



Outre son accessibilité, la *N*-méthyléphédrine présente l'intérêt d'être facilement séparée des produits de la réaction et de pouvoir être réutilisée; de plus, elle est préparée à partir de l'éphédrine qui est un produit commercial relativement bon marché existant sous les deux formes énantiomères.

#### Influence de la nature de l'agent auxiliaire achiral

Les résultats, exposés sur les Tableaux 2-4, obtenus en faisant varier la nature de l'agent auxiliaire achiral selon la stoechiométrie de la réaction (2) montrent que de très légères modifications de la structure de cet agent et donc du complexe réducteur, entraînent des variations importantes du rendement optique.

Tableau 2. Influence de la structure de l'alcool utilisé comme agent auxiliaire achiral

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3 \xrightarrow[\text{0}^\circ]{[\text{LiAlH}_4(\text{R}^*\text{OR}')_2]} \text{C}_6\text{H}_5\text{—CHOH—CH}_3$$

N°	R'OH	Rendement optique (%)	C.A.
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	43	R
5	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	56	R
6	n—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	55	R
7	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> OH	35	R
8	t—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0.4	S
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	45	R

R'OH = alcools achiraux

R\*OH = (-)-*N*-méthyléphédrine.

La substitution de deux des trois ions hydrures du réducteur 1 (Tableau 1) par deux groupes —O—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, fait passer le rendement optique de 26.7% à 56%. Les résultats obtenus en modifiant le réactif par divers phénols (Tableaux 3 et 4) sont encore plus étonnants. Par exemple, alors que le réactif préparé à l'aide du méthyl-2 phénol conduit à un rendement optique médiocre de 9.5%, celui obtenu à l'aide du méthoxy-2 phénol conduit à un rendement optique de 43%. La différence de comportement des réactifs 12 et 13 est aussi tout à fait étonnante.

Le réactif 16, préparé à partir du diméthyl-3,5 phénol, donne la meilleure stéréosélectivité mais dès que l'encombrement stérique des substituants en 3 et 5 augmente, le rendement optique diminue (17 et 18).

La réduction de l'acétophénone par le réactif 23, préparé en traitant un équivalent de LiAlH<sub>4</sub> par un équivalent de *N*-méthyléphédrine puis par un équivalent de biphenol-2,2' donne un phénylméthylcarbinol de configuration absolue *S*, contrairement à toutes les expériences précédentes. A partir d'un même agent inducteur optiquement actif on peut donc obtenir, à volonté, un carbinol de configuration absolue *S* ou *R*.

Ce changement de configuration absolue peut s'expliquer de la façon suivante. Le biphenol-2,2' est indédoublable mais, une fois lié à l'atome d'aluminium par deux liaisons covalentes, le groupe biphenyle peut se trouver fixé sous deux formes atropoisomères. Dans ce cas le complexe 23 serait constitué par un mélange de diastéréoisomères susceptibles d'induire chacun une synthèse asymétrique. Afin d'obtenir un complexe réducteur constitué par un seul diastéréoisomère nous avons utilisé un biphenol dédoublable: à l'aide des binaphtols (+) et (-) nous avons préparé les réactifs 24 et 25 qui, eux aussi, conduisent à un phénylméthylcarbinol de

configuration absolue *S* mais seulement avec de faibles stéréosélectivités.

Dans l'état actuel des connaissances (par exemple, le nombre de coordination de l'aluminium en solution n'est pas connu), l'interprétation de ces résultats nous paraît difficile sinon impossible.<sup>4b</sup> Plutôt que d'essayer de trouver un modèle, purement spéculatif, susceptible de rendre compte des phénomènes observés, nous avons préféré examiner l'utilité pratique du réactif 16 qui donne les meilleurs résultats. C'est dans ce but que nous avons étudié la variation de la stéréosélectivité obtenue avec ce réactif, lors de la réduction de l'acétophénone, en fonction du solvant, de la température de réaction et de la concentration.

#### Influence du solvant sur la stéréosélectivité de la réduction de l'acétophénone par le réactif 16

Les résultats exposés dans le Tableau 5 montrent que l'éther est le solvant approprié.

