

## REACTIVITE DES DIENES FONCTIONNELS—VIII

### ADDITION DU TETRACYANOETHYLENE SUR LES DIENES CONJUGUES LINEAIRES

JEAN-PAUL GOUESNARD

Chimie Organique Physique, E.R.A. CNRS 315, Université de Nantes, 44027 Nantes, France

(Received in France 20 July 1977; Received in the UK for publication 13 February 1978)

**Résumé**—La réaction du tétracyanoéthylène sur les diènes conjugués fonctionnels donne des cyclohexanes. Dans le cas des isomères *Z* des éthythio-butadiènes, un cyclobutane éthylénique se transformant rapidement en cyclohexène est mis en évidence. L'étude stéréochimique et cinétique permet d'invoquer un mécanisme ionique pour ces cycloadditions. Le méthoxy-1 butène-1 yne-3 *Z* conduit à un cyclobutène éthylénique qui subit une ouverture électrocyclique en triène conjugué.

**Abstract**—Functional conjugated dienes undergo 1,4-cycloaddition with tetracyanoethylene to give cyclohexenes. With the *Z* isomers of 1-ethylthiobutadienes, an ethylenic cyclobutane, rapidly turning into cyclohexene, is detected. Stereochemistry and kinetic study indicate a two-step ionic process. The 1-methoxy-1-butene-3-yne *Z* gives an ethylenic cyclobutene which is converted in a conjugated triene by an electrocyclic opening.

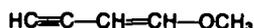
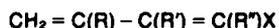
Le tétracyanoéthylène (TCNE) est un des plus actifs diénoophiles dans les cycloadditions 2+4 avec les diènes conjugués. Cependant la substitution en 1 ou 4 de la chaîne butadiénique peut conduire dans certains cas à la formation de cyclobutanes présentant ou non la même stéréoisomérie que la double liaison concernée dans la cycloaddition.<sup>1</sup> C'est ainsi que la formation concurrente de ces deux cycloadditions 2+4 et 2+2 a été mise en évidence avec le méthyl-4 pentadiène-1,3<sup>2</sup> et le diphenyl-1,1 butadiène-1,3<sup>3</sup> tandis que le cyclopropyl-1, isopropyl-1 butadiène-1,3 conduit exclusivement au cyclohexène correspondant.<sup>4</sup> L'étude de cette réaction a été en fait limitée au cas des diènes substitués par des groupements alkyles<sup>1-5</sup> exception faite du méthoxy-1 butadiène-1,3.<sup>6</sup> Il est donc intéressant d'envisager l'extension des études précédentes au cas des diènes fonctionnels. Aussi le TCNE a-t-il été opposé à des diènes conjugués linéaires substitués par un groupement acétoxy, éthyl thio et éthoxy. La réaction du méthoxy-1 butène-1 yne-3 est également envisagée.

#### RESULTATS

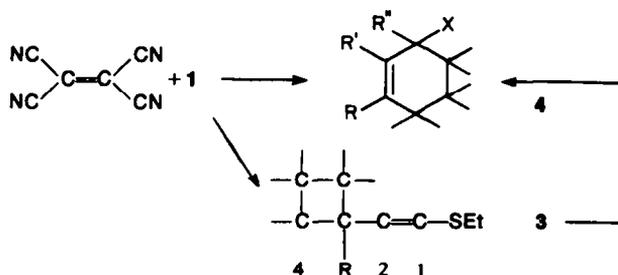
Suivant la nature du groupe fixé sur la chaîne diénique, la réaction pourra donner des vinylcyclobutanes ou des cyclohexènes mais dans tous les cas le TCNE attaque le diène sur le carbone 4. Nous avons tenté de préciser l'influence des substituants et de la configuration du diènes sur le déroulement de cette réaction.

