tosylates nécessaires à ce travail sont préparés de manière classique à partir de l'alcool et du chlorure de tosylole au sein de la pyridine.

##### Mode opératoire général

Le mode opératoire concernant la préparation des bases complexes est le même que celui décrit dans un précédent mémoire.<sup>3a</sup> t-BuONa est préparé "in situ" par addition de t-BuOH en solution dans une suspension équimoléculaire de NaNH<sub>2</sub>. Les dérivés dibromés ou les tosylates en solution dans le THF, sont additionnés goutte à goutte au milieu réactionnel à la température indiquée dans les tableaux; ceux-ci mentionnent également les rap-

ports molaires, les températures et les temps de contact. Le mélange réactionnel est ensuite jeté sur glace, extrait à l'éther et séché sur MgSO<sub>4</sub>.

Le cyclohexène et le méthyl-4 cyclohexène sont identifiés par CPV.

##### Cas du dibromo-1,2 cyclohexane trans (Tableau 1)

Ce composé est préparé, à 0°C, par addition de brome sur le cyclohexène en solution dans CCl<sub>4</sub>. Le bromo-1 cyclohexène 3 est obtenu pur par distillation (Rendement maximum = 50-55%—Essai 1). Eb<sub>30</sub> = 80-81°C [litt<sup>15</sup> Eb<sub>35</sub> = 69°C]; RMN (CCL<sub>4</sub>): de 1.30 à 2.60: 3 massifs (—CH<sub>2</sub>); de 5.83 à 6.08: m (—CH); rapport des intensités: 8/1; IR (film): 1650 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=C}$ ).

##### Cas des tert-butyl dibromo-3,4 cyclohexanes (Tableau 2)

Le tert-butyl cyclohexène est préparé à partir d'un mélange de tert-butyl-4 cyclohexanol cis et trans selon la méthode de Sicher.<sup>16</sup> Le composé 6 est obtenu selon<sup>9</sup> et l'équilibration en 6 + 9 est réalisé selon.<sup>10a</sup> Les produits 7 et 8 sont isolés par distillation 7 présente des données spectrales identiques à celles d'un échantillon authentique. Les deux isomères 8 sont séparés par CPV préparative sur 4 m de Carbowax à 170°C. 1er pic: RMN (CCL<sub>4</sub>): 0.95: s (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); de 0.95 à 2.5: massifs (—CH<sub>2</sub> et  $\text{>CH—Bu}$ ); de 5.8 à 6.1: m ( $\text{C=C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{H}$ ); rapport des intensités: 9/7/1; IR (CCL<sub>4</sub>): 1655 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=C}$ ). 2ème pic: RMN (CCL<sub>4</sub>): 0.95: s (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); de 1.1 à 2.7: massifs étalés (—CH<sub>2</sub> et  $\text{>CH—Bu}$ ); de 5.8 à 6.1: m

( $\text{C=C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{H}$ ); rapport des intensités: 9/7/1; IR (CCL<sub>4</sub>): 1655 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=C}$ ). Le mélange des monobromés isomères 8 réduit par la méthode de Nozaki et al.<sup>17</sup> conduit à 7 (rendement 70% après distillation; spectres identiques à ceux d'un échantillon authentique).

##### Cas des méthyl dibromo-3,4 cyclohexanes (Tableau 3)

Le méthyl-4 cyclohexène est obtenu à partir d'un mélange cis-trans de méthyl-4 cyclohexanol.<sup>18</sup> 10 est préparé pratiquement pur selon;<sup>9</sup> il est ensuite équilibré en 10 + 11 par chauffage.<sup>10a</sup>

Le mélange des deux isomères 13 est obtenu par distillation. Eb<sub>30</sub> = 68-70°C; RMN (CCL<sub>4</sub>): de 0.95 à 1.1: m (—CH<sub>3</sub>); de 1.1 à 2.80: m ( $\text{>CH}_2$  et  $\text{>CH—CH}_3$ ); de 5.75 à 6.1: m ( $\text{C=C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{H}$ ); rapport des intensités: 3/7/1; IR (film): 1645 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=C}$ ).

##### Cas des tosylates du cyclohexane diol-1,2 trans et du tert-butyl-4 cyclohexanol trans (Schéma 6)

Le cyclohexanediol-1,2 trans est préparé à partir du cyclohexène.<sup>19</sup> Le tert-butyl-4 cyclohexanol trans est séparé par chromatographie du mélane commercial cis + trans sur gel de silice.

Au cours des essais réalisés à partir de 15, le mélange réactionnel brut est passé sur colonne de silice, le pourcentage de 7 formé est ensuite déterminé par CPV selon la méthode de l'étalon interne. Les quantités de 15 et 16 sont connues par pesée. Cependant, les valeurs données pour 7 et 15 sont approximatives étant donné que 15 engendre partiellement 7 par chromatographie sur gel de silice ou en phase vapeur.

Les différents composés obtenus au cours du traitement de **15** par la "base complexe"  $\text{NaNH}_2$ -*t*-BuONa présentent des caractéristiques spectrales identiques à celles d'échantillons authentiques.