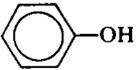
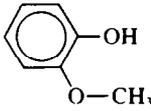
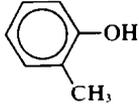
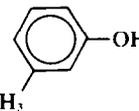
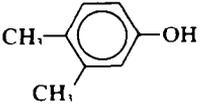
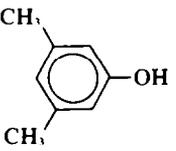
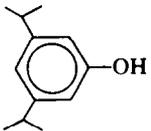
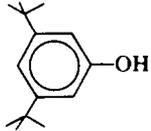
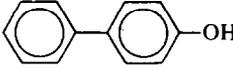
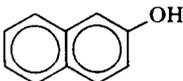
La différence des rendements optiques obtenus selon que l'on opère dans l'éther ou le THF est surprenante. Les solvants aromatiques donnent de bons résultats mais le benzène, en particulier, se prête mal à une étude en fonction de la température, au-dessous de 0°. Il est remarquable de noter que le complexe réducteur est soluble dans tous les solvants étudiés et que la réduction a lieu en milieu homogène.

#### Influence de la température sur la stéréosélectivité de la réduction de l'acétophénone par le réactif 16

La pureté optique du phénylméthylcarbinol obtenu par réduction de l'acétophénone, dans l'éther, varie considérablement avec la température à laquelle a lieu la réaction (Fig. 1). Dans les conditions de concentration précisées ci-dessous dans le mode opératoire standard, il existe une température idéale qui se situe autour de -15°. A cette température la pureté optique du phénylméthylcarbinol obtenu est de 83.8%. Il semble que cette température optimale soit la même pour des cétones de structures très voisines, (Tableau 6), même si la forme de la courbe exprimant la variation du rendement optique en fonction de la température varie légèrement d'une cétone à l'autre.

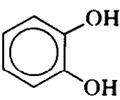
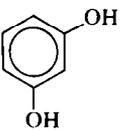
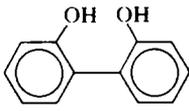
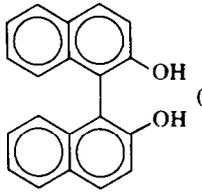
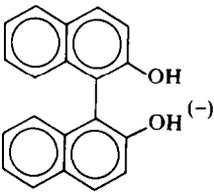
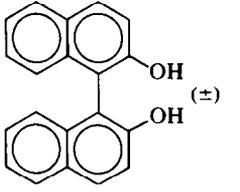
L'origine de cet effet de la température reste inconnu mais elle doit, vraisemblablement, être recherchée soit dans une variation du degré d'association du réactif, soit dans un changement de sa géométrie, soit même dans un changement de sa nature si des phénomènes de dismutation interviennent.<sup>10</sup>

Tableau 3. Influence de la structure du phénol utilisé comme agent auxiliaire achiral

NO.	R'OH	Rendement optique (%)	C.A.
10		52	R
11		43	R
12		9.5	R
13		58	R
14		52	R
15		59	R
16		71	R
17		42.1	R
18		31.4	R
19		66.2	R
20		61.7	R

R'OH = phénols

Tableau 4. Influence de la structure du diphénol utilisé comme agent auxiliaire achiral

NO.	R'OH	Rendement optique (%)	C.A.
21		15	R
22		32	R
23		31	S
24		(+) 18	S
25		(-) 9	S
		(±) 13	S

R'OH = diphénols

Tableau 5. Influence du solvant

Solvant	Température t (°C)	$\alpha_D^{22}$ (liquide l = 1 dm)	Rendement optique (%)
éther	0	+ 35.32°	80.2†
THF	0	+ 10.37	23.5
hexane	0	+ 25.34	57.5
toluène	0	+ 34.08	77.4
benzene	10	+ 33.23	77.5

†La différence entre ce rendement optique et celui figurant sur le Tableau 3 (16) est due à des conditions expérimentales légèrement différentes (concentration, temps d'addition).

