

STEREOCHIMIE D'HALOGENATION D'ENOLS EN SERIE EXOCYCLIQUE DU CYCLOHEXANE^a

M. BETTAHAR et M. CHARPENTIER-MORIZE*
G.R. N° 12, C.N.R.S., 2 à 8, rue Henri-Dunant, 94 Thiais, France

(Received in France 19 September 1973; Received in the UK for publication 30 November 1973)

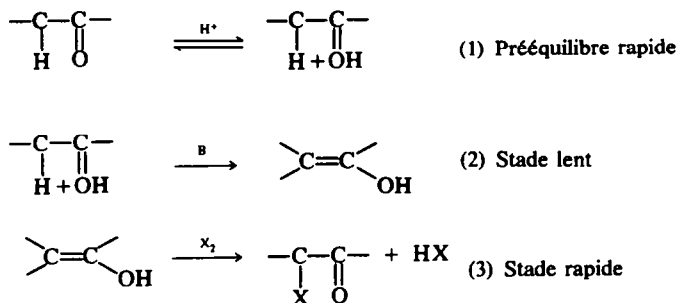
Résumé—L'étude de l'halogénéation d'énols exocycliques du cyclohexane E montre que la nature de l'agent d'halogénéation, celle du milieu ou du substituant n'exercent pas d'influence sur le déroulement stérique de la réaction. Dans tous les cas, il se produit autant d'attaque axiale que d'attaque équatoriale. Les résultats stéréochimiques pourraient s'expliquer par un mécanisme cyclique d'halogénéation des énols E.

Abstract—The steric course of the halogenation of exocyclic cyclohexyl enols E is not affected by the nature of halogenating species, medium, or substituent. In every case, equal amounts of axial and equatorial attack are formed. The results may be interpreted by a cyclic halogenation mechanism.

La discussion du mécanisme d'halogénéation des énols occupe une place modeste dans la littérature bien que de nombreux travaux aient été consacrés à l'étude de l'halogénéation des cétones.¹

les vitesses d'halogénéation des énols en milieu aqueux.

Ces études cinétiques ont mis en relief des différences notables entre l'halogénéation des énols



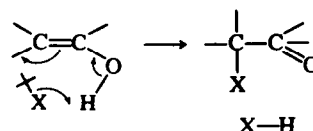
En effet, s'il est bien établi que le stade lent de l'halogénéation d'une cétone est la formation d'un énol intermédiaire, il n'existe, par contre, que relativement peu de données expérimentales concernant le stade rapide, l'addition de l'halogène sur cet énol. Ce stade est impossible à atteindre par les méthodes de cinétiques courantes. C'est seulement depuis la mise en oeuvre de techniques de cinétiques rapides par les équipes de Bell² et de Dubois³ que des informations ont été obtenues sur

et l'halogénéation des oléfines.²⁻⁴ Des études stéréochimiques d'halogénéation (bromation notamment) des énols† ont été effectuées en série stéréodique,⁵ mais les conformations privilégiées des énols y étant mal connues,^{6a,b} l'interprétation des bilans stéréochimiques est difficile.^{5a,5b,6}

Du point de vue mécanistique, la formation d'un ion bromonium⁴ lors de la bromation des énols^{5a,10} n'a pu être mise en évidence.¹¹ La formation d'un complexe énol-brome conduisant directement au produit bromé a été proposée.¹² Ce mécanisme est indiscernable du mécanisme cyclique évoqué par Newman.¹³

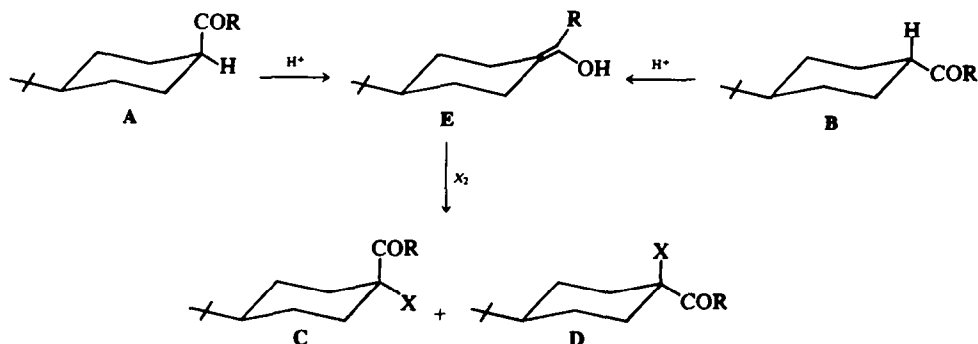
*Ce travail fait partie de la thèse de M. Bettahar, enregistrée au C.N.R.S. sous le n° A 7814.