*Cas des dibromo-1,2 cyclopentane et cycloheptane (Schéma 7)*

Ces deux composés sont préparés par addition de brome sur les carbures insaturés correspondants, à 0°C, au sein du  $\text{CCl}_4$ . Le rendement en bromo-1 cyclopentène **19** est déterminé par CPV sur colonne de Carbowax 20 M (méthode de l'étalon interne). Par distillation, on obtient 35-38% de ce composé isolé pur (à noter au cours de cette opération la formation de goudrons).  $E_{b,60} = 124-125^\circ\text{C}$  [litt.<sup>20</sup>  $E_{b,60} = 126^\circ\text{C}$ ]; RMN ( $\text{CCl}_4$ ): de 1.65 à 2.80: m ( $-\text{CH}_2$ ); de 5.65 à 6.85: m ( $-\text{CH}$ ); rapport des intensités: 6/1; IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ). Le rendement en bromo-1 cycloheptène **21** est donné en produit isolé pur.  $E_{b,35} = 88-90^\circ\text{C}$  [litt.<sup>21</sup>  $E_{b,35} = 87.3^\circ\text{C}$ ]; RMN ( $\text{CCl}_4$ ): de 1.35 à 2.85: 3 massifs ( $-\text{CH}_2$ ); à 6.12: t ( $-\text{CH}$ ;  $J = 6.5\text{ c/s}$ ); rapport des intensités: 10/1; IR (film):  $1645\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ).

*Cas du tosylate du phényl-2 cyclopentanol trans (Schéma 8)*

Cet alcool est engendré à partir de la cyclopentanone par l'intermédiaire du phényl-1 cyclopentène selon le procédé mis au point par De Puy *et al.*<sup>14a</sup> Un échantillon de phényl-3 cyclopentène obtenu selon<sup>14a</sup> placé dans les conditions de la réaction, conduit après 20 h à un mélange 75/25 de **23/24**. Les pourcentages relatifs de **23** et **24** sont déterminés par CPV sur colonne de SE 30.

*Remerciements*—Nous remercions vivement le rapporteur pour ses critiques et suggestions ainsi que M. P. Bourguignon pour l'enregistrement des spectres de RMN. L'un de nous (V.L.) adresse également ses remerciements à la DGRST pour son support financier.

**BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1a</sup>J. Sicher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 200 (1972) et références citées; <sup>b</sup>J. Sicher, M. Pankova, J. Zavada, L. Kniesz et A. Orahovats, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **36**, 3128 (1971) et références citées; <sup>c</sup>J. Sicher, M. Svoboda, M. Pankova et J. Zavada, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **36**, 3633 (1971) et références citées; <sup>d</sup>J. Sicher,

G. Jan et M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **10**, 926 (1971)

<sup>2a</sup>D. Brunel, A. Casadevall, E. Casadevall et C. Largeau, *Bull. Soc. Chim. France* 1325 (1973) et références citées; <sup>b</sup>N. A. Le Bel, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Vol. 3, 195, Academic Press (1971)

<sup>3a</sup>P. Caubere, G. Coudert, *Bull. Soc. Chim. France* 2234 (1971); <sup>b</sup>P. Caubere, G. Coudert, *Tetrahedron* **28**, 5636 (1972)

<sup>4a</sup>P. Caubere et G. Coudert, *J.C.S. Chem. Comm.* 1289 (1972); <sup>b</sup>P. Caubere et G. Coudert, *Bull. Soc. Chim. France* 3067 (1973)

<sup>5</sup>Travaux en cours

<sup>6</sup>P. Beltrame, G. Biale, D. J. Lloyd, A. J. Parker, M. Ruane et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2240 (1972) et références citées

<sup>7</sup>P. Caubere et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim. France* 2484 (1969)

<sup>8</sup>M. Svoboda et J. Zavada, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **37**, 3902 (1972) et références citées

<sup>9</sup>P. L. Barili, G. Belluci, F. Marioni, I. Morelli et V. Scartone, *J. Org. Chem.* **37**, 4353 (1972)

<sup>10a</sup>G. Belluci, G. Giordano, A. Marsili et G. Berti, *Tetrahedron* **25**, 4515 (1969); <sup>b</sup>P. L. Barili, G. Belluci, G. Berti, F. Marioni, A. Marsili et I. Morelli, *J.C.S. Perkin II*, 58 (1972)

<sup>11</sup>H. L. Goering et H. H. Espy, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1454 (1956) et références citées

<sup>12</sup>W. Hüchel et M. Hanack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **6**, 534 (1967)

<sup>13a</sup>H. Normant et P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. France*, 1424 (1960); <sup>b</sup>J. C. Giacomoni, A. Cambon et E. Rouvier, *Ibid.*, 3097 (1970)

<sup>14a</sup>C. H. De Puy, G. F. Morris, J. S. Smith et R. J. Smat, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2421 (1965); <sup>b</sup>R. A. Bartsch et K. E. Wieggers, *Tetrahedron Letters* 3819 (1972)

<sup>15</sup>N. Zelinsky et A. Gorski, *Ber.* **44**, 2312 (1911)

<sup>16</sup>J. Sicher, F. Sipoš et M. Tichy, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **26**, 847 (1961)

<sup>17</sup>H. Nozaki, Y. Nisikawa, M. Kawanisi et R. Noyori, *Tetrahedron* **23**, 2173 (1967)

<sup>18</sup>C. Harries, *Ann.* **395**, 253 (1913)

<sup>19</sup>*Org. Synth., Coll. Vol. III*, p. 217 (1955)

<sup>20</sup>P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. France* 499 (1959)

<sup>21</sup>P. I. Abell et C. Chiao, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3610 (1960)