

REACTIVITE D'HYDROCARBURES METHYLENOCYCLO- HEXANIQUES—I

STEREOCHIMIE DE LA REACTION D'OXYMERCURATION- DEMERCURATION

D. JASSERAND, J. P. GIRARD,* J. C. ROSSI et R. GRANGER

Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique, Université de Montpellier I,
15, av. Charles Flahault, 34060 Montpellier-Cedex, France

(Received in France 27 December 1975; Received in the U.K. for publication 27 January 1976)

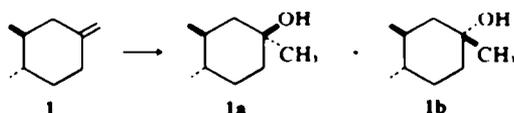
Résumé—Les méthylèncyclohexanes diversement substitués, préparés avec d'excellents rendements par les réactions de Corey et Chaykovsky puis de Cornforth, donnent préférentiellement les alcools tertiaires résultant d'une attaque axiale du solvant suivant l'oxymercuration-démércuration. L'attaque a lieu en *trans* par rapport au substituant lorsque de dernier est en position 2. Avec les méthylèncyclohexanes substitués en α de la double liaison par un groupe hydroxy ou méthoxy les résultats sont identiques. Pour les composés acétoxylés, les alcools *cis* sont obtenus préférentiellement par attaque intramoléculaire du groupe acétoxylé sur l'ion mercurinium intermédiaire. Les facteurs influençant la stéréochimie sont des interactions à courte distance.

Abstract—Methylenecyclohexanes, prepared in excellent yield by Corey and Chaykovsky then Cornforth reactions, give on oxymercuration followed by reductive demercuration tertiary alcohols resulting from axial attack by solvent. The attack takes place *trans* to the substituent when the latter is at the 2 position. α -Hydroxy or methoxy compounds behave similarly to each other. For acetoxy compounds, the *cis* alcohols are obtained preferentially, by intramolecular attack of acetoxy group on the mercurinium ion intermediate. The results can be explained satisfactorily on the assumption that the factors inducing stereochemistry are short distance interactions.

Lors de l'étude de la stéréochimie de l'attaque par les organomagnésiens des diméthyl-3,4 cyclohexanones *cis* et *trans*,¹ nous avons été amenés dans un but de synthèse à étudier la stéréochimie de l'oxymercuration par l'acétate mercurique en milieu THF/H₂O (50/50) du diméthyl-3,4 méthylène cyclohexane *trans* suivie par la démercuration réductive par NaBH₄ du composé hydroxyacétoxy-mercurique intermédiaire.²

Les seuls travaux publiés par Brown² et Kagan¹ à propos des méthylène-2 norbornane² et du tertio-butyl-2 méthylène cyclohexane¹ montrent que l'oxymercuration-démércuration de ces alcènes conduit aux alcools tertiaires épimères de ceux obtenus par action de CH₃MgI sur les cétones correspondantes. Les auteurs concluent à la formation d'un ion mercurinium du côté le plus encombré subissant une ouverture *trans* par attaque du solvant du côté le moins encombré stériquement.

Dans ces conditions et malgré le caractère peu exemplaire des substrats utilisés, on pouvait penser que l'oxymercuration-démércuration du carbure éthylénique **1** conduirait préférentiellement au triméthyl-1, 3-*c*, 4-*t* cyclohexanol-1-*r* **1a** à hydroxyle équatorial.



Or, les résultats mettent en évidence la formation majoritaire de l'alcool épimère **1b** à hydroxyle axial, alcool qui était obtenu préférentiellement par addition de CH₃MgI sur la diméthyl-3,4 cyclohexanone *trans*.

