

UNE ETUDE DE LA CONJUGAISON ENTRE UN SYSTEME AROMATIQUE ET UN CYCLE A TROIS CHAINONS

PAULE CASTAN

Laboratoire de Chimie de Coordination, B.P. 4142, 31030 Toulouse, France

et

ANDRÉ LOPEZ et ROBERT MARTINO

Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, E.R.A. No. 264, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cedex, France

(Received in France 1 September 1978; Received in the UK for publication 20 November 1978)

Abstract—Electron delocalization between a three membered ring (aziridinyl, cyclopropyl, oxiranyl) and an aromatic group was revealed by magnetic rotatory polarization. This conjugation varies according to the relative conformations of these two groups.

Le problème de la conjugaison entre les cycles à trois chaînons et les systèmes p ou π électroniques adjacents a été maintes fois abordé tant du point de vue théorique¹⁻³ qu'expérimental.²⁻¹⁰ La plupart de ces travaux se rapportent au cyclopropane et non aux homologues hétéroatomiques de ce dernier.

Pour notre part nous nous sommes attachés dans un premier temps à mettre en évidence une telle conjugaison entre cycle aziridine et cycle arylé, et, la seule méthode qui nous ait permis d'obtenir des résultats non ambigus a été la polarisation rotatoire magnétique ou effet Faraday.¹⁰

L'effet Faraday est en effet une méthode particulièrement sensible à tout phénomène de délocalisation, celui-ci se traduit par le fait que la valeur de la rotation magnétique moléculaire $[\rho]_M$ est alors très supérieure à la valeur théorique de cette même grandeur calculée en utilisant un modèle à liaisons localisées.^{11,12} La différence $E = [\rho]_{M,exp.} - [\rho]_{M,calc.} > 0$ qui représente l'exaltation de la rotation magnétique peut alors directement être reliée à des particularités structurales des molécules étudiées.

Dans ce travail nous avons tenté de généraliser l'étude effectuée sur les aziridines à l'observation de toute délocalisation pouvant exister entre un cycle arylé et un cycle à trois chaînons, en l'étendant en particulier aux cas des systèmes pour lesquels par suite de gênes stériques nous pensions que la conjugaison ne pourrait se faire de façon optimale ou même serait complètement empêchée.

Avant d'entreprendre cette étude proprement dite, nous avons dû, à fins de comparaisons, étudier, toujours par la polarisation rotatoire magnétique, un certain nombre de molécules comportant le motif "styrène", molécules dans lesquelles la conjugaison n'est pas discutée et les valeurs des angles bien connues.

Les rotations magnétiques moléculaires

Les rotations magnétiques moléculaires expérimentales ont été mesurées dans les conditions habituelles du laboratoire^{11,12} ($\lambda = 0.578 \mu$, $T = 273$ K). Les composés liquides sont étudiés à l'état pur, les autres dans le THF et à des concentrations voisines de la saturation. Les valeurs indiquées représentent les moyennes de plusieurs mesures.

L'incertitude sur les mesures varie de 0.8% à 1.5% suivant que l'étude est réalisée sur des composés à l'état pur ou en solution.

Les rotations magnétiques moléculaires calculées le sont à partir de la systématique de Gallais *et al.*¹¹⁻¹⁴ cependant nous avons du faire quelques réserves à l'utilisation de cette systématique:

Cette dernière a été établie à partir de molécules linéaires et, les molécules cycliques même saturées présentent un défaut systématique à la loi d'additivité des liaisons. Ce fait peut être mis en évidence pour les cyclopentanes et les cyclohexanes.¹⁵

L'appréciation du module de rotation magnétique des liaisons C-N et C-O présente des difficultés, celui-ci variant beaucoup avec l'angle de liaison C-N-C et C-O-C.

Nous avons donc appliqué le mode de calcul suivant: dans la mesure où nous étudions des séries homogènes, il nous a paru plus rationnel de déterminer pour chaque type de cycle, une contribution globale en retranchant de la mesure expérimentale la rotation des différents substituants calculée en utilisant la systématique des liaisons localisées de Gallais.¹¹

Le Tableau 1 renferme les rotations magnétiques moléculaires expérimentales des C-alkyl aziridines et des oxirannes qui ont permis de calculer la valeur des motifs.