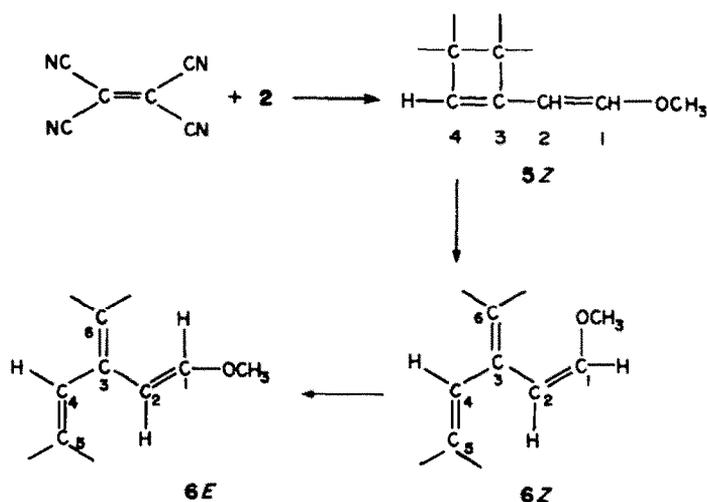
Les différents produits formés ont été identifiés par leur spectre RMN en solution dans l'acétone ou l'acétone deutériée.

Avec les diènes conjugués linéaires 1, le produit final de la réaction sur le TCNE possède la structure d'un cyclohexène 4. Cependant les éthythio-1 butadiènes-1,3 1g et 1h, lorsqu'ils existent sous la configuration *Z*, permettent la mise en évidence d'un intermédiaire cyclobutanique 3, évoluant rapidement en cyclohexène. On peut constater que les isomères *Z* ainsi que l'éthoxy-2 pentadiène-2,4 1e, qui ne réagissent pas avec l'acroléine,<sup>7</sup> donnent des cycloadditions 2+4 avec le TCNE.



- 1a: R = R' = R'' = H X = OAc Z + E  
 1b: R = R' = R'' = H X = OEt Z + E  
 1c: R = CH<sub>3</sub> R' = R'' = H X = OEt Z + E  
 1d: R' = CH<sub>3</sub> R = R'' = H X = OEt E  
 1e: R'' = CH<sub>3</sub> R = R' = H X = OEt E  
 1f: R = R' = CH<sub>3</sub> R'' = H X = OEt E  
 1g: R = R' = R'' = H X = SEt Z et E  
 1h: R = CH<sub>3</sub> R' = R'' = H X = SEt Z et E





Le méthoxy-1 butène-1 yne-3 **2** de configuration *cis* réagit mole à mole sur le TCNE pour donner le cyclo-butène éthylénique **5**. Ce dernier subit rapidement (15–20 min) une ouverture électrocyclique et conduit au triène conjugué **6**. L'isomère **6Z** se transforme ensuite en dérivé *trans E*. La formation de triènes à conjugaison croisée du type **6** a déjà été signalée à partir de cyclobutènes éthyléniques.<sup>8</sup>

#### DISCUSSION

##### (a) Obtention de triènes à conjugaison croisée

L'étude par RMN <sup>1</sup>H de la réaction TCNE + méthoxy butène-yne **2** met en évidence l'attaque du réactif électrophile sur la triple liaison. La liaison éthylénique n'est pas affectée par l'addition du TCNE et l'isomérisation *cis* → *trans* n'intervient que dans le composé triénique. Si la RMN protonique du fait du petit nombre d'atomes d'hydrogène présent, n'apporte que peu de renseignements, par contre, l'étude en <sup>13</sup>C permet d'attribuer sans ambiguïté une structure triénique croisée aux composés **6** (Tableau 1). Les déplacements chimiques <sup>13</sup>C sont indiqués en ppm/TMS. Pour les carbones des groupes nitriles, on note 4 raies situées entre 110 et 113 ppm pour les deux isomères.

Dans le cas de l'isomère *trans* **6E**, les couplages C–H observés pour les carbones 1, 2 et 4 sont respectivement de 183.6 Hz; 162.5 Hz et 177 Hz. Le spectre <sup>13</sup>C fait également apparaître des couplages <sup>3</sup>J<sub>C–C–H</sub> entre C<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> (6.5 Hz) et C<sub>2</sub> et H<sub>4</sub> (9 Hz) ainsi que des couplages <sup>3</sup>J<sub>C–O–C–H</sub> à travers l'oxygène C(CH<sub>3</sub>)–H<sub>1</sub> (6.2 Hz) et C<sub>1</sub>–H du CH<sub>3</sub> (4.4 Hz).

L'examen des modèles moléculaires suggère que le fragment tétracyano butadiène existe sous la conformation *S trans* tandis que la partie dicyano, méthoxy

butadiène conjuguée serait préférentiellement *S cis*. Malgré cette conformation privilégiée, le diène ne donne pas de cyclo addition 2+4 avec un excès de TCNE ce qui peut être attribué à la présence du substituant dicyano vinyle, attracteur, sur le carbone 3.