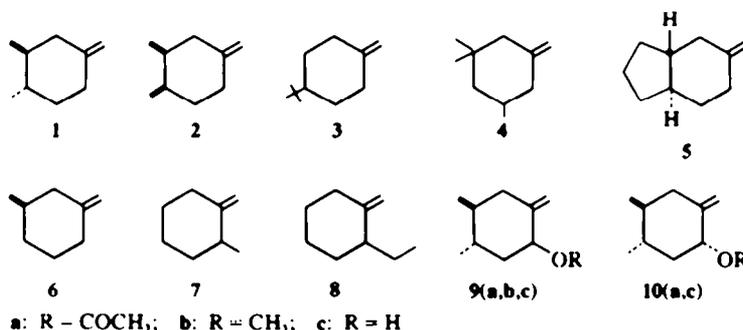
Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre une étude générale de la stéréochimie de l'oxymercuration en série méthylèncyclohexanique étendant celle-ci aux méthylèncyclohexanes substitués en α par des groupes oxygénés afin de mettre en évidence l'influence éventuelle de groupes polaires sur la stéréochimie de la réaction.

Synthèse des hydrocarbures méthylèncyclohexaniques

La synthèse directe d'hydrocarbures méthylèncyclohexaniques à partir de cyclohexanones est relativement aisée par la réaction de Wittig.³ Nous ne l'avons pas retenue car les rendements de la réaction, même dans le cas où l'on utilise l'ylure de diméthylsulfoxonium comme base forte,⁴ dépassent rarement 50%. De plus le carbure formé est souillé par la cétone de départ dont la séparation est difficile. Enfin, pour les cyclohexanones α -acétoxyées, on observe une hydrolyse notable de la fonction acétate et une inversion importante au niveau du carbone porteur de cette fonction.

Nous avons donc choisi une autre voie procédant en deux réactions successives: la réaction de Corey et Chaykovsky⁵ appliquée aux cétones cyclohexaniques conduit à la formation d'époxyde exocyclique avec un rendement quantitatif et une forte stéréosélectivité.⁶ L'époxyde est ensuite desoxygéné en hydrocarbure éthylénique par une réaction due à Cornforth.⁷ Les rendements globaux sont supérieurs à 70% et la méthode ne touche pas le substituant en α du carbone porteur de l'époxyde ni leur configuration.

Les carbures suivants ont été synthétisés:



Stereochimie de l'oxymercuration-démercuration des hydrocarbures méthylénecyclohexaniques

L'oxymercuration-démercuration des alcènes non symétriques apparaît comme une hydratation suivant la règle de Markownikov.^{1,2} En outre, la stéréochimie de l'oxymercuration est *trans*¹⁰ sauf pour certains hydrocarbures encombrés.¹¹

Les résultats de l'oxymercuration-démercuration des hydrocarbures méthylénecyclohexaniques 1 à 10 sont rapportés dans le Tableau 1.

Méthylénecyclohexanes substitués en position 3 ou 4. D'une manière générale, l'oxymercuration-démercuration des composés méthylénecyclohexaniques de ce type (composés 1-6) conduit à la formation majoritaire d'alcool tertiaire à hydroxyle axial (58-75%).

Si l'on considère l'addition des organomagnésiens méthylés sur les cétones homologues correspondantes,^{1,12} on voit que l'augmentation du pourcentage d'addition axiale de l'eau dans l'oxymercuration va de pair avec l'augmentation du pourcentage d'addition axiale du radical méthyle lors de l'attaque par CH₃MgI des cétones

sauf dans le cas de l'oxymercuration du triméthyl-3,3,5 méthylène cyclohexane 4 et du diméthyl-3,4 méthylène-cyclohexane *cis* 2.

Le carbure éthylénique 4 présente un groupement méthyle axial en position 3 qui induit un encombrement stérique important du côté axial. Or on observe la formation très majoritaire (70%) d'alcool provenant d'une hydratation axiale. On peut donc penser que la présence d'un groupement méthyle axial en position 3 n'a qu'une importance minime sur la stéréochimie de l'oxymercuration-démercuration.

Ce fait est à rapprocher des résultats obtenus lors de l'étude de la régiospécificité de l'oxymercuration du diméthyl-3,5 cyclohexène *cis* et du triméthyl-3,5,5 cyclohexène.⁹ Le groupement ayant l'influence la plus forte est le groupement méthyle en position 3.⁹ L'introduction d'un groupement méthyle axial en position 5 n'abaisse pratiquement pas le taux d'alcool axial. L'influence d'un groupement méthyle axial en position 3 par rapport au carbone siège de l'attaque de l'eau est infiniment moins marquée dans le cas de l'oxymercuration que dans celui d'autres additions nucléophiles¹¹ ou d'additions électrophiles telles que l'époxydation d'hydrocarbures méthylénecyclohexaniques par les acides per-carboxyliques.¹⁴ En effet, dans ce dernier cas on observe une forte inhibition de l'attaque du peracide du côté axial.