†La bromation, dans l'acide acétique, du 1-benzoyl-2-phénylcyclohexane et du 1-acétyl-2-phénylcyclohexane ne conduit, dans les deux cas, qu'aux cétones α-bromées *cis* les moins stables;⁷ dans l'énol intermédiaire, le phényl-2, en position axiale, empêcherait l'attaque équatoriale.⁸ Il semblerait que la chloration du 1-acétyl-2-méthylcyclohexane par SO₂Cl₂⁹ conduise préférentiellement à la cétone α-chlorée *cis*.



Pour notre part, nous avons abordé l'étude du

mécanisme d'halogénéation des énols par le biais de la stéréochimie. Pour ce faire, nous avons choisi les couples de cétones stéréoisomères A et B ne possédant qu'une position énolisable (sauf pour $R = CH_3$) et susceptibles de conduire aux cétones α -halogénées C et D:



Par une étude systématique, nous avons examiné l'influence de la nature de l'agent d'halogénéation, du milieu, de la structure et de la température sur le déroulement stérique de l'halogénéation des cétones A et B.

RESULTATS

Pour effectuer cette étude nous avons travaillé avec les cétones et aldéhydes 1 à 8. Les cétones et aldéhydes α -halogénés obtenus sont numérotés de 9 à 20.

Préparation et identification des cétones et aldéhydes

Les identifications des produits ont été faites par l'analyse centésimale, par l'examen des spectres en IR et en RMN et selon les temps de rétention en CPG. Pour les composés de la série t-butyl-4

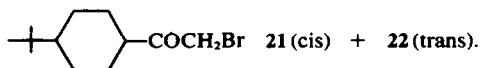
cyclohexanique, il a été observé,¹⁴ en CPG, que le temps de rétention de l'isomère à carbonyle axial est toujours plus court que celui de l'isomère à carbonyle équatorial et, en RMN, que le carbonyle axial déplace le signal du t-butyle-4 vers les champs forts.

Les cétones 3, 4, 7, 8 et 11, 12, 15, 16, synthétisées dans notre laboratoire, sont déjà décrites.¹⁴

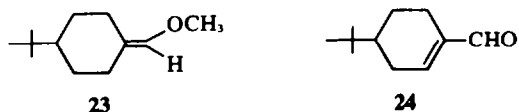
La bromation des cétones 2 et 6, préparées selon une méthode décrite dans la littérature,¹⁵ conduit

R	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)
	1	2	3	4
	5	6	7	8
	9	10	11	12
	13	14	15	16
	17		18	
	19		20	

non seulement aux isomères α -bromés **10** et **14** mais aussi, en proportions variables selon le solvant,* aux isomères α' -bromés **21** et **22**:



Les aldéhydes **1** et **5†** ont été obtenus par hydrolyse de l'éther d'énol **23**.¹⁸ Les aldéhydes halogénés correspondants ont été identifiés chimiquement (déhydrohalogénéation sélective conduisant à **24**) et par RMN:



*Un travail sur l'orientation de l'halogénéation des cétones dissymétriques est en cours, en collaboration avec l'équipe de Mlle A. Marquet.¹⁶

†La préparation de ces aldéhydes par oxydation des alcools correspondants,¹⁷ ne donne pas de bons rendements.