Ne disposant pas de cyclopropanes alkylés, il ne nous a pas été possible de déterminer de la même façon la valeur théorique du module cyclopropyle. Nous prendrons donc comme valeur de base celle obtenue en appliquant la systématique de Gallais *et al.*,¹¹ $[\rho]_M$ (cyclopropyle) = $3[\rho]_M$ (C-C) + $5[\rho]_M$ (C-H) = 191, 75 μ r.

Mais, cette valeur est surestimée d'environ 15 μ r par analogie avec la différence observée entre les valeurs "expérimentales" et "théoriques" des radicaux aziridinyle et oxirannyle ainsi que des radicaux cyclopentyle et cyclohexyle (vide supra).

L'ensemble des incréments adoptés est rassemblé dans le Tableau 2.

Quoi qu'il en soit, la différence $[\rho]_{M,exp.} - [\rho]_{M,calc.}$ traduit la contribution de la délocalisation entre les deux cycles.

Molécules du "type styrène"

Nous avons rassemblés dans le Tableau 3 à côté des résultats d'effet Faraday et de la valeur $E =$

Tableau 1. Rotations magnétiques moléculaires des C-alkyl aziridines et oxirannes

No.	Composé	$[\rho]_M$ exp.	No.	Composé	$[\rho]_M$ exp.
1	Aziridine	200†	6	Oxiranne	138
2	Méthyl-2 aziridine	224	7	Méthyl-2 oxiranne	224
3	Ethyl-2 aziridine	347	8	Ethyl-2 oxiranne	294
4	Diméthyl-2,2 aziridine	359	9	trans Diméthyl-2,3 oxiranne	305
5	trans-Diméthyl-2,3 aziridine	361	10	cis Diméthyl-2,3 oxiranne	305

† $\mu r = \text{microradians Gauss}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Tableau 2. Valeur des incréments adoptés pour certains substituants

Rotation magnétique moléculaire	Origines de la valeur:
du radical: (μr)	
Aziridyle	173 Voir Tableau 1
Oxiranyle	117 Voir Tableau 1
Cyclopropyle	192 Application de la systématique de Gallais <i>et al.</i> ¹¹
Phényle	778 Moyenne des dérivés mono-alkylés du benzène ¹⁵
Naphthyle	1851 Moyenne des éthyl-1 et éthyl-2 naphthalènes (2029 et 2019 μr)
Mesityle	935 Triméthyl-1,3,5 éthyl-2 benzene (1108 μr)
Benzyle	861 Phényle + $\rho_{M(C-C)} + 2\rho_{M(C-H)}$

$[\rho]_M$ exp. - $[\rho]_M$ calc. qui traduit l'effet global attribué à la conjugaison, les données angulaires données par la littérature relatives à l'angle entre le groupement phényle et la double liaison. En effet, la conformation relative des groupements aromatiques et des doubles liaisons a fait l'objet de nombreuses études par spectrométrie UV,¹⁷ moments dipolaires,¹⁸ effet Kerr,^{5b,19} RMN²⁰ et RX.²¹

Comparons dans le Tableau 3 une série comportant le même motif conjugué par exemple: styrène et homo-

logues (produits 11-16). Dans le styrène, composé qui nous servira de référence, car il est bien connu que la conformation du phényle est telle que la conjugaison est maximale, l'exaltation de conjugaison est de 159 μr , alors qu'elle est de 70 μr pour 16. C'est ainsi, que l'introduction d'un méthyle en position géminée (13), en cis (15), entraîne des contraintes stériques et que la conformation ne peut alors être telle que la conjugaison soit maximale; les mesures de l'exaltation E confirment alors cette tendance et E diminue quand θ augmente. Par contre, l'introduction d'un méthyle en trans (14) ne perturbe en rien la conjugaison et même la favorise légèrement.

Si nous considérons le trans-stilbène (18), nous constatons l'importance de la délocalisation introduite par la présence des deux groupements phényles (E = 753 μr).

La possibilité de conjugaison demeure importante dans un système styrénique même quand la valeur de θ (angle dièdre entre le plan de la double liaison et le plan du cycle aromatique), est voisine de 50°; c'est le cas de 17, 19, 21 et 22 pour lesquels les plans des noyaux aromatiques adoptent des conformations en hélice de manière à minimiser les contraintes stériques.