Cependant, il serait hasardeux de conclure que dans le cas du triméthyl-3,3,5 méthylénecyclohexane 4, le groupement méthyle axial n'a aucune influence sur l'oxymercuration. En effet, on note (Tableau 1) un temps T de décoloration du milieu voisin de 200 sec alors que pour les hydrocarbures méthylénecyclohexaniques non encombrés, ce temps est de 20 sec. Le groupement méthyle axial en position 3 ralentit notablement la vitesse de l'oxymercuration du carbure éthylénique 4.

En outre, si l'on examine le bilan stéréochimique de l'oxymercuration du composé 2 qui se trouve en équilibre conformationnel, on constate qu'il réagit de manière quasi exclusive sous la conformation possédant le groupement méthyle équatorial en position 3. En effet, un calcul identique à celui utilisé lors de l'attaque par les organomagnésiens de la diméthyl-3,4 cyclohexanone *cis*¹ effectué en prenant les diméthyl-3,4 méthylénecyclohexane *trans* 1 et triméthyl-3,3,5 méthylénecyclohexane 4 comme modèles de réactivité des conformères 2e et 2a, montre que la contribution du conformère 2e à l'oxymercuration peut être évaluée à 90%.

Ainsi, l'oxymercuration de méthylénecyclohexanes substitués en position 3 ou 4 conduit à des mélanges d'alcools tertiaires méthylés provenant majoritairement d'une hydratation axiale de l'ion mercurinium

Tableau 1. Oxymercuration-démercuration d'hydrocarbures méthylénecyclohexanique substitués en position 2, 3 et 4 par des groupements hydrocarbonés (1-8), en 2 par des groupements oxygénés (9 et 10)

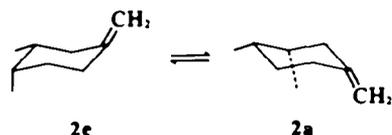
Alcène	% alcool axial	% alcool équatorial	T [†] en s.
1	62 (64) [‡]	38	20
2	59 (47)	41	25
3	70 (55)	30	20
4	70 (97)	30	200
5	75 (50)	25	20
6	58 (62)	42	20
7	34 (77)	66	20
8	26 (80)	74	20
	% alcool <i>cis</i> ‡	% alcool <i>trans</i>	
9a	85§	15§	
9b	11	89	
9c	20	80	
10a	84	16	
10b	20§	80§	

[†] Les chiffres entre parenthèses indiquent le pourcentage de l'alcool concerné obtenu par addition de CH₃MgI sur la cétone correspondante.

[‡] Nous entendons par alcool *cis* l'alcool pour lequel le groupement hydroxy tertiaire se trouve en position *cis* par rapport au groupement oxygéné en position 2.

[§] Alcools obtenus par réduction par AlLiH₄ des produits de la réaction.

[¶] T: temps correspondant à un avancement de la réaction voisin de 60%.² Les rendements globaux en alcools sont pratiquement quantitatifs.



intermédiaire. Les facteurs influençant la stéréochimie de l'oxymercuration de ces composés méthylencyclohexaniques sont donc des interactions à courte distance.

C'est là une différence fondamentale avec par exemple les additions nucléophiles sur les cyclohexanones correspondantes ou les additions électrophiles sur les carbures méthylencyclohexaniques telles que l'époxydation par les acides percarboxyliques.¹⁴

Il est intéressant de comparer la stéréochimie de l'oxymercuration des composés méthylencyclohexaniques non encombrés avec la stéréochimie de l'époxydation par les acides percarboxyliques de ces mêmes composés en l'addition des organomagnésiens méthylés sur les cétones correspondantes. On sait, en effet que l'époxydation des méthylencyclohexanes conduit majoritairement aux époxydes à oxygène pseudoaxial¹⁴ et que l'addition des organomagnésiens méthylés sur les cétones cyclohexaniques se fait majoritairement du côté équatorial.