L'isomérisation **6Z** → **6E** effectuée à 293 K dans l'acétone d<sub>6</sub> et suivie par RMN permet de vérifier que cette réaction obéit à une loi d'ordre 1: la constante de vitesse mesurée est voisine de 3 × 10<sup>-6</sup> sec<sup>-1</sup>. Il faut noter que l'isomérisation réalisée sur le mélange réactionnel avec un léger excès de TCNE est un peu accélérée (k = 1.8 × 10<sup>-5</sup> sec<sup>-1</sup>) ce qui laisse supposer que le TCNE favorise l'isomérisation dans ce cas.

##### (b) Obtention de cyclohexènes 4: étude de leur stéréochimie

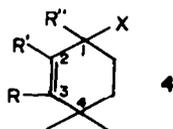
L'étude des cyclohexènes **4** obtenus par réaction du TCNE sur les diènes conjugués **1** montre la présence d'un seul conformère pour ces cycles qui existent sous la forme demi-chaîse.<sup>7</sup> Du fait de la présence de nombreux protons fortement couplés, les spectres RMN sont relativement complexes. Des informations sur la stéréochimie peuvent cependant être déduites d'une analyse partielle (Tableau 2). D'autre part, des expériences d'irradiations multiples réalisées sur les composés **4f** et **4h** ont donné accès aux constantes de couplage et ont permis de préciser la géométrie du substituant sur le carbone 1. C'est ainsi qu'on détermine, avec le thioéther **4h**, les constantes suivantes: (3' = CH<sub>3</sub>) <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub> = 2.2 Hz; <sup>4</sup>J<sub>2-3</sub> = 1.4 Hz; <sup>5</sup>J<sub>1-3</sub> = 2.2 Hz; et [<sup>5</sup>J<sub>1-4a</sub> + <sup>5</sup>J<sub>1-4b</sub>] = 4.8 Hz. De la même façon le cyclohexène **4f** donne les couplages [<sup>5</sup>J<sub>1-4a</sub> + <sup>5</sup>J<sub>1-4b</sub>] = 3 Hz. La grandeur des constantes de couplage homoallyliques <sup>5</sup>J est en faveur d'une position axiale pour le proton H<sub>1</sub> et équatoriale pour les substituants OEt et SEt.<sup>9</sup>

Dans tous les cyclohexènes envisagés, sauf **4e**, on note un déblindage des protons du substituant X par rapport aux diènes de départ: de 0.17 à 0.30 ppm pour les CH<sub>2</sub> et de 0.06 à 0.09 ppm pour les CH<sub>3</sub>. Ce résultat est identique à ce qui est observé dans les bicyclo[2,2,2]octènes, obtenus par réaction du TCNE sur les alcoxy diènes cycliques,<sup>10</sup> dans lesquels le substituant alcoxy est en position équatoriale. Par contre, le composé **4e** qui possède un groupement CH<sub>3</sub> sur le carbone 1 fait apparaître un déplacement vers les champs forts du OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (0.08 ppm pour le CH<sub>2</sub> et 0.05 ppm pour le CH<sub>3</sub>) et un changement de conformation: le substituant éthoxylé est

Tableau 1. Paramètres <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des produits de la réaction du TCNE sur le méthoxy butényne **2Z**

	<sup>1</sup> H			<sup>13</sup> C		
	<b>5Z</b>	<b>6Z</b>	<b>6E</b>	<b>6Z</b>	<b>6E</b>	
δ <sub>1</sub>	6.79	7.17	7.80	δ <sub>1</sub>	165.3	169
δ <sub>2</sub>	5.25	5.77	6.22	δ <sub>2</sub>	100	103
δ <sub>4</sub>	6.35	8.45	8.42	δ <sub>3</sub>	—	161.1
δ <sub>OCH<sub>3</sub></sub>	3.92	4.08	4.02	δ <sub>4</sub>	158.5	155.4
<sup>3</sup> J <sub>1-2</sub>	6	6	12.5	δ <sub>5</sub>	92.8	96.8
				δ <sub>6</sub>	79.1	77.3
				δ <sub>CH<sub>3</sub></sub>	64.6	61.1

