

REARRANGEMENT THERMIQUE DES α -CETO, α -CYANO EPOXYDES EN DIOXOLES

ETUDE DU MECANISME DE LA REACTION

B. MOISAN, A. ROBERT et A. FOUCAUD*

Groupe de Chimie Structurale, ERA No. 389, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes-Cédex, France

(Received in France 17 December 1973; Received in the UK for publication 29 January 1974)

Résumé—La thermolyse des α -cyano α -cétos époxydes en dioxoles constitue un nouveau réarrangement des α -cétos époxydes. La plus ou moins grande réactivité des époxydes étudiés est liée à la nature des substituants de l'époxyde et à la polarité du milieu réactionnel. Lorsque la réaction est réalisée en présence du benzaldéhyde, on isole, à côté du dioxole, le produit de cycloaddition dipolaire 1,3. Ces résultats permettent de retenir un mécanisme de réaction faisant intervenir un ylure de carbonyle intermédiaire.

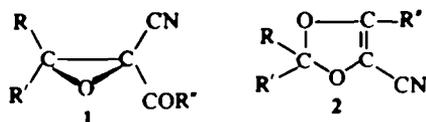
Abstract—The thermolysis of α -cyano α -keto epoxides to give dioxoles is a new rearrangement. The reactivity of the epoxides is dependent upon the nature of the substituents on the epoxide ring, and solvent polarity. When the reaction is carried in the presence of benzaldehyde, a 1,3 cycloadduct is obtained. These results are in good agreement with a carbonyl ylide intermediate.

On connaît de nombreux exemples de réarrangement thermique de composés cycliques à trois chaînons conduisant à des cycles moins tendus.¹ Dans le cas des vinylaziridines, on observe la formation de Δ_2 ou de Δ_3 -pyrrolines qui résultent de la rupture initiale d'une liaison carbone azote.^{2,4} Padwa et Eisenhardt ont montré que des benzoyl-2 phényl-3 aziridines sont thermolysées en diphenyl-2,5 oxazoles.⁵ Le mécanisme proposé fait intervenir un ylure d'azométhine intermédiaire. Des réarrangements du même type ont récemment, été décrits.^{6,7} L'ouverture thermique ou photochimique des époxydes peut théoriquement donner lieu au même type d'isomérisation, puisque les ylures de carbonyle sont isoélectroniques des ylures d'azométhine. Cependant, les réactions mettant en jeu des ylures de carbonyle sont bien plus rares que celles qui font intervenir des ylures d'azométhine. Récemment, Chuche a montré que les vinyl époxydes se réarrangent par voie thermique en dihydrofurannes par l'intermédiaire d'ylures de carbonyle.^{8,9}

Nous avons montré que des époxydes, substitués en α par deux groupes attracteurs d'électrons, peuvent conduire à des ylures de carbonyle, qui ont été piégés par divers dipolarophiles.¹⁰⁻¹⁴ Il était, par suite, intéressant d'examiner le comportement thermique des α -cyano, α -cétos époxydes 1 puisque de tels époxydes doivent conduire de façon relativement aisée à des ylures de carbonyle stabilisés, pouvant se cycliser en dioxoles 2.

Nous avons montré, dans une note préliminaire,¹⁵ que la thermolyse des composés 1 conduit aux dioxoles 2 et nous nous proposons, dans le présent

mémoire, de préciser le mécanisme de cette réaction qui représente un nouveau type de réarrangement des α -cétos époxydes.



R, R', R' = H, aryle, ou alcoyle.

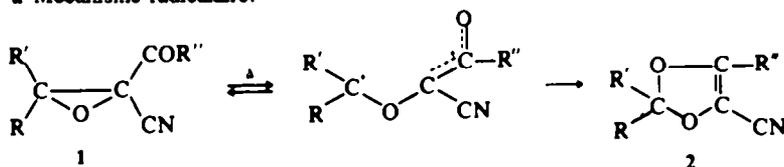
Lorsque l'on chauffe à la température d'ébullition une solution, dans le toluène anhydre, des époxydes 1 sous atmosphère d'azote, on obtient les dioxoles 2 (Tableau 4). Ces dioxoles sont stables dans les conditions de la thermolyse. Les spectres IR des composés 2 présentent, outre une bande attribuée à un nitrile conjugué intense vers 2215 cm^{-1} et une bande $\text{C}=\text{C}$ vers 1640 cm^{-1} , des bandes d'absorption de moyenne intensité, situées vers $1018\text{--}1093$ et 1308 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à un acétal cyclique.¹⁶ Lorsque, dans les dioxoles 2, on remplace un groupement aryle en position 5 par un groupement alcoyle, on observe, en UV une diminution de la conjugaison et parallèlement, en IR, les bandes nitriles ou $\text{C}=\text{C}$ apparaissent à des fréquences plus élevées. Nous avons tenté de réduire la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du dioxole 2, $\text{R} = \text{pClC}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, mais ni la réduction par l'amalgame d'aluminium, ni la réduction catalytique par l'hydrogène en présence de palladium sur charbon activé, n'ont permis d'obtenir le dioxolane-1,3 correspondant. Le dioxole