Les résultats mettent en évidence un grand parallélisme entre les résultats des trois réactions. D'une manière générale, lorsqu'on passe du diméthyl-3,4 méthylencyclohexane *trans* 1 au tertiobutyl-4 méthylencyclohexane 3 et surtout au bicyclo-(4.3.0) méthylène-2 nonane *trans* 5, on observe dans les trois réactions considérées une augmentation notable du pourcentage d'attaque axiale par suite de l'aplatissement croissant du cycle hexanique.

On observe, en outre, des stéréochimies voisines pour l'oxymercuration et l'époxydation par les acides percarboxyliques. Ces résultats montrent bien que c'est l'établissement de la liaison C-O qui est l'étape déterminante de la stéréochimie de la réaction. Ils sont en accord avec les constatations de Pasto¹⁵ et Bach,¹⁶ qui concluent lors de l'oxymercuration d'hydrocarbures éthyléniques, à une étape électrophile rapide et réversible correspondant à la formation de l'ion mercurinium intermédiaire suivie d'une étape nucléophile d'attaque de cet ion mercurinium par le solvant. Cette étape nucléophile étant la plus lente détermine la vitesse globale de la réaction et sa stéréochimie. Nous concluons, en outre, à partir du caractère cinétique de cette réaction, que les facteurs induisant la stéréochimie de la réaction sont d'ordre stérique (interactions stériques de répulsion ou de torsion).

Il est d'ailleurs vraisemblable que les états de transition lors de l'époxydation et de l'oxymercuration soient très semblables quant à la distance centre le carbone siège de

l'addition et l'oxygène du réactif mis en jeu. En effet, il apparaît lors de l'établissement de la liaison C-O dans l'époxydation ou l'oxymercuration, que l'approche du radical oxygène est stériquement favorisé du côté axial. Marshall et Caroll¹⁷ ainsi que Richer¹⁸ ont, en effet, montré que l'on pouvait attribuer aux hydrogènes axiaux en position 2 et 6 du côté équatorial et aux hydrogènes axiaux en 3 et 5 du côté axial, l'origine des interactions stériques de répulsion respectivement du côté, équatorial et du côté axial. D'autre part, si l'on imagine une attaque du réactif perpendiculaire à la double liaison suivant un axe passant par le carbone le plus substitué qui est celui du cycle, on constate que pour des distances inférieures à 1.6 Å, ce sont les interactions avec les H axiaux en 2 et 6 qui sont les plus fortes et ralentissent l'attaque équatoriale du réactif.

Pour expliquer le fait que l'époxydation et l'oxymercuration ont lieu majoritairement du côté axial alors que dans le cas des organomagnésiens, on observe surtout une attaque équatoriale du radical alkyle, on doit rappeler que le liaison C-O étant plus courte que celle de la liaison C-C (1.43 Å), il est raisonnable de penser que la distance C-O dans l'état de transition de l'époxydation ou de l'oxymercuration a plus de chance d'être inférieure à 1.6 Å que la distance C-C dans l'état de transition de la réaction des organomagnésiens. Dans ces conditions, il apparaît normal que l'oxymercuration de composés méthylencyclohexaniques non encombrés du côté axial conduise aux alcools d'hydratation axiale d'une manière plus marquée que ne l'est l'addition axiale des organomagnésiens sur les cétones correspondantes. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la théorie de Felkin¹⁹ impliquant des effets de torsion entre les hydrogènes axiaux en position 2 et 6 et le réactif ou bien la théorie de Sevin⁴ faisant appel aux interactions de torsion entre la double liaison et les hydrogènes équatoriaux en position 2 et 6 peuvent conduire à une explication similaire.

Méthylencyclohexanes substitués en position 2 par un groupement alkyle. L'oxymercuration-démercuration des méthyl-2 méthylencyclohexane 7 et éthyl-2 méthylencyclohexane 8 conduit majoritairement aux alcools tertiaires provenant d'une attaque *trans* de l'eau par rapport au groupement alkyle (Table 1). Les résultats conduisent à deux remarques intéressantes: (a) le pourcentage d'addition croît avec le volume du radical alkyle (66% pour CH₃ et 74% pour C₂H₅). Ce fait est à rapprocher, d'une part de l'oxymercuration du tertiobutyl-2 méthylencyclohexane pour laquelle on observe une addition *trans* exclusive de l'eau, d'autre part de l'étude de l'addition de CH₃MgI sur les cétones homologues, (b) les alcools tertiaires majoritaires formés lors de l'oxymercuration des hydrocarbures 7 et 8 sont les alcools les moins favorisés du point de vue thermodynamique puisqu'ils présentent leurs deux radicaux alkyles en configuration *cis*.