Tableau 2. Déplacements chimiques des tétracyano cyclohexènes 4 dans l'acétone



X	R''	R'	R	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_{CH_2}$	$\delta_{CH_3}$
SEt	H	H	H	4.37	5.99	5.99	3.38	3.13	1.36
<sup>g</sup> SEt	H	H	CH <sub>3</sub>	4.12	5.62	1.90	3.13	2.98	1.36
<sup>h</sup> OAc	H	H	H	6.10	6.10	6.10	3.43	—	2.23
<sup>a</sup> OEt	H	H	H	4.83	6.05	6.05	3.35	3.97	1.29
<sup>b</sup> OEt	H	H	CH <sub>3</sub>	4.78	5.80	1.92	3.27	3.95	1.29
<sup>c</sup> OEt	CH <sub>3</sub>	H	H	1.77	6.18	6.18	3.53 3.36	3.67	1.20
<sup>e</sup> OEt	H	CH <sub>3</sub>	H	4.75	1.93	5.70	3.27	4.08	1.32
<sup>d</sup> OEt	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4.73	1.85	1.85	3.24	4.10	1.32
<sup>f</sup>									

alors axial et le méthyle équatorial. Le déplacement chimique de ce dernier (1.77 ppm) est analogue à celui observé dans les bicyclo[2,2,2]octènes pour un méthyle équatorial (1.65 ppm).

Le changement de conformation du groupe OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, lorsque l'on fixe un CH<sub>3</sub> sur le carbone 1, peut se justifier par les différences d'énergie libre des substituants OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et CH<sub>3</sub> axiaux ou équatoriaux.<sup>11</sup>

Les protons méthyléniques des groupes OEt et SEt sont diastéréotopiques du fait de la présence du carbone 1 asymétrique en  $\alpha$ . Cependant leur non-équivalence magnétique n'est mise en évidence que si R'' ou R' sont des CH<sub>3</sub> (cas 4d, 4e, 4f). La présence du substituant R' = CH<sub>3</sub> se traduit par une rotation gênée du OEt qui se répercute sur les déplacements chimiques du C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; le déblindage du CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> est plus important respectivement de 4 et 1.5 Hz qu'en l'absence de ce substituant.

### (c) Etude cinétique de la réaction de cycloaddition

**Formation de cyclobutanes.** Les diverses études cinétiques effectuées sur la réaction entre le TCNE et les éthers d'énol<sup>4,13,14</sup> ou les diènes conjugués<sup>5</sup> ont montré que l'addition suivait une cinétique d'ordre 2. Cependant, avec les diènes linéaires 1 que nous avons envisagés la réaction est extrêmement rapide et exothermique et ne peut être suivie par RMN. Aussi avons-nous fait réagir les diènes de façon compétitive afin d'avoir des informations sur l'influence de la substitution et de la géométrie ainsi que du solvant. Le traitement cinétique de telles réactions concurrentes montre que le rapport des constantes de vitesse de réaction pour 2 diènes A et B  $k_A/k_B$  peut être obtenu simplement en portant log [A] en fonction de log [B]: la pente de la droite obtenue donne  $k_A/k_B$ .<sup>5,14</sup> C'est ainsi que l'on obtient les valeurs suivantes pour une réaction effectuée dans CCl<sub>4</sub> à 313 K:

thio éther 1h Z	1 (valeur référence)
thio éther 1h E	3.3
éther 1f E	5
	2
méthyl-4 dihydro-2,3 anisole 2	

De même, le rapport des constantes de vitesse a pu être mesuré dans l'acétone pour trois couples d'isomères *cis-trans*: 1a k *trans*/k *cis* = 10, 1g 4, 8 et 1h 3.3.

Ces résultats montrent que la vitesse varie très peu avec la substitution O ou S, la géométrie Z ou E et la conformation *S cis-S trans*. La réactivité est donc très différente de celle observée lors de l'hydrolyse acide de ces composés diéniques:

1f E	$940 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-115}$	134.3
1h Z	$7 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-116}$	1 (valeur référence)
1h E	$8.6 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-116}$	1.2

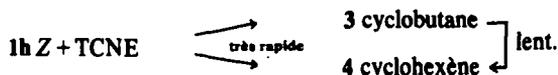
mais assez comparable à celle mise en évidence par la réaction du diphenylcétène sur ces mêmes substrats, réaction qui conduit également à des produits d'addition 1-2 et 1-4.<sup>17</sup>