Cette étude qualitative des composés de type styrène nous permet donc d'affirmer que l'effet Faraday paraît être une méthode particulièrement adaptée tant à l'étude de la délocalisation électronique qu'à celle des gênes même minimales apportées à la délocalisation par des contraintes stériques.

Tableau 3. Rotations magnétiques moléculaires de quelques hydrocarbures oléfiniques

Composé	No.	$[\rho]_M$ exp. μr	$[\rho]_M$ calc. μr	E μr	Concentration en %	θ †
Styrène	11	1182	1023	159	pur	0°
Mésityl éthylène	12	1240	1170	70	pur	50°
Phényl-2 propène-1	13	1217	1085	132	pur	32°
trans Phényl-1 propène-1	14	1288	1085	203	pur	0°
Phényl-1 méthyl-2 propène-1	15	1319	1207	112	pur	25° ¹⁷ 35° ^{5b,19} 60° ¹⁸
Phényl-2 méthyl-3 butène-2	16	1279	1209	70	pur	
Diphényl-1,1 éthylène	17	2074	1803	271	pur	37° ^{21b}
trans Stilbène	18	2556	1803	753	18	0°
cis Stilbène	19	2243	1803	440	10	30° ^{2b}
Diphényl-1,1 méthyl-2 propène-1	20	2169	1927	242	pur	
Triphényl-1,1,2 éthylène	21	3392	2582	810	30	
Tétraphényl-1,1,2,2 éthylène	22	4247	3361	886	6-7	$\phi^1 C=C \phi^2$ ϕ^3 ϕ^4 $\phi^1: 43^\circ$ $\phi^2: 45^\circ$ $\phi^3: 46^\circ$ $\phi^4: 57^\circ$ (5b et 19)

† θ : angle dièdre entre le plan du noyau aromatique et celui de la double liaison.

Etude des C-aryl aziridines, phényl-oxiranes, phényl-cyclopropanes

Les Tableaux 4 et 5 renferment les rotations magnétiques moléculaires de différents C-aryl aziridines phényl-oxiranes et phényl-cyclopropanes, l'examen des résultats obtenus permet de mettre en évidence l'existence d'une délocalisation électronique entre le phényle et le cycle triatomique: $E = 83 \mu r$ pour le phényl-2 aziridine (23), $E = 51 \mu r$ pour le phényl-2 oxiranne (46) et $E = 100 \mu r$ pour le phényl-1 cyclopropane (52). Cependant cette délocalisation est nettement moins importante que dans le cas du styrène (conjugaison entre orbitales π pures), car nous avons à faire à une interaction entre orbitales π d'un cycle aromatique et des orbitales de type WALSH contenues dans le plan du petit cycle.

Pour une même structure de base, nous constatons que l'exaltation décroît dans l'ordre cyclopropane > aziridine > oxiranne. Ce phénomène peut s'expliquer par l'électronégativité des atomes d'oxygène et d'azote qui diminuent la possibilité de délocalisation phényl-petit cycle.

Quand on intercale entre le noyau aromatique et le petit cycle un méthylène (cas du benzyl-2 aziridine 24, benzyl-2 oxiranne 50 et benzylcyclopropane 56), nous relevons une exaltation pratiquement négligeable compte tenu de la précision des mesures.

D'autre part, cette conjugaison ne pourra avoir lieu que quand les plans du noyau aromatique et du petit cycle seront sensiblement perpendiculaires alors, le plan du cycle aromatique est confondu avec celui qui vient bissecter le petit cycle (Figure: conformation A), c'est le cas des composés 23, 46 et 52.

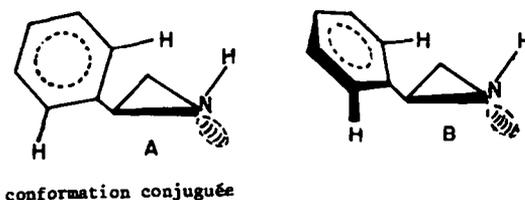


Fig. 1.