Cette constatation nous amène à rejeter toute explication d'ordre thermodynamique de l'orientation stérique de l'oxymercuration de méthylencyclohexanes. Il apparaît nettement que le stade déterminant du point de vue cinétique et donc du point de vue stéréochimique, est le stade nucléophile d'hydratation de l'ion mercurinium intermédiaire.

Méthylencyclohexanes substitués en position 2 par un groupement oxygéné. L'oxymercuration-démercuration des alcènes 9 et 10 a été effectuée afin de mettre en évidence l'existence éventuelle d'interactions attractives ou répulsives entre le groupe oxygéné et l'ion mercuri-

Tableau 2. Pourcentages d'attaque axiale lors de l'oxymercuration (a) et de l'époxydation (b) du diméthyl-3,4 méthylencyclohexane *trans* 1, du tertiobutyl-4 méthylencyclohexane 3 et du bicyclo(4.3.0) méthylène-2 nonane *trans* 5

	Addition des organomagnésiens sur les cétones correspondantes		
	(a)	(b)	
1	62	64	36
3	70	70	45
5	75	80	50

nium. Dans le cas de cyclohexène-1-ols-3, de leurs acétates ou éthers méthyliques, il a été montré²⁰ que de telles interactions attractives entre le groupement oxygéné et l'ion mercurinium sont soit faibles, soit inexistantes. Cependant, ces conclusions ne nous apparaissent pas déterminantes puisque pour ces composés l'ion mercurinium intermédiaire est endocyclique alors que dans notre cas il est exocyclique. De plus, l'ouverture par l'eau de l'ion obéit à un mécanisme transpériplanaire alors que dans notre cas l'ouverture est uniquement trans.

Enfin, outre ces effets statiques dus aux substituants oxygénés, on peut envisager la possibilité d'oxymercuration intramoléculaire avec attaque de l'ion mercurinium par les doublets de l'oxygène de substituant.

L'oxymercuration des carbures 9 et 10 (Tableau 1) conduit majoritairement aux alcools provenant d'une addition trans par rapport au groupement oxygéné. Cette stéréochimie trans peut être due soit à une interaction attractive entre l'ion mercurinium et le substituant oxygéné suivie d'une attaque trans de l'eau conduisant à l'ouverture de cet ion, soit plus simplement à l'influence stérique de ces groupements comme dans le cas de l'oxymercuration des alkyl-2 méthylencyclohexanes 7 et 8. Les deux effets possibles allant dans le même sens, il est difficile de trancher.

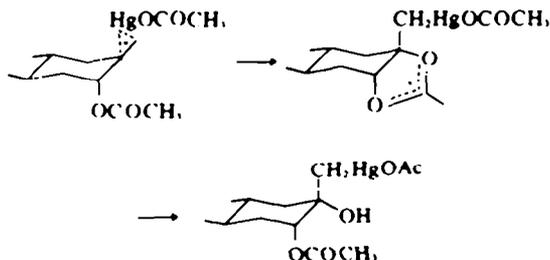


Cependant, la stéréosélectivité observée plus importante dans le cas des substituants oxygénés—le groupement méthoxy en particulier—que dans celui des radicaux alkyles plaide en faveur d'une interaction attractive entre le groupement oxygéné et l'ion mercurinium.

Par contre, dans le cas des hydrocarbures acétoxylés nous observons la formation majoritaire d'alcools *cis*. Il faut donc admettre que le groupement acétoxy intervient dans la réaction, soit en s'opposant à la formation de l'ion mercurinium, soit en favorisant l'attaque *cis* de l'eau.