**Transformation du cyclobutane 3 en cyclohexène 4.** Si les cyclobutanones obtenues par réaction du diphenylcétène sur les diènes sont des produits stables, il n'en est pas de même des tétracyano cyclobutanes 3 qui évoluent spontanément en cyclohexènes 4. Un exemple de cette transformation a déjà été signalé lors de la réaction du TCNE sur le diphenyl-1,1 butadiène-1,3.<sup>3</sup> Dans le cas des diènes fonctionnels, les cyclobutanes ne sont mis en évidence qu'avec les substituants S C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, si la configuration du diène est Z. Avec l'éthylthio-1 butadiène 1g, le mélange réactionnel initial (50% cyclobutane, 50% cyclohexène) ne comporte plus que 20% de cyclobutane au bout de 28 h à 298 K dans l'acétone. Son homologue méthylé en 3, 1h, présente un mélange contenant 24% de cyclobutane aussitôt l'addition de TCNE et au bout de 10 min à 313 K, la RMN ne détecte plus que le cyclohexène. L'étude cinétique de cette transformation a été réalisée avec l'éthylthio-1, méthyl-3, butadiène-1,3 Z 1h. A 313 K, avec l'acétone comme solvant, on peut déterminer la constante de vitesse  $k_1$  de cette réaction d'ordre 1 et connaissant la vitesse de la transformation  $k_2 = 8 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  remonter à la composition initiale du mélange, au temps  $t=0$ , en faisant l'hypothèse que le

diène réagit instantanément, soit:

$t = 0$  cyclobutane 65% cyclohexane 35%

Si la réaction est effectuée à 233 K, on constate que la transformation du cyclobutane est très lente (aucune variation notable de concentration en 30 min) et le mélange obtenu contient 60% de cyclobutane. Ces résultats mettent en évidence la formation concurrente du cyclobutane et du cyclohexène à partir du même composé de départ.



La température ne semble pas avoir d'influence sur le rapport 3/4 qui reste voisin de 1.7. Un intermédiaire diradicalaire ayant été postulé pour expliquer cette transformation,<sup>18</sup> nous avons repris les mêmes expériences en présence d' $\alpha,\alpha'$  azoisobutyronitrile. A 233 K, les pourcentages déterminés par RMN sont analogues à ceux obtenus en l'absence d'initiateur radicalaire mais ce dernier ne joue un rôle actif que pour des températures de l'ordre de 313–353 K.<sup>19</sup> A 313 K, la cinétique de l'isomérisation cyclobutane  $\rightarrow$  cyclohexène ne fait pas apparaître de différences sensibles avec celle observée sans initiateur. De même, le fait d'ajouter dans le mélange réactionnel de l' $\alpha,\alpha'$  azoisobutyronitrile ne change pas le rapport des constantes de vitesse ( $k_{\text{trans}}/k_{\text{cis}}$ : 3.9) pour le diène 1h lorsque la réaction est réalisée de façon compétitive dans l'acétone à 313 K.

Ces résultats semblent mettre en évidence l'absence d'intermédiaires radicalaires lors des cycloadditions 1-2 et 1-4 des isomères *cis* et *trans* des diènes considérés.

(d) Mécanisme de la cycloaddition avec les diènes conjugués 1

La réaction du TCNE sur les éthers d'énol et les anétoles fait intervenir un mécanisme ionique<sup>1,20</sup> tandis que les diènes conjugués permettent l'obtention de cyclohexènes par une réaction concertée<sup>1,4</sup> ou ionique<sup>5</sup> et de cyclobutanes avec un intermédiaire dipolaire.<sup>1</sup> Les diènes étudiés sont des vinylogues d'éthers d'énol et la délocalisation de la chaîne diénique qui a pour effet d'augmenter la charge sur le carbone 4 favoriserait un mécanisme ionique.<sup>17</sup> L'étude cinétique effectuée en fonction du solvant montre une similitude de réactivité entre les isomères *Z* et *E*. Dans le cas de l'éthylthio-1

méthyl-3 butadiène-1,3 1h, l'isomère *Z* donne un mélange initial de cyclobutane 3 (65%) et de cyclohexène (35%) et le *trans E* donne exclusivement le cyclohexène. Si l'on admet une étape initiale identique, le premier stade conduit à un intermédiaire zwitterionique pouvant se cycliser sur le carbone 1 ou le carbone 3.