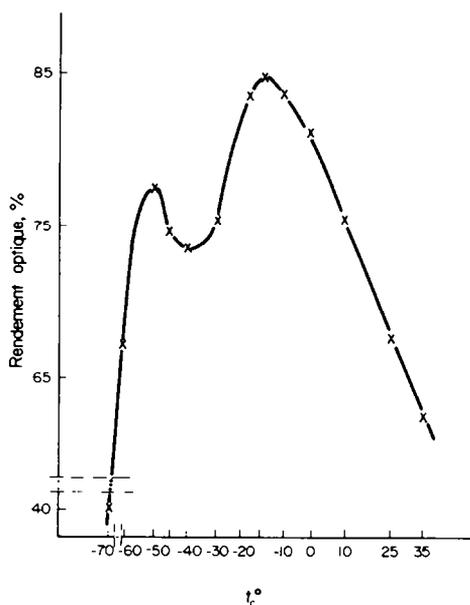


Fig. 1. Variation du rendement optique en fonction de la température.

l'utilité pratique du réactif **16** en réduisant diverses cétones de structures variées.

#### Réduction des arylalkylcétones

L'examen des produits bruts en CPV montre que la réduction est toujours quantitative. La pureté optique des carbinols obtenus est particulièrement élevée lorsque la chaîne aliphatique est linéaire et varie peu avec la longueur de cette chaîne (Tableau 7). Par contre une ramification située en  $\alpha$  du groupe carbonyle la diminue considérablement: celle du phénylisopropylcarbinol n'est plus que de 16.8% et celle du phénylcyclohexylcarbinol de 11.2%. L'effet de deux substitutions en  $\alpha$  du carbonyle est encore plus important: la réduction de la phénylterbutylcétone s'effectue avec un rendement optique de 30.9% et surtout avec inversion de configuration par rapport à toutes les autres arylalkylcétones étudiées. Ce phénomène a déjà été observé et interprété, par Horeau et ses collaborateurs, lors de la réduction des mêmes cétones par l'aluminohydru de lithium complexé par la quinine.<sup>21</sup>

Nous avons par ailleurs noté que les conditions expérimentales optima varient avec la nature des cétones et que les différents paramètres que nous avons étudiés sont, en fait, interdépendants. Ainsi à 0°, alors que

Tableau 6. Influence de la température

Cétone	Température t(°C)	Rendement optique (%)
$C_6H_5-CO-CH_3$	0	80.2
	-10	82.4
	-15	83.8
	-20	82.4
$C_6H_5-CO-C_2H_5$	-10	82.8
	-15	88.6
	-20	83.4
$C_6H_5-CO-C_3H_7$	-10	75.6
	-15	78.1
	-20	76.2
$p-C_2H_5-C_6H_4-CO-CH_3$	0	41.6
	-10	57.4
	-15	57.9
	-20	52

#### Influence de la vitesse d'addition de la cétone et de la concentration

Ces deux paramètres ont une influence mineure mais néanmoins certaine. Par exemple à 0°, toutes choses égales par ailleurs, le rendement optique est de 74.6% quand l'acétophénone est ajoutée en 1 h; il passe à 80% quand l'addition dure 2 h et au-delà cela ne varie plus: 80.1% quand l'addition dure 3 h. De même les résultats suivants mettent en évidence l'influence de la concentration. Si on ajoute au réactif, à 0°, 0.06 mole d'acétophénone diluée dans 70 cm<sup>3</sup> d'éther on obtient des rendements optiques de 73.7, 78.8 et 76.6% selon que les 0.06 équivalent de réactif se trouvent respectivement dans 370, 470 ou 160 cm<sup>3</sup> d'éther.

#### Mode opératoire standard

Toute cette étude montre qu'un grand nombre de paramètres interviennent dans le déroulement de la réaction. Pour obtenir des résultats reproductibles il faut donc prendre certaines précautions. Le mode opératoire type qui nous a permis de réduire l'acétophénone avec un rendement optique de 83.8% est décrit dans la Partie Expérimentale.

En suivant ce mode opératoire nous avons examiné

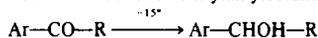
dans les conditions de concentration définies dans le mode opératoire type, la paraéthylacétophénone est réduite avec un rendement optique de 41.6%, celui-ci passe à 62%, quand on opère en solution plus concentrée. La température optimale dépend elle aussi de la concentration. En effet si dans les conditions standard de concentration elle se situe bien aux environs de -15° (Tableau 6), ce n'est plus le cas en solution plus concentrée puisqu'à -15° on a seulement 57% de rendement optique alors qu'il s'élève à 62% à 0°.