L'obtention, dans notre cas, d'acétoxy-alcools de configuration *cis* majoritaire, fait penser à la réaction de Woodward²¹ de dihydroxylation des hydrocarbures éthyléniques. Cette réaction fait appel à la réattaque concertée du groupement acétoxy sur un carbocation obtenu par arrachement d'un ion halogénure (tel que l'ion iode) par Ag⁺.

Or, si l'on considère l'ion mercurinium obtenu lors de l'oxymercuration du carbure, ce dernier peut se prêter à une attaque du groupement acétoxy.



On sait, en effet, que l'une des caractéristiques de l'ion mercurinium est la grande facilité de déplacement du mercure vers le carbone le plus hydrogéné.²² On peut donc penser qu'une attaque du groupe acétoxy conduira à un ion méthyl-2 dioxolénium intermédiaire donnant par

action de l'eau l'acétoxy-alcool *cis*. Un raisonnement identique permet d'expliquer la formation de l'acétoxy-alcool *cis* à partir du diméthyl-4-*t*, 5-*c* méthylène-2 acétoxy-1-*r* cyclohexane.

Notons que si un tel fait n'est pas observé dans le cas de l'oxymercuration de l'acétoxy-3 cyclohexène,^{20a, 20b} c'est parce que l'attaque de l'eau a lieu en position 1 et que l'attaque du groupement acétoxy est défavorisée par rapport à l'attaque du solvant en raison de la régiospécificité de la réaction. Dans le cas présent, au contraire, la régiospécificité de l'oxymercuration est imposée par la règle de Markownikov et le carbone du cycle protecteur de la double liaison peut être le siège des deux réactions concurrentes: addition de l'eau et attaque du groupement acétoxy.

D'autre part, il est bien connu que l'ouverture acide d'un époxyde possédant un groupement acétoxy trans par rapport au pont époxydique conduit souvent à une ouverture de l'ion oxonium formé, par le groupement acétoxy²³ si cette ouverture peut se faire suivant le mécanisme transpériplanaire énoncé par Fürst et Plattner.²⁴

En résumé, l'oxymercuration des acétoxy-2 méthylencyclohexanes conduit majoritairement aux acétoxy-alcools *cis* par attaque intramoléculaire du groupe acétoxy sur l'ion mercurinium intermédiaire alors que les alcools correspondants conduisent préférentiellement aux diols trans. On voit donc que l'emploi soit d'un méthylencyclohexanol-2, soit de son ester acétique permet d'obtenir l'un ou l'autre des diols provenant de l'hydratation de la double liaison.

CONCLUSION

Les résultats obtenus permettent de tirer un certain nombre de conclusions générales:

(a) L'oxymercuration des hydrocarbures méthylencyclohexaniques est une réaction cinétiquement contrôlée impliquant la formation rapide et réversible d'un ion mercurinium suivie d'une étape d'ouverture de cet ion par l'eau.

(b) L'oxymercuration des composés méthylencyclohexaniques substitués en position 3 ou 4 conduit majoritairement aux alcools provenant d'une attaque axiale de l'eau. Les facteurs influençant la stéréochimie de la réaction sont des interactions à courte distance. Dans le cas d'hydrocarbures méthylencyclohexaniques possédant un groupement méthyle axial en position 3, ce groupement s'oppose à la fois à la formation de l'ion mercurinium axial intermédiaire et à l'attaque axiale de l'eau. Ces deux effets s'annulant, on observe majoritairement les alcools d'hydratation axiale.

(c) L'oxymercuration des acétoxy-2 méthylencyclohexanes constitue une excellente voie de synthèse de diols *cis*.

PARTIE EXPERIMENTALE

La synthèse des substrats et des produits de la réaction d'oxymercuration-démércuration a été décrite précédemment.²⁵ Les hydrocarbures méthylencyclohexaniques étudiés sont obtenus par action de l'ylure de triméthylsulfoxonium sur les cétones correspondantes selon la méthode de Corey⁶ et désoxygénation des époxydes alors obtenus par l'iode de sodium et le zinc en poudre dans l'acide acétique suivant Cornforth.⁷ Les conditions expérimentales de l'oxymercuration-démércuration sont celles indiquées par Brown.²

Le dosage des produits de la réaction est effectué par chromatographie en phase gazeuse sur appareil "GIRDEL 75 FH"