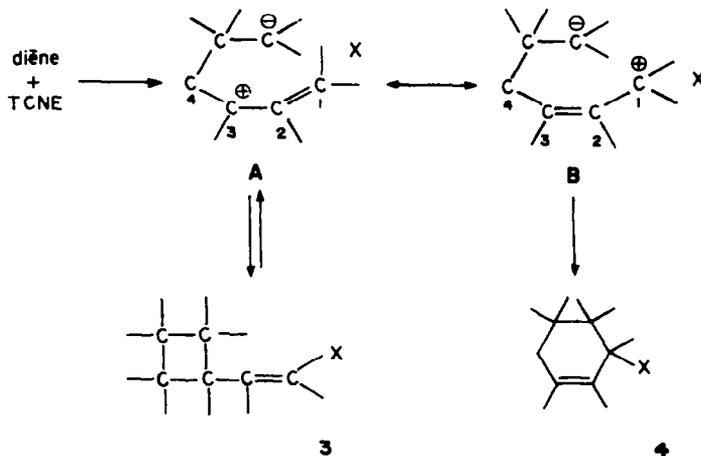
Les spectres RMN des cyclobutanes 3 montrent que ces produits conservent la géométrie *Z* du diène de départ.

	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_5$	$J_{1-2}$	$J_{2-3}$
3g	6.77	5.75	3.35	3.35	9.4	7.6
3h	6.48	5.73	1.80	3.17	10	—

En effet, dans le cas des isomères *trans E* des thio-éthers vinyliques, on note un couplage  $^3J_{1-2}$  de l'ordre de 14–15 Hz alors que les isomères *cis Z* possèdent un  $^3J$  compris entre 9 et 10 Hz.<sup>17</sup>

Ce résultat semble indiquer que la rotation autour de la liaison  $C_1-C_2$  est lente et la cyclisation dépendra de la stabilité relative des formes mésomères A et B ainsi que des effets stériques dans ces deux formes. Avec les diènes linéaires 1 de configuration *E*, l'absence d'effets stériques dans la forme B conduit à la formation des cyclohexènes 4. Par contre, les isomères *Z* des composés soufrés 1g et 1h font apparaître, entre les substituants  $C\equiv N$  et le groupement  $SC_2H_5$ , une interaction qui favorise la cyclisation en cyclobutane 3. Plus la forme A sera stabilisée par rapport à B et plus la formation du cyclobutane sera probable: ainsi l'éthylthio-1 méthyl-3 butadiène-1,3 1h donne 65% de cyclobutane alors que son homologue non méthylé sur le carbone 3 n'en donne que 50%. Dans le cas des isomères *Z* des diènes acétoxylés 1a ou éthoxylés 1b et 1c, la présence de l'oxygène en  $\alpha$  du carbone 1 stabilise suffisamment la forme mésomère B pour que seuls les cyclohexènes soient détectés.

En l'absence d'un mécanisme radicalaire, la transformation cyclobutane 3  $\rightarrow$  cyclohexène 4 aurait lieu par l'intermédiaire des formes A et B puisque le cyclobutane peut exister en équilibre avec le zwitterion.<sup>21</sup> Il est également connu que les vinylocyclobutanes peuvent donner, par transposition sigmatropique 1,3, des cyclohexènes présentant une jonction *trans*.<sup>22</sup> Cependant en l'absence de considérations stéréochimiques sur le cyclohexène, il est impossible de dire si le réarrangement se fait par un mécanisme concerté ou par un mécanisme radicalaire.<sup>23,24</sup> Les transpositions vinylocyclobutanes  $\rightarrow$  cyclohexènes et vinyl cyclopropane  $\rightarrow$  cyclopentènes



demandent des énergies d'activation  $E_a$  de 50 Kcal/mole environ:<sup>25</sup> ce qui correspond à une vitesse de réaction de l'ordre de  $10^{-21}$  sec<sup>-1</sup> à 313 K pour la transformation isopropényl cyclobutane → méthyl-1 cyclohexène.<sup>26</sup> Dans le cas du cyclobutane 3h, la vitesse de la transposition est égale à  $8 \times 10^{-3}$  sec<sup>-1</sup>. Cette grande différence de stabilité peut alors s'expliquer si l'on admet que le cyclobutane est en équilibre avec le zwitterion.