‡Dans toutes nos expériences (sauf peut être avec CuBr_2) le stade lent de la réaction est bien l'énolisation: lors de l'halogénéation de l'isomère **A** on ne décèle jamais la formation de l'isomère **B** et vice-versa. Lors de la bromation par CuBr_2 , l'établissement rapide de l'équilibre $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ en début de réaction montre que les vitesses de protonation et de bromation de l'énol doivent être comparables.²¹

Halogénéation des cétones et aldéhydes **A** et **B**

Les réactions ont été effectuées à l'abri de la lumière et en présence d'hydroquinone, inhibiteur de réactions radicalaires. Les produits obtenus, résumés dans les Tableaux 1-5, sont des produits cinétiques. Les compositions des mélanges réactionnels ont été déterminées par CPG dans le cas des cétones et par RMN dans le cas des aldéhydes.

Compte tenu des erreurs expérimentales, on peut considérer qu'il se produit sensiblement autant de composé à halogène axial que de composé à halogène équatorial dans tous les cas étudiés.

Ainsi donc, ni la nature de l'agent d'halogénéation, ni la nature du milieu, ni la nature du substituant **R**, ni la température n'exercent d'influence sur le bilan stéréochimique de l'halogénéation des cétones et aldéhydes **A** et **B** et on n'observe pas de stéréosélectivité.

DISCUSSION

Nous obtenons le même bilan stéréochimique en cétones et aldéhydes α -halogénés que l'on parte de l'isomère **A** ou de l'isomère **B**; il y a donc bien passage par un intermédiaire commun,‡ qui est l'énol **E**¹⁹⁻²¹

Nature de l'agent d'halogénéation

Les bilans stéréochimiques d'halogénéation par CuBr_2 ou SO_2Cl_2 (Tableau 1), très voisins de ceux obtenus par le brome ou le chlore, semblent indi-

Tableau 1 Influence de l'agent d'halogénéation ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Isomères 0.04 M	Agent d'halogénéation 0.04 M	Solvant	% attaque axiale
3 ou 7	Br_2	AcOH 99%	43 ± 2
		CCl_4	45 ± 1
3 ou 7	Cl_2	AcOH 99%	45 ± 1
		CCL	45 ± 1
3 ou 7	PTT ^a	THF	40 ± 2
3 ou 7	SO_2Cl_2 ^b	—	40 ± 1
3	CuBr_2 ^c	dioxanne (reflux)	50 ± 2

^aPTT = $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$, Br_3^- .¹⁹

^b100 mg de cétone dans 2 cm³ de SO_2Cl_2 .

^c $[\text{CuBr}_2] = 0.08 \text{ M}$.

Tableau 2. Influence du substituant **R**

Isomères 0.04 M	R	Agent d'halogénéation 0.04 M	% attaque axiale
1 ou 5	H	Br_2/CCL	50 ± 5
		Cl_2/CCL	50 ± 5
2 ou 6	CH_3	Br_2/CCL	45 ± 2
3 ou 7	C_6H_5	Br_2/CCL	50 ± 2
4 ou 8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(\text{p})$	PTT/THF	50 ± 2

Tableau 3. Influence du milieu: $[Br_2] = 0.04 M$

Isomères 0.04 M	Milieu	% attaque axiale	
		R = CH ₃	R = C ₆ H ₅
A ou B	CCL	47 ± 2	50 ± 2
A ou B	AcOH 99 %	44 ± 2	43 ± 2
A ou B	Ether	47 ± 2	
A ou B	CH ₃ CN	45 ± 2	50 ± 2
A ou B	MeOH ^a		50 ± 2
A ou B	LiBr ^b		43 ± 2

dans AcOH anhydre

^aréaction très lente suivie jusqu'à environ 10% de degré d'avancement.

^b[A] = [B] = [Br₂] = 0.06 M; [LiBr] = 1 M.

Tableau 4. Influence de la concentration des réactifs (Solvant = CCL)

[Cétones]	[Br ₂]	Isomères	% attaque axiale
0.4 M	0.4 M	3	40 ± 2
		7	45 ± 2
0.04 M	0.04 M	3	46 ± 2
		7	48 ± 2
0.04 M	0.3 M	3	40 ± 2
		7	46 ± 2
0.08 M	0.6 M	3	40 ± 2
		7	40 ± 2

Tableau 5. Influence de la température $[X_2] = [Br_2]$

Température	Isomères (0.04 M)	% attaque axiale
ambiante (CCL)	3 ou 7	47 ± 2
reflux de CCL ₄	3	45 ± 2

quer que ces derniers seraient les agents d'halogénéation et non CuBr₂ ou SO₂Cl₂.