Tableau 4. Rotations magnétiques moléculaires de quelques aryl-aziridines

Aziridine	No.	$[\rho]_M$ exp. (μr)	$[\rho]_M$ calc. (μr)	E (μr)	Concentration (%)
Phényl-2	23	1062	979	83	pur
Benzyl-2	24	1076	1053	23	pur
Mésityl-2	25	1125	1127	-2	14 à 28
α -Naphthyl-2	26	2080	2042	38	23 à 24
β -Naphthyl-2	27	2147	2042	105	21 à 24
Phényl-2 méthyl-2	28	1077	1060	17	pur
cis Phényl-2 méthyl-3	29	1081	1060	21	21 à 26
trans Phényl-2 méthyl-3	30	1146	1060	86	24 à 28
Phényl-2 t-butyl-2	31	1257	1271	-14	16
trans Phényl-2 t-butyl-3	32	1367	1271	96	30
Phényl-2 benzyl-2	33	1866	1832	34	60
cis Phényl-2 benzyl-3	34	1943	1832	111	10 à 27
trans Phényl-2 benzyl-3	35	1906	1832	74	58
Diphényl-2,2	36	1778	1759	19	68
cis Diphényl-2,3	37	1852	1759	93	20 à 24
trans Diphényl-2,3	38	1847	1759	88	53 à 59
Diphényl-2,2 méthyl-3	39	1872	1840	32	16 à 21
cis Diphényl-2,3 méthyl-2	40	1860	1840	20	16
trans Diphényl-2,3 méthyl-2	41	1910	1840	70	20
Phényl-3 triméthyl-2,2,3	42	1226	1222	2	11
Diphényl-2,2 diméthyl-3,3	43	1913	1921	-8	20
cis Diphényl-2,3 diméthyl-2,3	44	1947	1921	26	17
trans Diphényl-2,3 diméthyl-2,3	45	1941	1921	20	12

Tableau 5. Rotations magnétiques moléculaires d'aryl-oxiranes et d'aryl-cyclopropanes

Oxiranes	No.	$[\rho]_M$ exp. (μr)	$[\rho]_M$ calc. (μr)	E (μr)	Concentration (%)
Phényl-2	46	974	923	51	pur
Phényl-2 méthyl-2	47	979	1004	-25	pur
cis Phényl-2 méthyl-3	48	1002	1004	-2	66
trans Phényl-2 méthyl-3	49	1077	1004	73	pur
Benzyl-2	50	979	996	-17	pur
Mésityl-2	51	1061	1070	-9	16
Cyclopropanes	No.	$[\rho]_M$ exp. (μr)	$[\rho]_M$ calc. (μr)	E (μr)	Concentration (%)
Phényl-1	52	1107	999	108	pur
Phényl-1 méthyl-1	53	1105	1080	25	pur
cis Phényl-1 méthyl-2	54	1188	1080	108	20
trans Phényl-1 méthyl-2	55	1222	1080	142	23
Benzyl-1	56	1106	1072	34	19
Mésityl-1	57	1147	1146	1	5

Nous avons pu montrer par RMN dans le cas des aziridines, que cette conformation n'est pas stériquement la plus stable, car le noyau aromatique a un encombrement apparent proche du maximum vis-à-vis de la sonde intramoléculaire NH qui s'inverse;²² cette conformation ne peut être privilégiée que par l'effet électronique stabilisant, dû au recouvrement orbitalaire.

Si l'on introduit des substituants en cis ou en gem sur le petit cycle, ou en ortho sur le noyau aromatique, les effets stériques dus à la présence de ces substituants peuvent être supérieurs à la stabilisation électronique. Dans ce cas, la conformation privilégiée de l'ensemble du système s'écarte de la conformation bissectée et peut même devenir perpendiculaire si les interactions stériques sont dues à la présence de substituants très encombrants.

Dans tous les cas, les possibilités de conjugaison diminuent et, en effet en relevant les valeurs de l'exaltation de ces composés encombrés on peut constater: l'introduction d'un substituant en gem sur le petit cycle impose des contraintes stériques telles que le recouvrement orbitalaire est considérablement diminué d'où, la très faible valeur expérimentale de l'exaltation; c'est le cas des aziridines 28, 31, 33 et 36, de l'oxiranne 47, et du cyclopropane 53.