Ces diverses réactions faisant intervenir un mécanisme ionique, il aurait été intéressant de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels. Cependant la réaction effectuée dans l'éthanol ou le méthanol à 203 K ne permet pas de capter le zwitterion:<sup>22</sup> ce résultat étant en accord avec la grande vitesse de cyclisation qui conduit à une rétention de configuration dans les composés 3h et 3g.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation et l'identification des stéréoisomères des diènes fonctionnels linéaires ont déjà été décrites.<sup>7,17</sup> L'addition du tétracyanoéthylène sur les diènes conjugués a été effectuée en solution dans l'acétone ou l'acétone d<sub>6</sub> avec des concentrations en réactif voisines de 1 mole/l. L'identification des différents produits obtenus et les études cinétiques ont été réalisées par RMN avec un spectrographe Varian A 60 A. La mesure des vitesses de réaction a été réalisée de façon compétitive en plaçant dans un tube RMN les deux diènes réagissant à des concentrations de 1 mole/l dans l'acétone. Puis on ajoute du TCNE par petites fractions et l'intégration RMN, après chaque addition, donne les concentrations [A] et [B] pour chacun des diènes dans le mélange. En traçant  $\log [A] = f \log [B]$ , on obtient une droite dont la pente est égale au rapport des constantes de vitesse  $k_A/k_B$ . L'analyse par les moindres carrés donne un coefficient de régression  $R^2 = 0.99$ . Les expériences d'irradiations multiples ainsi que les spectres <sup>13</sup>C ont été enregistrés au moyen d'un appareil Varian XL 100-12 (SW 6000; AT = 0.666;  $\nu_0 = 25.2$  MHz; 305 K).

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>P. D. Bartlett, *Quart. Rev.* **24**, 473 (1970).
- <sup>2</sup>C. A. Stewart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 117 (1962).
- <sup>3</sup>J. J. Eisch et G. R. Husk, *J. Org. Chem.* **31**, 589 (1966).
- <sup>4</sup>F. Effenberger et O. Gerlach, *Chem. Ber.* **107**, 278 (1974).
- <sup>5</sup>C. A. Stewart, Jr., *J. Org. Chem.* **28**, 3320 (1963).
- <sup>6</sup>J. K. Williams, D. W. Wiley et B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2210 (1962).
- <sup>7</sup>J. P. Gouesnard, G. J. Martin et M. Blain, *Tetrahedron* **30**, 151 (1974).
- <sup>8</sup>E. F. Kiefer et C. H. Tanna, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4478 (1969).
- <sup>9</sup>S. Sternhell, *Quart. Rev.* **23**, 236 (1969); R. J. Abraham, *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists* (Edité par D. W. Mathieson), p. 145. Academic Press, New York (1967).
- <sup>10</sup>J. P. Gouesnard, *Tetrahedron* **34**, 2089 (1978).
- <sup>11</sup>M. Hanack, *Conformation Theory*, p. 103. Academic Press, New York (1965).
- <sup>12</sup>R. Huisgen et G. Steiner, *Tetrahedron Letters* 3763 (1973).
- <sup>13</sup>R. Huisgen et R. Schug, *J.C.S. Chem. Comm.* 59 (1975).
- <sup>14</sup>S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, p. 98. McGraw-Hill, New York (1960).
- <sup>15</sup>J. P. Gouesnard et M. Blain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 338 (1974).
- <sup>16</sup>J. P. Gouesnard, Résultats non publiés.
- <sup>17</sup>J. P. Gouesnard, *Tetrahedron* **30**, 3113 (1974).
- <sup>18</sup>W. C. Herndon et J. Feuer, *J. Org. Chem.* **33**, 417 (1968).
- <sup>19</sup>J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Chimie Organique Moderne*, p. 756. Ediscience, Paris (1968).
- <sup>20</sup>R. Huisgen et G. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5054, 5055, 5056 (1973).
- <sup>21</sup>R. Schug et R. Huisgen, *J.C.S. Chem. Comm.* 60 (1975).
- <sup>22</sup>R. Huisgen, R. Schug et G. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **13**, 80 (1974).
- <sup>23</sup>R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, p. 121. Academic Press, New York (1970).
- <sup>24</sup>Nguyen Trong Anh, *Les Règles de Woodward-Hoffmann*, p. 60. Ediscience, Paris (1970).
- <sup>25</sup>M. R. Willcott, R. L. Cargill et A. B. Sears, *Prog. Phys. Org. Chem.*, Vol. 9, pp. 40, 47. Interscience, New York (1972).
- <sup>26</sup>R. J. Ellis et H. M. Frey, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2076 (1963).