de départ est récupéré même après des temps de réaction relativement longs. Ces résultats peuvent être rapprochés de l'échec de l'hydrogénation catalytique (en présence de Pd) du trichlorométhyl-2 diphenyl-4,5 dioxole.¹⁷

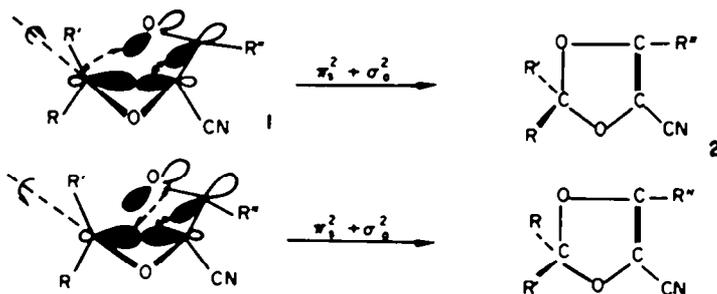
Le réarrangement des époxy-cétones en dioxoles pourrait s'interpréter, comme la conversion thermique des vinylépoxydes en dihydrofurannes,⁹ selon trois mécanismes différents: une réaction biradicalaire, une réaction sigmatropique-1,3 ou une réaction par ylure de carbonyle (Schéma 1). Afin de choisir entre les trois mécanismes a, b, c, du Schéma 1 nous nous sommes proposés, d'une part d'étudier les facteurs qui modifient la réactivité des époxydes 1 et d'autre part, de piéger l'intermédiaire: soit le biradical, soit l'ylure de carbonyle.

sous atmosphère d'azote à 111°. Les dioxoles sont stables dans ces conditions et il ne se forme pas de produit secondaire. Le produit brut obtenu après distillation du solvant sous pression réduite, est analysé par RMN, ce qui permet de mesurer le pourcentage de dioxole formé relativement à l'époxyde restant. On constate (Tableau 1) une augmentation considérable de la réactivité lorsque l'on remplace le toluène par un solvant plus polaire comme le nitrobenzène ou le carbonate d'éthylène glycol, on n'attend pas un effet important de la polarité du solvant si l'intermédiaire réactionnel est un biradical, ou si la réaction est concertée selon un processus sigmatropique-1,3. Par contre, si l'ylure de carbonyle 3 est un intermédiaire, on comprend qu'un solvant polaire favorise la formation du dioxole 2. En effet, l'état de transition correspon-

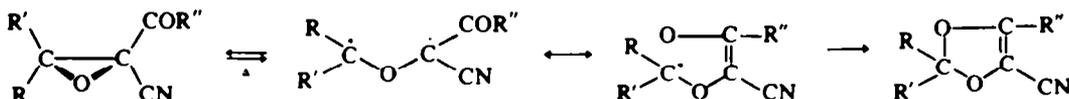
a Mécanisme radicalaire:



b Mécanisme sigmatropique 1-3:



c Mécanisme par ylure de carbonyle:



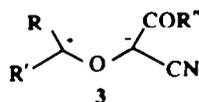
SCHEMA 1.