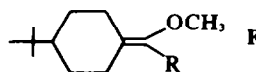
Lors des bromations (par le brome ou par le PTT), deux réactifs électrophiles sont en équilibre dans le milieu: la molécule de brome et l'ion Br₃⁻.^{2,3,22} Or, quelles que soient les conditions réactionnelles, on obtient toujours le même bilan stéréochimique. Il est donc probable que Br₂ réagisse beaucoup plus vite que Br₃⁻ et détermine le bilan stéréochimique global de la réaction. Cependant, il n'est pas exclu que Br₂ et Br₃⁻ donnent tous deux la même stéréochimie de bromation.

Mécanisme d'halogénéation des énoles E

L'absence de variation de stéréochimie d'halogénéation des énoles E (Tableaux 1-5), quelles

que soient les conditions réactionnelles et quelle que soit la structure de l'énole est l'aspect le plus inattendu de nos résultats.

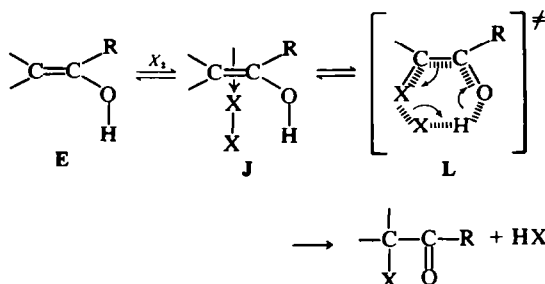
Nous avons en effet constaté²³ que la stéréochimie d'halogénéation, en milieu non aqueux, des éthers d'énoles F analogues, varie en fonction de la nature du substituant R et de l'halogène:



En milieu aqueux, d'après Toullec,^{3b} les différences de cinétiques d'halogénéation entre énoles et éthers d'énoles correspondants, seraient dûes à un contrôle des vitesses d'halogénéation des énoles par la diffusion. Comme l'halogénéation des énoles E a été effectuée en milieu non aqueux, sans l'exclure, nous ne pouvons déduire de nos résultats stéréochimiques que la réaction est contrôlée par la diffusion.

On peut penser que les différences de stéréochimie d'halogénéation des énoles E et des éthers d'énoles F reflètent des mécanismes d'halogénéation différents.

Le groupement hydroxyle des énoles permet en effet d'envisager le mécanisme concerté cyclique d'halogénéation suggéré initialement par Newman^{12,24} et qui est impossible dans le cas des éthers d'énoles:



*Les complexes de transfert de charge oléfine-X₂, mis en évidence expérimentalement,²⁵ ont été invoqués dans la littérature comme intermédiaires réactionnels lors de l'halogénéation des oléfines.^{26,27}

La polarisation de la liaison X-X dans le complexe de transfert de charge énole-halogène J (*) en-

trainerait l'établissement d'une liaison hydrogène, ce qui doit favoriser le transfert électronique cyclique L. En outre, on considère²⁸ que dans les réactions comportant un transfert de proton, un mécanisme concerté est avantagé par rapport au mécanisme non concerté. L'avantage est plus important encore lorsque le mécanisme concerté est cyclique.*

Lors de la bromation de l'énol du bromure d'acétyle, Cicero et Mathews¹² ont observé une entropie d'activation fortement négative: $\Delta S^\ddagger = -29.4$ ue. Cette valeur est compatible avec un mécanisme cyclique d'halogénéation de l'énol considéré et constituerait donc un argument en faveur du mécanisme cyclique d'halogénéation des énols en général.

Les caractéristiques de cet état de transition cyclique rendent d'ailleurs assez bien compte de nos résultats expérimentaux.