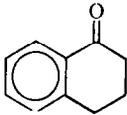
Chaque cétone constitue en fait un cas particulier et conformément à l'image, souvent donnée, de la "serrure et de la clé qui lui correspond", pour obtenir un rendement optique maximum il faudrait, pour chaque cétone, déterminer au préalable les conditions expérimentales optimales et, peut-être même, mettre au point un réactif réducteur spécifique.

#### Réduction des méthylcétones aliphatiques

Dans cette série nous n'avons pas recherché systématiquement les meilleures conditions: nous avons toujours opéré à 0° avec les concentrations définies dans le mode opératoire type. Le Tableau 8 rassemble les résultats que nous avons obtenus.

Tableau 7. Réduction d'arylalkylcétones



Ar	R	Pouvoir rotatoire des carbinols	Pouvoir rotatoire maximum	Rendement optique <sup>†</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +36.45° (liq.)	[α] <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 43.5° (liq.) <sup>12,13</sup>	83.8%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +23.90° (liq.)	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 28.1° (liq.) <sup>11,15</sup>	85%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +40.67° (benzène, c = 6.6)	[α] <sub>D</sub> = 45.9° (benzène, c = 6) <sup>16</sup>	88.6%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	α <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +15.62° (liq, l = 1)	α <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 20° (liq, l = 1) <sup>17</sup>	78.1%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +8.0° (éther, c = 5.7)	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 47.7° (éther, c = 7) <sup>11</sup>	16.8%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +3.17° (benzène, c = 4.86)	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +28.27° (benzène, c = 3) <sup>18</sup>	11.2%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +27.09° (heptane, c = 1.02)	[α] <sub>D</sub> <sup>26</sup> = 32.3° (heptane, c = 16.6) <sup>13</sup>	83.9%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = -8.01° (benzène, c = 1.73)	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 25.9° (benzène, c = 2.2) <sup>13</sup>	30.9% <sup>†</sup>
pCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	α <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +35.37° (liq, l = 1)	α <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 56.0° (liq, l = 1)	63.2%
p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	α <sub>D</sub> <sup>22</sup> = -31.73° (liq, l = 1)	α <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 54.5° (liq, l = 1)	58.2%
		[α] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = -18.68° (CHCl <sub>3</sub> , c = 9.68)	[α] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = 32.7° (CHCl <sub>3</sub> , c = 10.7) <sup>20</sup>	56.8% <sup>‡</sup>

<sup>†</sup>La configuration absolue de tous ces carbinols est R exceptée celle du phénylterbutylcarbinol qui est S. (voir le texte ci-dessus).

<sup>‡</sup>Quand la réduction est effectuée à 0° le rendement optique s'élève à 68.1%.

Bien que nettement moins bons qu'en série aromatique, les rendements optiques obtenus sont toutefois presque toujours supérieurs à ceux obtenus par les méthodes décrites, jusqu'à maintenant, dans la littérature. Comme dans le cas des arylalkylcétones le rendement optique varie peu avec la longueur de la chaîne; par contre la présence d'une ramification a plutôt tendance à l'augmenter alors qu'en série aromatique c'est l'inverse.

Comme lors de la réduction par l'aluminohydrure de lithium complexé par la (-)quinine<sup>28</sup> les méthylalkylcétones conduisent à des carbinols de configuration absolue S alors que dans les mêmes conditions les arylalkylcétones conduisent généralement<sup>21</sup> à des carbinols de configuration R.

#### CONCLUSION

Nous avons montré que la stéréosélectivité de la réduction de l'acétophénone par un réactif chiral préparé par action, sur un équivalent de LiAlH<sub>4</sub>, d'un équivalent de (-)N-méthyléphédrine puis de deux équivalents d'alcools ou phénols achiraux dépend beaucoup de la nature de ces derniers.

Bien que nous n'ayons pu interpréter les nombreux résultats expérimentaux que nous avons obtenus, cette étude nous a permis de mettre au point un nouveau réactif inducteur chiral très efficace. Préparé très facilement à partir de produits commerciaux bon marché entièrement récupérables, ce réactif ne nécessite aucun dédoublement préalable et permet donc la préparation aisée de grosses quantités de carbinols optiquement actifs de grande pureté optique. Les deux antipodes de

l'éphédrine étant commerciaux il est possible d'obtenir à volonté les carbinols de configuration absolue R ou S.