Par contre, l'étude des dérivés cis substitués ne conduit pas à des résultats aussi homogènes: alors que pour l'aziridine 29 et pour l'oxiranne 48, la valeur E est faible et indique une diminution de conjugaison, la même constatation ne peut être faite pour le cis phényl-1 méthyl-2 cyclopropane (54). Cette anomalie est certainement liée à la structure du petit cycle: les cycles oxiranne et aziridine sont plus petits que le cyclopropane et, de ce fait deux substituants cis sont plus éloignés dans ce dernier.²³ Par contre, deux substituants géminés auront des contraintes stériques identiques et cela quel que soit le type de petit cycle.

Cas des cis diphenyl-2,3 aziridine (37) et cis phényl-2 benzyl-3 aziridine (34). Pour le premier des composés on peut envisager la même explication que pour le cis stilbène (les deux noyaux aromatiques adoptent une position symétrique en hélice, légèrement décalée par rapport à la conformation bissectée), ce qui entraîne (*E*)-cis diphenyl-2,3 ~ (*E*)-trans diphenyl-2,3; le cas de la cis phényl-2 benzyl-3 aziridine (34), est plutôt surprenant. Le phényl du benzyl doit se trouver dans une position telle qu'il ne vient pas perturber le cycle aromatique en cis, puisque l'on trouve une exaltation notable ($E = 111 \mu r$), ou bien faut-il pour ce composé envisager que la délocalisation entre les deux cycles puisse se faire dans l'espace, phénomène qui a déjà pu être mis en évidence par effet Faraday.²⁴

Pour les composés C-arylés trans disubstitués, le noyau aromatique adoptera une conformation bissectée (aziridines 30, 32, 35, 38, oxiranne 49 et cyclopropane 55), nous retrouvons alors pour ces produits la même valeur de E que pour les composés de référence (23, 46 et 52).

La trans diphenyl-2,3 aziridine (38) nous apporte des renseignements sur le pouvoir conjuguatif de ces petits cycles à trois chaînons; en effet, si l'on compare les couples styrene (11), trans stilbène (18) et phényl-2 aziridine (23) et trans diphenyl-2,3 aziridine (38), nous constatons que les exaltations sont comparables dans chacun des cas. Nous pouvons donc en conclure que contrairement à une double liaison, un cycle aziridine ne transmet pas les effets électroniques. Ceci est en accord avec les travaux de Taylor⁶ et d'Hoffmann.¹⁸

Enfin, les contraintes stériques imposant la rotation du noyau aromatique, peuvent résulter de l'introduction de substituants sur ce dernier en position ortho: c'est le cas des mésityl-2 (aziridine 25, oxiranne 51, cyclopropane 57), mais aussi de l' α -naphthyl-2 aziridine (26). Pour ces composés, la conformation du système aromatique doit s'écarter de la conformation conjuguée et le recouvrement entre système π et orbitales de Walsh doit être faible.¹⁸ comme le montrent les valeurs de l'exaltation de la rotation magnétique moléculaire ($\theta = 90^\circ$ pour la mésityl-2 aziridine, $E = -2 \mu r$). Par contre, pour la β -naphthyl-2 aziridine (27), le deuxième noyau aromatique du substituant β -naphthyl est divergent et ne vient en rien perturber la conformation bissectée d'où: E (phényl-2 aziridine) ~ E (β -naphthyl-2 aziridine).

Ces constatations sur les conformations relatives substituant-petit cycle avaient pu déjà être faites, après une étude RMN de la répartition des deux invertomères.²²

CONCLUSION

Cette étude montre bien que la délocalisation électronique entre un cycle à 3 chaînons et un chromophore varie en fonction de leurs conformations relatives, ce qui est l'inverse des observations faites par De Boer à la suite d'une étude en SPE sur une série d'aryl-cyclopropanes α -alkylés.^{8c}

La conjugaison est maximum dans la conformation bissectée, nulle dans la conformation perpendiculaire.