Influence de la polarité du milieu:

Nous avons examiné la thermolyse des époxydes 1, R' = p-CH₃C₆H₄, dans trois solvants de constante diélectrique et de moment dipolaire différents, le toluène, le nitrobenzène et le carbonate d'éthylène glycol;¹⁸ dans tous les cas, la réaction est conduite

à la formation de l'ylure de carbonyle 3, substitué en α par deux groupes attracteurs d'électrons, est nécessairement plus polaire que l'époxyde 1. Un solvant polaire favorisera donc la formation de l'ylure 3 et par suite, facilitera la formation du dioxole puisque la cyclisation de l'ylure en dioxole doit être plus rapide que l'ouverture de l'époxyde 1.*

*Il est légitime d'admettre que la formation de l'ylure de carbonyle est une étape lente du schéma réactionnel 1c, puisque nous avons montré que la présence de substituants susceptibles de stabiliser un ylure de carbonyle intermédiaire favorise les cycloadditions dipolaires-1,3 des gem-dicyano époxydes.^{13, 14, 19}



Influence de la nature des substituants de l'époxyde

L'influence de la nature des substituants aryle ou alcoyle fixés sur le carbone β des époxydes 1 a été étudiée en dosant par RMN le mélange réactionnel brut résultant de la thermolyse de divers époxydes 1. Ces thermolyses sont toutes réalisées dans les mêmes conditions de temps, de température et de concentration. Les résultats obtenus dans le cas des α -cyano α -p.toluoyl époxydes 1 sont rassemblés dans le Tableau 2.

intégralement récupéré après 55 h à 130° dans le nitrobenzène). En effet, l'époxyde 4 ne possède plus qu'un seul groupe attracteur d'électrons sur le carbone α , l'ylure de carbonyle correspondant est bien moins stabilisé que les ylures 3, ce qui rend difficile sa formation et l'époxyde 4 ne se réarrange pas en dioxole (dans les conditions indiquées).

On peut toutefois, remarquer que les substituants de nature à stabiliser un ylure de carbonyle peuvent aussi stabiliser un biradical et les arguments que

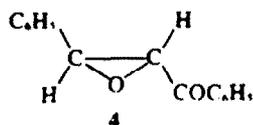
Tableau 1. Influence du solvant sur la vitesse de formation du dioxole

Epoxydes 1 R" = p-CH ₃ C ₆ H ₄ , R		R'	Solvants*	Durée de la thermolyse à 111° (h)	% époxyde restant	% dioxole formé
p-ClC ₆ H ₄	H		1	3	84	16
			2	3	43	57
			3	3	37	63
C ₆ H ₅	H		1	3	83	17
			2	3	51	49
			3	3	45	55
C ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃		1	50	100	0
			2	50	88	12
			3	50	83	17

*Solvants^a 1: toluène $\epsilon = 2.38$, $\mu_D = 0.31$; 2: nitrobenzène $\epsilon = 34.84$, $\mu_D = 4.03$; 3: carbonate d'éthylène glycol $\epsilon = 89.6$, $\mu_D = 4.87$.

On constate que la présence de deux groupes phényle sur le carbone β des époxydes 1 accélère très nettement la réaction puisque, dans ce cas, 45 min suffisent pour une réaction totale. Lorsque R = R' = C₆H₄CH₃, R" = p-CH₃C₆H₄ aucune réaction n'est décelée après 50 h d'ébullition dans le toluène. Des résultats tout à fait analogues sont observés dans le cas des autres α -cyano α -cété époxydes. On constate également par RMN que l'époxyde 1, R = R' = C₆H₄CH₃, R" = C₆H₅, n'a pas réagi après 50h d'ébullition dans le toluène, tandis que l'époxyde 1, R = R' = R" = C₆H₅, conduit à 100% de dioxole après 45 min de réaction, dans les mêmes conditions (ce dernier résultat est établi en examinant le spectre IR du mélange réactionnel brut qui ne présente plus les bandes carbonyle attribuées à l'époxyde 1 de départ, tandis qu'une bande nitrile intense correspondant au dioxole 2 est apparue).

L'ensemble de ces résultats s'interprète bien, en admettant, là encore, la formation transitoire d'un ylure de carbonyle. En effet, dans la mesure où la formation de l'ylure de carbonyle constitue une étape lente de la réaction, on conçoit que les substituants capables de stabiliser une charge positive sur le carbone β de l'époxyde, sont de nature à favoriser la formation du dioxole (Schéma 1c). On peut rendre compte de la même façon de la stabilité thermique de l'époxyde 4 (cet époxyde est