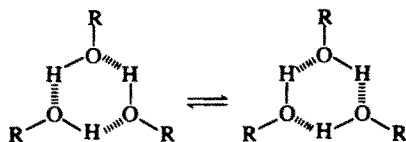
En effet, le faible développement de charge qu'il implique expliquerait sa faible sensibilité à la nature de l'agent d'halogénéation et du substituant R.

Ce faible développement de charge entraînerait également une faible solvation de l'état de transition, d'où l'absence d'effet de milieu sur le déroulement stérique de la réaction.

L'absence de stéréosélectivité observée (rapport attaque axiale/attaque équatoriale voisin de 1) pourrait être le fait du hasard. La résultante des interactions, stériques et de torsion,³⁰ propres à cet état de transition cyclique, dans le système énolique E, conduirait à des proportions équivalentes d'attaques axiale et équatoriale.

En conclusion, l'aspect principal de nos résultats stéréochimiques d'halogénéation des énols E est l'absence de sensibilité à la nature du substituant R, à celle de l'halogène et à celle de la nature du milieu. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un mécanisme cyclique d'halogénéation des énols E, rendu possible par la présence de la fonction hydroxyle.

*La vitesse d'échange isotopique rapide H-D dans les composés hydroxylés est la même en phase gazeuse et en phase liquide. Ceci serait dû, selon les auteurs,²⁹ à ce que l'échange se produit dans un complexe cyclique à trois (ou plusieurs) molécules et non à une ionisation suivie d'une recombinaison des ions:



Dans le même sens, les liaisons hydrogène permettant la formation de cycle comme dans les composés chélatés, les dimères d'acides gras ou les polymères des alcools en phase liquide, sont plus fortes que les liaisons hydrogène ordinaires.²⁹

Ce travail se poursuit par l'étude de la stéréochimie d'halogénéation de diverses doubles liaisons (énols, éthers d'énol, énoles métalliques, oléfines) en séries cyclique et acyclique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été effectués sur un appareil Varian type A 60, le TMS servant de référence interne. Les chromatographies en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide d'un appareil Girdel sur des colonnes chargées de Chromosorb 60-80. Tous les solvants utilisés ont été desséchés par les méthodes usuelles. Analyses centésimales exactes à $\pm 0.2\%$ sur tous les éléments ont été obtenus.

Les modes opératoires d'halogénéation par les différents réactifs utilisés sont décrits dans la littérature.^{16,19-21}

En RMN nous n'avons jamais décelé de signaux autres que ceux des produits attendus. En outre, en CPG, par la détermination du facteur de réponse de C+D (série phényle) par rapport à un étalon interne nous avons vérifié que les mélanges réactionnels étaient bien analysés à 100%.

Nous avons également vérifié l'absence d'isomérisation, dans le milieu réactionnel, des produits halogénés: des prélèvements montrent que la composition du mélange C+D reste constante tout au long de la réaction (dans le cas où $R = CH_3$, nous n'observons pas d'isomérisation du brome fixé sur le carbone 1 du cycle); la cétone 11 (moins stable que 15) mise en contact avec HBr gazeux en quantité équimoléculaire (0.04 M) dans CCl_4 ou AcOH 99% pendant 48 h est récupérée intégralement.

La précision des mesures de composition des mélanges de cétones α -halogénées C+D, analysés par CPG, est $\pm 2\%$ pour la bromation (SE 30 5%) et $\pm 1\%$ pour la chloration (DEGS 4%). Dans le cas des aldéhydes α -halogénés, la précision des mesures, effectuées en RMN, est $\pm 5\%$.

Préparation de l'éther d'énol 23

Préparé selon¹⁸ et purifié par chromatographie sur colonne Florisil (pentane) ou par distillation (E_{30} : 104-105°).

Rendement 70%. IR (CCL): $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{OCH}_3) = 1690 \text{ cm}^{-1}$; RMN (CCL): δ : 3.47 (s, 3H, CH_3O); 0.85 (s, 9H, t-butyl 4); 5.58 (s large, 1 H, H vinyl); Analyse $C_{12}H_{22}O$.