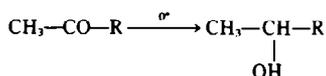
#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

La plupart des cétones que nous avons réduites sont des produits commerciaux (Prolabo, Aldrich). La phénylcyclohexylcétone a été obtenue par réaction de Friedel et Crafts entre le chlorure de l'acide cyclohexanecarboxylique et le benzène.<sup>29</sup> La phénylterbutylcétone a été préparée par réaction du chlorure de terbutylmagnésium sur le benzonitrile.<sup>30</sup> La (-)N-méthyléphédrine, F = 86-87°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -30.6° (méthanol, c = 2.61)<sup>31</sup> a été obtenue par la méthode de Eschweiler-Clarke<sup>9</sup> à partir de l'éphédrine naturelle lévogyre commerciale (Prolabo) [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -3.31° (éthanol, c = 2.77). Tous les alcools et les phénols que nous avons utilisés sont commerciaux excepté le binaphtalène-1,1' diol-2,2' que nous avons préparé par action du chlorure ferrique sur le β-naphthol<sup>32</sup> et que nous avons dédoublé en suivant le mode opératoire décrit par Jacques et ses collaborateurs.<sup>33</sup> Les solutions éthérées d'aluminohydrure de lithium ont été préparées et dosées selon Felkin.<sup>34</sup> La pureté des produits a toujours été contrôlée par CPV (Carbowax 20M, température variable suivant les produits). Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin-Elmer modèle 141.

#### Mode opératoire type

A 69 cm<sup>3</sup> d'une solution éthérée de LiAlH<sub>4</sub> (0.88M; 0.06 mole) on ajoute, goutte à goutte, en une heure, 10.74 g (0.06 mole) de N-méthyléphédrine lévogyre F = 86-87°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -30.6° (c = 2.61;

Tableau 8.



R	Pouvoir rotatoire obtenu [α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (liquide)	Pouvoir rotatoire maximum [α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (liquide)	Rendement† optique %
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +1.98°	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 13.89 <sup>022</sup>	14.2
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +2.48°	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 13.72 <sup>015</sup>	18.1
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +2.06°	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 11.57 <sup>015</sup>	18.7
R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +1.87°	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 10.32 <sup>015</sup>	18.1
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>25</sup> = +1.78°	[α] <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 9.57 <sup>023</sup>	18.6
R = CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +11.92	[α] <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 26.2 <sup>024</sup>	45.5
R = CH—   CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +2.00°	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 4.85 <sup>025</sup>	41.2
R = CH <sub>2</sub> —CH—       CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>21</sup> = +4.13°	[α] <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 20.4 <sup>026</sup>	20.2
R = C—       CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>       CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +1.64°	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 7.84 <sup>027</sup>	20.9

†La configuration de tous ces carbinols est S.

CH<sub>3</sub>OH) dissous dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On laisse 30 min à la température ambiante avant d'ajouter goutte à goutte en 30 min, 14.64 g (0.12 mole) de 3,5-diméthylphénol dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On laisse 2 h à la température ordinaire avant de placer le tricol dans un mélange réfrigérant de façon à amener la température interne du mélange réactionnel à -15°. On introduit alors, goutte à goutte, en 2 h, 6 g d'acétophénone (0.05 mole) dilués dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Après la fin de l'addition le mélange est encore maintenu 1 h à -15°. Pour récupérer facilement les composants du réactif réducteur on hydrolyse à la soude diluée selon Mićović et Mihailović.<sup>11</sup> La fraction organique est lavée deux fois avec 100 cm<sup>3</sup> de HCl 2N puis deux fois avec 100 cm<sup>3</sup> de NaOH 2N et à l'eau jusqu'à neutralité avant d'être séchée sur sulfate de sodium et évaporée. On récupère quantitativement le phénylméthylcarbinol que l'on purifie par distillation. m = 5.4 g E<sub>b</sub> = 100°/18 torr [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +36.45° (liquide) Litt. [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = 43.5° (liquide).<sup>12-14</sup>