nous venons de discuter ici ne permettent pas d'exclure un mécanisme radicalaire (Schéma 1a). Par contre, le mécanisme sigmatropique-1,3 (Schéma 1b) ne permet pas d'interpréter la différence de réactivité observée dans le cas des époxydes tétrasubstitués 1, R = R' = C₆H₅, R" = p-CH₃C₆H₄ et trisubstitués 1, R = C₆H₅, R' = H, R" = p-CH₃C₆H₄ (Tableau 2). En effet, si on envisage un mécanisme sigmatropique-1,3 deux processus sont permis par les règles de conservation de symétrie des orbitales: le processus $\pi^1s + \sigma^1a$ ou $\pi^1a + \sigma^1s$.²⁰ Ces deux processus sont représentés dans le Schéma 1b pour les époxydes 1 trisubstitués ou tétrasubstitués. On constate que, dans le cas de l'époxyde 1 R = R' = C₆H₅, quel que soit le processus envisagé $\pi^1a + \sigma^1s$ ou $\sigma^1s + \pi^1a$, l'un des groupements phényle doit nécessairement passer vers l'intérieur du cycle, ce qui doit conduire à de très fortes contraintes stériques au niveau de l'état de transition et défavoriser la formation du dioxole. De telles contraintes stériques, n'apparaissent pas avec les époxydes trisubstitués 1, R = C₆H₅, ou R = p-ClC₆H₄, R' = H pour lesquels il existe toujours

Tableau 2. Influence des substituants du carbone β sur la vitesse de formation des dioxoles*

Epoxydes 1 $R'' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Durée de réaction	% époxyde restant	% dioxole formé
C_6H_5 , C_6H_5	45 min	0	100
C_6H_5 , H	16 h	8	92
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, H	16 h	14	86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	50 h	100	0

* Ebullition dans le toluène sous atmosphère d'azote.

un processus sigmatropique favorable entraînant une rotation du groupe aryle vers l'extérieur du cycle (processus $\pi^2s + \sigma^2a$ du Schéma 1b). On s'attendrait donc, sur la base de ces arguments, à une formation plus facile des dioxoles 2, $R = \text{Ar}$, $R' = \text{H}$, que des dioxoles 2, $R = \text{Ar}$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, ce qui est contraire aux résultats du Tableau 2 et conduit, par suite, à rejeter un mécanisme sigmatropique-1,3.

Thermolyse de l'époxyde 1, $R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$, en présence de diméthoxy-4,4' thiobenzophénone 5

Il a été récemment montré que la diméthoxy-4,4' thiobenzophénone est un réactif de choix pour piéger les biradicaux.¹² Son emploi a permis de mettre en évidence la formation d'un biradical au cours de la transposition thermique des diphenyl épisulphoxydes.²² La thermolyse de l'époxyde 1, $R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$, en présence de quantité stoechiométrique de thiocétone 5 à l'ébullition du toluène, et sous atmosphère d'azote, conduit uniquement au dioxole 2, $R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$,

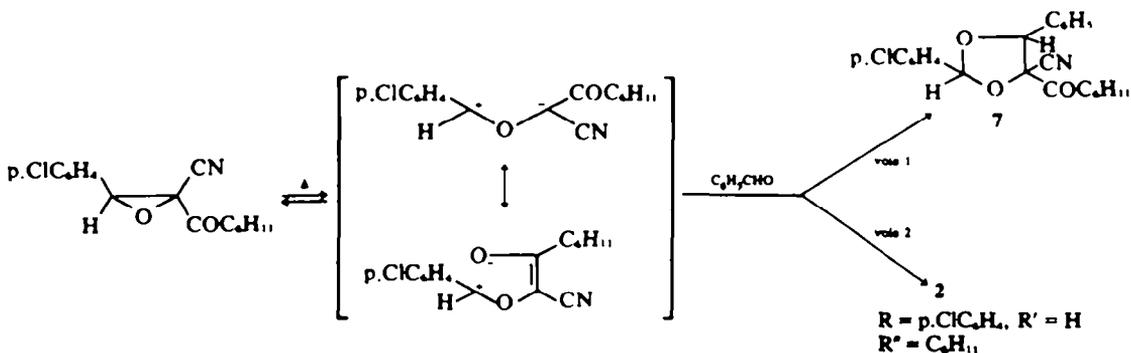
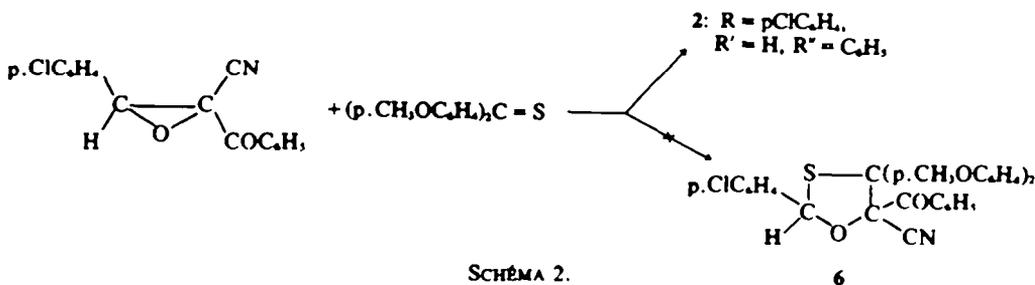
$R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$. Dans la limite de la précision de l'analyse par RMN, l'oxathiolanne-1,3 6 n'a pas pu être mis en évidence (Schéma 2).