Préparation des aldéhydes 1, 5, 9, 13, 17 et 19

5.4 g (30 mmoles) d'éther d'énol 23 dans 70 ml de dioxane et 30 ml d'une solution 10% de HCl sont agités pendant 4 h. Après traitement habituel on obtient un mélange 50-50 des aldéhydes 1 et 5 (Rendement = 90%). Par chromatographie sur colonne de Florisil des mélanges enrichis en l'un ou l'autre isomère ont été obtenus; IR et RMN identiques à¹⁷.

Les aldéhydes α -halogénés, produits liquides, n'ont pas été isolés mais identifiés chimiquement^{14b} et par RMN (CCL): 9 et 17: δ : 0.88 (s, 9H, t-butyle 4), 9.43 (s, 1H, H ald.); 13 et 19: 0.92 (s, 9H, t-butyle 4), 9.20 (s, 1H, H ald.); L'aldéhyde 24 a été identifié par RMN (C_6D_6): δ : 0.68 (s, 9H, t-butyle 4), 6.07 (s, 1H, H vinyl).

Préparation des cétones 2, 6, 10, 14, 21 et 22

La bromation de 2 ou 6¹⁶ conduit au mélange 50-50 de 10 + 14 lorsque le solvant est CCl_4 et à 21 ou 22 lorsque le solvant est MeOH ($r = 90\%$); CPG SE 30 5% (130°C); RMN (CCL): δ : 10 0.82 (s, 9H, t-butyle 4), 2.32 (s, 3H,

CH₃CO); 14 0-92 (s, 9H, tBu 4) 2-37 (s, 3H, CH₃CO); 21, 0-82 (s, 9H, tBu4), 3-80 (s, 2 H⁻, CH₂, Br); 22 0-86 (s, 9H, t-butyle 4), 3-83 (s, 2H, -CH₂-Br).

Préparation des cétones 18 et 20

La chloration de 3+7 par SO₂Cl₂²² conduit avec un rendement de 87% au mélange 50-50 de 18+20. Par chromatographie sur colonne Florisil (mélange pentane ether 99-9-0-1 % comme éluant) on isole successivement 18 (pF: 88-92°C) et 20 (pF: 78-82°); RMN (CCL₄): δ: 18 0-80 (s, 9H, t-butyle 4), 7-2 à 8-2 (m, 5H, phényle); 20 0-93 (s, 9H t-butyle 4), 7-2 à 8-3 (m, 5H, phényle).