La pureté optique du phénylméthylcarbinol ainsi obtenu est donc de 83.8%. Le pouvoir rotatoire de la (-)-N-méthyléphédrine récupérée quantitativement en rendant basique les fractions acides puis en extrayant à l'éther, est inchangé.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>A. A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 846 (1951).  
<sup>2</sup>J. D. Morrison et H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions*, pp. 202-205, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1970).  
<sup>3a</sup>H. J. Schneider et R. Haller, *Liebigs Ann. Chem.* **743**, 187 (1971); <sup>b</sup>R. Haller et H. J. Schneider, *Chem. Ber.* **106**, 1312 (1973).  
<sup>4a</sup>S. Yamaguchi, H. S. Mosher et A. Pohland, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 9254 (1972); <sup>b</sup>S. Yamaguchi et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **38**, 1870 (1973); <sup>c</sup>C. J. Reich, G. R. Sullivan et H. S. Mosher, *Tetrahedron Letters* 1505 (1973).  
<sup>5a</sup>D. Seebach et H. Daum, *Chem. Ber.* **107**, 1748 (1974); <sup>b</sup>D. Seebach et H. Meyer, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 77 (1974).  
<sup>6</sup>R. Andrisano, A. S. Angeloni et S. Marzocchi, *Tetrahedron* **29**, 913 (1973).  
<sup>7</sup>G. M. Giongo, F. Di Gregorio, N. Palladino et W. Marconi, *Tetrahedron Letters* 3195 (1973).  
<sup>8</sup>I. Jacquet et J. P. Vigneron, *Tetrahedron Letters* 2065 (1974).  
<sup>9</sup>M. L. Moore, *Org. Reactions* **5**, 307 (1949).  
<sup>10</sup>H. Haubenstock et E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2363 (1962).  
<sup>11</sup>V. M. Mićović et M. L. J. Mihailović, *J. Org. Chem.* **18**, 1190 (1953).  
<sup>12</sup>E. Downer et J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* 1156 (1939).  
<sup>13</sup>R. McLeod, F. J. Welch et H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 876 (1960).  
<sup>14</sup>A. Horeau, *Tetrahedron* **31**, 1307 (1975).  
<sup>15</sup>R. M. Pickard et J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* **99**, 45 (1911).  
<sup>16</sup>K. Mislow et C. L. Hamermesh, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1593 (1955).  
<sup>17</sup>A. Horeau, J. P. Guette et R. Weidmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3513 (1966).  
<sup>18</sup>M. Balfe, G. Beaven et J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* 1857 (1950).  
<sup>19</sup>P. Briaucourt, Thèse d'Université, Paris, Juin (1973).  
<sup>20</sup>A. G. Davies et A. M. White, *J. Chem. Soc.* 3300 (1952).  
<sup>21</sup>P. Briaucourt, J. P. Guette et A. Horeau, *C. R. Acad. Sci., Paris* **268C**, 2342 (1969).  
<sup>22a</sup>C. E. Wood, J. E. Such et F. Scarf, *J. Chem. Soc.* 1935 (1926); <sup>b</sup>J. Kenyon, H. Phillips et V. Pittman, *J. Chem. Soc.* 1077 (1935).  
<sup>23</sup>S. J. Cristol, B. Franjus et A. Shadan, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2512 (1955).  
<sup>24</sup>C. L. Arcus et P. A. Hallgarten, *J. Chem. Soc.* 2987 (1956).  
<sup>25</sup>R. H. Pickard et J. Kenyon, *Ibid.* **101**, 620 (1912).  
<sup>26</sup>J. Kenyon et H. E. Strauss, *Ibid.* 2153 (1949).  
<sup>27</sup>R. H. Pickard et J. Kenyon, *Ibid.* **105**, 1120 (1912).  
<sup>28</sup>O. Červinka, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **30**, 1684 (1965).  
<sup>29</sup>P. Sabatier et A. Mailtre, *C. R. Acad. Sci. Paris* **139**, 345 (1904).  
<sup>30</sup>A. Willemart, *Bull. Soc. Chim. France* 873 (1935).  
<sup>31</sup>W. N. Nagai et S. Kanao, *Annalen* **470**, 157 (1929).  
<sup>32</sup>R. Pummerer, E. Prell et A. Rieche, *Ber.* **59**, 2160 (1926).  
<sup>33</sup>J. Jacques, C. Fouquay et R. Viterbo, *Tetrahedron Letters* 4617 (1971).  
<sup>34</sup>H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 347 (1951).