Toutefois, ce résultat ne permet pas d'exclure définitivement un mécanisme radicalaire (Schéma 1a) puisque la cyclisation intramoléculaire en dioxole 2 peut être beaucoup plus rapide que la réaction intermoléculaire qui conduirait à l'oxathiolanne 6.

Thermolyse de l'époxyde 1 $R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$, en présence de benzaldéhyde

Les différents résultats que nous venons de discuter montrent que parmi les trois mécanismes du Schéma 1, le mécanisme par ylure de carbonyle est le plus probable. Piéger le dipôle-1,3 intermédiaire par un dipolarophile constituerait un argument important en faveur du mécanisme 1c. Or, il a été montré au laboratoire que le benzaldéhyde est un bon dipolarophile vis à vis des ylures de carbonyle, formés à partir des gem-dicyano époxydes.^{11,13} Ce dipolarophile présente, en outre, l'avantage d'être un liquide à la température de la réaction. Il pourra servir à la fois de solvant et de réactif, ce qui favorisera la réaction intermoléculaire (Schéma 3, voie 1) relativement à la formation intramoléculaire du dioxole (voie 2).

La thermolyse de l'époxyde 1 $R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$, à 140°, sous atmosphère d'azote, dans un large excès de benzaldéhyde, conduit après 20 h de réaction à un mélange contenant 85% de dioxole 2 et 15% de dioxolanne 7. Une chromatographie en couche épaisse sur silice, permet d'isoler le dioxolanne 7 pur, qui est caractérisé par ses spectres IR et RMN.



CONCLUSION

Le réarrangement thermique des α -cyano α -céto époxydes en dioxoles est une réaction quantitative qui est facilitée lorsque les époxydes de départ possèdent des substituants capables de stabiliser une charge positive sur le carbone β ; la présence de deux groupes attracteurs d'électrons stabilisant une charge négative sur le carbone α semble nécessaire pour que la transposition soit observée, dans les conditions de thermolyse indiquées. Par ailleurs cette réaction est plus rapide lorsqu'elle est conduite en milieu polaire. Ces résultats sont en bon accord avec la formation primaire d'un ylure de

sur la chalcone, selon un mode opératoire décrit dans la littérature.²⁴

Dioxoles 2

L'époxyde 1 (2.5×10^{-1} mole) en solution dans 30 cm³ de toluène anhydre est placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Le système est purgé d'air en le plaçant successivement et à plusieurs reprises, sous pression réduite puis sous une pression d'azote égale à une atmosphère. Une douce ébullition est maintenue durant un temps variable suivant la nature de l'époxyde 1 (Tableau 3). Après distillation du solvant sous pression réduite, le dioxole 2 est obtenu de façon quantitative; il est recristallisé dans l'éthanol (Tableau 4).