Remerciements—Nous tenons à remercier très vivement Mlle B. Tchoubar et Mlle A. Marquet pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec elles.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹⁴A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 85, 30 (1904); ^bP. D. Bartlett et C. H. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2580 (1935); ^cO. Reitz, *Z. Physik. Chim.* 179, 119 (1937); ^dS. K. Hsü, C. K. Ingold et A. S. Rosenberg, *J. Chem. Soc.* 78 (1938); ^eR. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Methuen, London (1959); ^fE. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt and Winston, New York, p. 374 (1962)
- ²²R. P. Bell et G. C. Davis, *J. Chem. Soc.* 902 (1964); ^bR. P. Bell et K. Yates, *Ibid.* 1927 (1962)
- ²³J. E. Dubois et J. Touillec, *Tetrahedron Letters* 3373, 3377 (1971); ^bJ. Touillec, *Thèse*, Paris (1973)
- ²⁴P. D. B. de la Mare et R. Bolton, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Elsevier, London (1966); ^bR. C. Fahey, in *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel et N. J. Allinger, Ed., Interscience Publ., vol. 3, p. 238 (1968)
- ²⁵R. Villoti, H. J. Ringold et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5693 (1960); ^bE. J. Corey et R. A. Sneen, *Ibid.* 78, 6269 (1956); ^cC. Djerassi et T. Nakano, *Chem. and Ind.* 1385 (1960); ^dD. R. James et C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.* 1065 (1956); ^eC. W. Shoppee et S. C. Sharma, *J. Chem. Soc. C*, 245 (1968); ^fH. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, Deuxième Edition, Benjamin Inc., Menlo Park, California p. 459 (1972)
- ²⁶R. Bucourt, *Bull. Soc. Chim. France*, 2080 (1964); ^bJ. Valls et E. Toromanoff, *Ibid.*, 758 (1964); ^cC. Djerassi, N. Finch et R. C. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5488, (1960); ^dR. Mauli, J. Ringold et C. Djerassi, *Ibid.*, 82, 5494 (1960)
- ²⁷H. E. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6554 (1957); 20, 549 (1955)
- ²⁸S. K. Malhotra et F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5493 (1965); ^bF. Johnson, *Chem. Rev.* 68, 375 (1968)
- ²⁹G. Stork et J. J. Borowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4309 (1960); ^bH. O. House et W. F. Gilmore, *Ibid.*, 83, 3980 (1961)
- ¹⁰E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Agyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience Publishers, p. 482 (1966)
- ¹¹K. Yates et W. V. Wright, *Canad. J. Chem.* 41, 2882 (1963)
- ¹²C. Cicero et D. Mathews, *J. Phys. Chem.* 68, 469 (1964)
- ¹³M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4993 (1951)
- ¹⁴D. Baudry, J. P. Begue, M. Bettahar, M. Charpentier, C. Pardo et J. Sansoulet, *Bull. Soc. Chim. France* 1413 (1971); ^bD. Baudry, J. P. Begue et M. Charpentier, *Ibid.* 1416 (1971)
- ¹⁵A. Heymes, M. Dvolaitzky et J. Jacques, *Ann. Chim.*, 3, 543 (1968)
- ¹⁶M. Gaudry et A. Marquet, *Tetrahedron* 26, 5611 (1970); ^bM. Gaudry et A. Marquet, *Bull. Soc. Chim. France*, 4169 (1969)
- ¹⁷G. W. Buchanan, J. B. Stothers et Siu-Tzyy, *Canad. J. Chem.* 45, 2955 (1967)
- ¹⁸G. Wittig, W. Böll et K. H. Krück, *Chem. Ber.* 95, 2520 (1962)
- ¹⁹A. Marquet, J. Jacques et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. France* 511 (1965)
- ²⁰Y. Kojima, K. Usui et S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45, 3127 (1972)
- ²¹D. P. Wyman et D. R. Kaufman, *J. Org. Chem.* 29, 1956 (1964)
- ²²P. D. Bartlett et D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 466 (1936)
- ²³M. Bettahar, M. Charpentier et C. Forestier, *C. R. Acad. Sci., Paris* 274 (C), 723 (1972); M. Bettahar et M. Charpentier-Morize, résultats non publiés
- ²⁴E. Toromanoff, *Bull. Soc. Chim. France* 799 (1961)
- ²⁵E. A. Braude et F. C. Nachod, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press New York, p. 179 (1955); ^bS. Freed et K. M. Sancier, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1273 (1952); ^cV. A. Lishnevskii et L. B. Sergeev, *Kinetica i Kataliz*, 5, 407 (1964); ^dV. A. Lishnevskii, *Ibid.* 6, 406 (1965); ^eR. E. Buckles et J. P. Yuk, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 5048 (1953); ^fJ. E. Dubois et F. Garnier, *Tetrahedron Letters* 3961 (1965); 3047 (1965); *J. Chem. Phys.* 63, 351 (1966)
- ²⁶M. J. Dewar et A. P. Marchand, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 16, 321 (1965); ^bF. Garnier et J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim. France* 3797 (1968); ^cC. G. Gebelein et G. D. Frederick, *J. Org. Chem.* 37, 2211 (1972)
- ²⁷A. Dargelos, D. Liotard et M. Chaillet, *Tetrahedron* 28, 5595 (1972); ^bR. D. Bach et H. F. Henneke, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5589 (1970)
- ²⁸L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 2nd Ed., p. 330 (1970); ^bW. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology* McGraw-Hill, p. 163, 199, 201 (1969)
- ²⁹S. Diner, *Bull. Soc. Chim. France* 1021 (1959)
- ³⁰M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Letters* 2205 (1968); ^bJ. M. Cense, *Ibid.* 2153 (1972); ^cA. Calvet et J. Levisalles, *Ibid.* 2157 (1972)