Nous pouvons en outre, affirmer que ces cycles à 3 chaînons ne transmettent pas les effets de conjugaison et, que l'amplitude du phénomène est la plus importante dans les cyclopropanes, puis pour les aziridines et enfin, pour les oxirannes.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}R. Hoffmann et R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5699 (1971) et références citées; ^bR. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 2907 (1970); ^cW. L. Jorgensen et L. Salem, Dans *The Organic Chemist's Book of Orbitals*. Academic Press, New York (1973); ^dG. Collet et G. Leroy, *J. Chim. Phys.* **71**, 1033 (1974); ^eS. Sorriso, F. Stefani, E. Semprini et A. Flamini, *J. Chem. Soc. Perkin II* 374 (1976); ^fC. F. Wilcox, L. M. Loew et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8192 (1973).
²W. J. E. Parr et T. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1033 (1977); et références citées.
^{3a}J. P. Pète, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 357 (1967); et références citées;
^bR. C. Hahn, P. H. Howard et G. A. Lorenzo, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5816 (1971); ^cG. Montaudo et C. G. Overberger, *J. Org. Chem.* **38**, 804 (1973).
^{4a}G. L. Closs et H. B. Klinger, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3265 (1965); et références citées; ^bP. Fischer, W. Kurtz et F. Effenberger, *Chem. Ber.* **106**, 549 (1973); et références citées; ^cP. Lazzeretti, I. Moretti, F. Taddei et G. Torre, *Org. Magn. Res.* **5**, 385 (1973).
^{5a}M. J. Aroney, K. E. Calderbank et H. J. Stootman, *J. Chem. Soc. Perkin II* 2060 (1973); et références citées; ^bB. A. Arbuzov, A. N. Vereshchagin, S. G. Vul'fson et L. A. Monetina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (ed. anglaise)* **205**, 648 (1972); et références citées; ^cS. G. Vul'fson, A. I. Donsokova et A. N. Vereshchagin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (ed. anglaise)* **63** (1975); et références citées.
⁶R. S. Brown et T. G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8025 (1973); et références citées.
^{7a}H. C. Brown et J. D. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2051 (1966); et références citées; ^bY. Kuyusama et Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 204 (1973); ^cV. Mancini, G. Morelli et L. Standoli, *Gazz. Chim. Ital.* **107**, 47 (1977).
^{8a}P. Bruckmann et M. Klessinger, *Chem. Ber.* **107**, 1108 (1974);

- ⁸P. Bruckmann et M. Klessinger, *J. Electron Spectros. Related Phenomena* 2, 341 (1973); ⁹I. Prins, J. W. Verhoeven, Th. J. De Boer et C. Worrell, *Tetrahedron* 33, 127 (1977); et références citées.
- ¹⁰L. V. Vilkov et N. I. Sadova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (ed. anglaise)* 162, 486 (1965); ¹¹J. W. Lauher et J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 561 (1975); ¹²D. J. Williams, P. Crotti, B. Macchia et F. Macchia, *Tetrahedron* 31, 993 (1975).
- ¹³R. Martino, A. Lopez et P. Castan, *Tetrahedron Letters* 3255 (1977).
- ¹⁴F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 70 (1960).
- ¹⁵F. Gallais, D. Voigt et J. F. Labarre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2157 (1960).
- ¹⁶J. F. Labarre, *Ann. Chim.* 8, 45 (1963).
- ¹⁷J. F. Labarre et F. Gallais, *Russ. Chem. Rev.* 40, 346 (1971).
- ¹⁸R. De Malleman et F. Suhner, *Tables de Constantes et Données Numériques. 3-effet Faraday et effet Kerr*, Hermann et Cie, Paris (1951).
- ¹⁹A. Lopez, Thèse Doctorat ès-Sciences (No. d'ordre 753), Toulouse (1977).
- ²⁰H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 619 (1960); et références citées; ²¹D. L. Beveridge et H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5340 (1965).
- ²²H. Lumbroso et P. Rump, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 827 (1953); et références citées.
- ²³P. L. Britton, C. L. Cheng, R. J. W. Le Fevre, L. Radom et G. L. D. Trichie, *J. Chem. Soc., (B)* 2100 (1971).
- ²⁴F. Heatley, M. K. Cox, A. Jones et B. Jacques, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 510 (1976).
- ²⁵A. Moekstra et A. Vos, *Acta. Cryst.* B31, 1722 (1975); ²⁶A. Mugnoli et M. Simonetta, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1831 (1976).
- ²⁷A. Lopez, M. Gauthier, R. Martino et A. Lattes, *Org. Mag. Res.*, soumis pour publication (janvier 1978).
- ²⁸*Tables of Interatomic Distances*, Chemical Society, London (1958).
- ²⁹J. F. Labarre et O. Chalvet, *Tetrahedron Letters* 5053 (1967).