Tableau 3. Synthèse des dioxoles 2

R	Dioxoles 2		Temps de réaction h	°C	C%		Analyses H%		N%	
	R'	R''			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	48	77	77-10	77-21	4-42	4-60	5-62	5-67
C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	48	74	77-57	77-42	4-94	5-15	5-32	4-87
p-ClC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₁₁	48	69	66-32	66-21	5-53	5-24	4-84	5-01
p-ClC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	48	79	67-84	67-63	3-53	3-73	4-94	4-97
p-ClC ₆ H ₄	H	m-CH ₃ C ₆ H ₄	48	76	68-60	68-55	4-03	4-10	4-70	4-50
p-ClC ₆ H ₄	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	48	100	68-60	68-61	4-03	4-16	4-70	4-50
p-ClC ₆ H ₄	H	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	72	84	65-07	65-06	3-83	3-87	4-46	4-48
p-ClC ₆ H ₄	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	48	126	65-07	65-03	3-83	3-92	4-46	4-28
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3	118	81-23	81-30	4-61	4-72	4-30	4-30
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	3	127	81-41	81-03	5-02	4-91	4-13	3-98
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	3	69	81-41	81-45	5-02	5-04	4-13	3-98
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	170*	120	81-58	81-68	5-38	5-30	3-96	3-79
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	p-CH ₃ C ₆ H ₄	170*	92	81-74	81-58	5-72	5-54	3-80	3-79

* Solvant nitrobenzène, t°: 130°C.

carbonyle. La réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 avec l'aldéhyde benzoïque, a permis de piéger ce dipôle-1,3 intermédiaire, ce qui nous conduit à proposer le mécanisme du Schéma 1c pour ce nouveau type de réarrangement d' α -céto époxydes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz avec un spectrographe Jeolco MH 100. Les résultats sont donnés en 10⁻⁴ (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (référence interne), les composés étant en solution dans CDCl₃. Les spectres IR sont enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 225, les composés étant en solution (CCL). Les résultats sont donnés en cm⁻¹ avec les conventions suivantes: F: bande forte; m: moyenne. Les spectres UV sont enregistrés avec un spectrophotomètre Unicam SP700. Les points de fusion sont pris à l'aide d'un banc Koffler ou d'une platine chauffante équipée d'un microscope.

 α -Céto, α -cyano époxydes 1

Nous avons décrit par ailleurs, la synthèse et la stéréochimie des époxydes 1, obtenus en faisant réagir un dérivé organomagnésien sur les gem-dicyano époxydes.²¹

 α -Benzoyl, β -phényl époxyde 4

Cet époxyde est préparé par action de l'eau oxygénée

Thermolyse en présence de (r-CH₃OC₆H₄)₂C=S

2.5×10^{-1} mole d'époxyde 1, R = p-ClC₆H₄, R' = H, R'' = C₆H₅, et thiocétone (0.25×10^{-2} M), en solution dans 30 cm³ de toluène sont portés à l'ébullition durant 16 h, sous azote. L'analyse par RMN du produit réactionnel brut obtenu après évaporation du solvant, montre qu'il est constitué uniquement du dioxole 2 R = p-ClC₆H₄, R' = H, R'' = C₆H₅, (98%) et d'époxyde 1 de départ (2%).

Thermolyse en présence de C₆H₅CHO

2 g d'époxyde 1 R = p-ClC₆H₄, R' = H, R'' = C₆H₁₁ et 20 g de benzaldéhyde sont portés à 138°C, sous azote durant 20 h, puis le benzaldéhyde est distillé sous pression réduite. Le résidu (2 g) est composé de 85% de dioxole 2 et de 15% de dioxolanne 7. L'addition d'un mélange éther-éther de pétrole permet de séparer 1 g de dioxole. Une chromatographie en couche épaisse sur silice, est réalisée sur le filtrat dans les conditions suivantes: silice G selon Stahl, éluant 80% éther de pétrole 20% éther. Le dioxolanne présente un coefficient de migration plus élevé que le dioxole et on sépare ainsi 0.1 g de dioxolanne 7: F = 114°C (EtOH). IR (CCL) $\nu_{\text{C=O}}$ 2237 (f), $\nu_{\text{C-O}}$ 1726 (F); RMN: δ H = 5.68(s), δ H₂ = 6.64 (s), C₆H₁₁, 0.8 à 1.8 (large) (Calc C, 69-78; H 5-56; N, 3-54; Tr. C, 69-76; H, 5-43; N, 3-40). L'absence de couplage entre les protons fixés sur l'hétérocycle montre que la cycloaddition dipolaire-1,3 s'effectue selon un seul sens d'addition du benzaldéhyde sur le dipôle. Un tel résultat a déjà été observé dans le cas