à ionisation de flamme équipé de colonne Carbowax 20 M 5% sur Chromosorb W. de $10' \times 1/8''$, avec un débit d'azote de 20 ml/min.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹D. Jasserand, R. Granger, J. P. Girard, J. P. Chapat et J. C. Rossi, *Bull. Soc. Chim.* 2442 (1973); ²D. Jasserand, R. Granger, J. P. Girard, J. P. Chapat et J. C. Rossi, *Ibid.* 2447 (1973).
- ³H. C. Brown et P. J. Geoghegan, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1522 (1967); ⁴H. C. Brown et W. J. Hammar, *Ibid.* **89**, 1524 (1967); ⁵H. C. Brown, J. C. Kawakami et S. Ikegami, *Ibid.* **89**, 1525 (1967); ⁶H. C. Brown et P. J. Geoghegan, *J. Org. Chem.* **35**, 1844 (1970).
- ⁷Y. H. Suen et H. Kagan, *Bull. Soc. Chim.* 2270 (1970).
- ⁸G. Wittig et U. Schollkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954).
- ⁹R. Greenwald, M. Chaykovsky et E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **28**, 1128 (1963).
- ¹⁰E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1353 (1965).
- ¹¹J. W. Cornforth, R. H. Cornforth et K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.* 112 (1959).
- ¹²J. Sand et F. Singer, *Chem. Ber.* **35**, 3170 (1902); ¹³J. Sand et F. Singer, *Ann. Chem.* **329**, 66 (1903).
- ¹⁴D. J. Pasto et J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7480 (1970).
- ¹⁵H. J. Lucas, F. R. Hepner et S. Winstein, *Ibid.* **61**, 3102 (1939).
- ¹⁶T. G. Traylor et A. W. Baker, *Ibid.* **85**, 2746 (1963).
- ¹⁷G. D. Meakins, R. K. Percy, E. E. Richard et R. W. Young, *J. Chem. Soc.* 1106 (1968); ¹⁸F. Rocquet, J. P. Battioni, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *C.R. Acad. Sci.* **268C**, 1449 (1969); ¹⁹R. Granger et J. P. Girard, *Bull. Soc. Chim.* 1133 (1963).
- ²⁰A. V. Kamernitski et A. A. Akhrem, *Tetrahedron* **18**, 705 (1962).
- ²¹A. Sevin et J. M. Cense, *Bull. Soc. Chim.* 963 (1974).
- ²²D. J. Pasto et J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 719 (1969); ²³D. J. Pasto et J. A. Gontarz, *Ibid.* **93**, 6902 (1971); ²⁴D. J. Pasto et J. A. Gontarz, *Ibid.* **93**, 6909 (1971).
- ²⁵R. D. Bach et R. F. Richter, *Tetrahedron Letters* 4099 (1973).
- ²⁶J. A. Marshall et R. D. Carroll, *J. Org. Chem.* **30**, 2748 (1965).
- ²⁷J. C. Richer, *Ibid.* **30**, 324 (1965).
- ²⁸M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Letters* 2199 (1968); ²⁹M. Cherest et H. Felkin, *Ibid.* 2205 (1968).
- ³⁰M. R. Johnson et B. Rickborn, *Chem. Comm.* 1073 (1968); ³¹M. R. Johnson et B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **34**, 2781 (1969); ³²P. Chamberlain et G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.* 1382 (1970).
- ³³R. B. Woodward et F. V. Brutcher, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 209 (1958).
- ³⁴R. D. Bach, J. Gauglofer et L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6860 (1972); ³⁵R. D. Bach et H. F. Henneike, *Ibid.* **92**, 5589 (1970).
- ³⁶S. Julia et J. P. Lavaux, *Bull. Soc. Chim.* 1238 (1963); ³⁷A. Hasegawa et H. Z. Sable, *J. Org. Chem.* **31**, 4161 (1966); ³⁸P. Chamberlain, M. L. Roberts et G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. (C)*, 1374 (1970).
- ³⁹A. Furst et A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **32**, 275 (1949).
- ⁴⁰D. Jasserand, Thèse de D. ès Sciences physiques 20 Décembre 1974, Montpellier, France (No. d'ordre C.N.R.S. No. A.O. 10554).