Tableau 4. Spectres IR, RMN et UV des dioxoles 2

R	Dioxoles 2		IR (CCL ₄)		RMN (δ) ^a		UV (EtOH)	
	R'	R''	$\nu_{\text{C}=\text{N}}(\text{F})$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{m})$	R'	R''	λ (nm)	ϵ
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	2216	1640	6.82s	—	315	6400
C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	2216	1638	6.85s	2.38s	315	9280
p-ClC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₁₁	2221	1664	6.68	1 à 2 large	238	12100
p-ClC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	2215	1642	6.84s	—	313	7160
p-ClC ₆ H ₄	H	o-CH ₃ -C ₆ H ₄	2218	1644	6.87s	2.40s	—	—
p-ClC ₆ H ₄	H	m-CH ₃ -C ₆ H ₄	2215	1635	6.81s	2.34s	314	7250
p-ClC ₆ H ₄	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	2216	1639	6.82s	2.39s	316	9380
p-ClC ₆ H ₄	H	o-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2218	1632	6.77	3.90s	329	11600
p-ClC ₆ H ₄	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2213	1639	6.80	3.82s	320	16300
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2216	1643	—	—	315	5960
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	2215	1642	—	2.33s	315	7970
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	2221	1673	—	3.69s	263.5	8150
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	2216	1638	3.12s ^b	—	257.5	8200
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	p-CH ₃ C ₆ H ₄	2216	1643	3.10s ^b	2.28s	320.5	9200
							320.5	5300

^a Les signaux correspondants aux protons aromatiques se situent vers 7 ppm et ne sont pas reportés dans ce Tableau.

^b Les protons des méthylènes de R et de R' sont équivalents.

de l'addition d'aldéhyde aux ylures de carbonyle dérivés des gem-dicyano époxydes.^{11,12}

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Breslow, *Molecular Rearrangements* (Ed P. de Mayo), Part 1, Interscience, New York (1964)
- ²H. W. Heine, *Angew. Chem. Int. Edit.* 1, 528 (1962)
- ³P. Scheiner, *J. Org. Chem.* 32, 2628 (1967)
- ⁴R. S. Atkinson et C. W. Rees, *Chem. Comm.* 1232 (1967)
- ⁵A. Padwa et W. Eisenhardt, *Ibid.* 380 (1968)
- ⁶F. Texier et R. Carrie, *C. R. Acad. Sci., Paris* 271C, 958 (1970)
- ⁷A. Foucaud et M. Baudru, *Ibid.* 271C, 1613 (1970)
- ⁸J. C. Paladini et J. Chucho, *Tetrahedron Letters* 4383 (1971)
- ⁹J. C. Pommelet, N. Manisse et J. Chucho, *Tetrahedron* 28, 3929 (1972)
- ¹⁰A. Robert, J. J. Pommeret et A. Foucaud, *C. R. Acad. Sci., Paris* 270C, 1739 (1970)
- ¹¹A. Robert, J. J. Pommeret et A. Foucaud, *Tetrahedron Letters* 231 (1971)
- ¹²J. J. Pommeret et A. Robert, *C. R. Acad. Sci., Paris* 272C, 333 (1971)
- ¹³A. Robert, J. J. Pommeret et A. Foucaud, *Tetrahedron* 28, 2085 (1972)
- ¹⁴A. Robert, J. J. Pommeret, E. Marchand et A. Foucaud, *Ibid.* 29, 463 (1973)
- ¹⁵A. Robert et B. Moisan, *Chem. Comm.* 337 (1972)
- ¹⁶J. Gelas, S. Michaud et R. Rambaud, *Tetrahedron Letters* 1533 (1970)
- ¹⁷H. J. Dietrich et J. V. Karabinos, *J. Org. Chem.* 31, 1127 (1966)
- ¹⁸J. A. Riddick et W. B. Bunger, *Organic Solvents; Techniques of Chemistry* Vol. II, 3^{ème} édit., Wiley, New York (1970)
- ¹⁹J. J. Pommeret et A. Robert, *Tetrahedron* 27, 2977 (1971)
- ²⁰N. Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris (1970)
- ²¹G. Tsuchihashi, M. Yamochi et A. Ohno, *Bull. Soc. Chim. Jap.* 43, 968 (1970)
- ²²K. Koudo, M. Matsumoto et A. Negishi, *Tetrahedron Letters* 2131 (1972)
- ²³B. Moisan et A. Robert, *Bull. Soc. Chim. France*, 701 (1974)
- ²⁴W. B. Black et R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 5990 (1953)