

DICHOISME CIRCULAIRE D'OLEFINES VI ALKYLIDENE-17 ANDROSTANES†

JEAN-MARIE BERNASSAU, MARCEL FETIZON,* ISSAM HANNA, JEANINE RENS et ANTOINETTE VIGER
Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

(Received in France 10 October 1978)

Résumé—L'effet Cotton associé aux alkylidènes-17 (5 α) androstanés est discuté. Les variations importantes du dichroïsme circulaire observées ne sont pas dues à la torsion de la liaison éthylénique dans l'état fondamental. Le modèle A.B.P. permet d'aborder le problème de manière semi-quantitative.

Abstract—The Cotton effect of 17-alkylidene (5 α) androstanés is discussed. The large variations observed in the C.D. values indicated that the role of olefin torsion in the ground state is not significant. A semi quantitative approach based on A.B.P. model is suggested.

INTRODUCTION

L'effet Cotton associé aux oléfines chirales a fait l'objet de nombreux travaux et d'une récente mise au point.²

Le règle de Scott et Wrixon³ suggérée par une approche théorique du problème⁴ semble moins sûre que celle déduite du modèle d'Andersen,⁵ où la polarisabilité des liaisons allyliques joue le rôle essentiel (modèle A.B.P.).⁶

L'influence de la torsion pourrait être notable. Dans un dérivé méthylénique, le chromophore est intrinsèquement symétrique. Au contraire, si la double liaison est dans un cycle, son état fondamental électronique peut ne pas être plan: elle constitue alors un chromophore intrinsèquement dissymétrique. Selon Levin et Hoffmann⁶ une telle déformation jouerait un rôle important pour des angles de torsion d'une dizaine de degrés. Cependant, Andersen, Costin et Shaw⁷ la considèrent comme négligeable dans le cas de dérivés du cédrene pourtant stériquement encombrés.

Il paraît maintenant clair qu'on ne peut comparer que des oléfines de structures voisines. C'est pourquoi Hudec et Kirk² discutant les effets Cotton de près de 300 dérivés éthyléniques après les avoir séparés en quatre classes. Le cas des alkylidène cyclohexanes ou cyclopentanes mérite toutefois une attention particulière.

Ainsi, les éthylidène-3 cholestanes *Z* et *E* ont des effets Cotton de signes opposés,⁸ ce que n'expliquent ni la règle de Scott, ni le modèle A.B.P. Il en est de même des Δ^{17} -prégnènes *Z* et *E*. En vue d'étudier d'un peu plus près ce phénomène, une série d'alkylidène-17 androstanés a été préparée. Ces substances sont très accessibles dans la série *Z* par réaction de Wittig sur l'androstanone-17. Elles présentent d'ailleurs un intérêt

spécial puisqu'en augmentant la grosseur de la chaîne, et par conséquent l'interaction de celle-ci avec le méthylène en 12, on peut espérer "déformer" le chromophore d'une manière contrôlable.

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES OLEFINES

Les oléfines 1, 3, 5, 6 et 7 (Tableau 1) ont été préparées à partir de l'androstanone-17 par réaction de Wittig (Bromure de triphénylalkyl phosphonium et tertibutylate de potassium dans le diméthylsulfoxyde (DMSO)). La réaction ne conduit qu'à un seul des deux isomères possibles. La pureté a été contrôlée par CCM. Les spectres de RMN montrent que tous les composés appartiennent à la même série (*Z* ou *E*); les déplacements chimiques des méthyles en 18 et 19 sont pratiquement identiques.

On sait d'ailleurs que le prégnène-17 obtenu de cette manière est *Z*.⁹ Une confirmation de cette configuration est déduite de l'étude de l'hydroboration de 3: le produit majoritaire de cette réaction de *cis*-addition est l'hydroxy-20 α prégnane 8,⁹ qui a été comparé à un échantillon authentique.⁹

Le Δ^{17} prégnène de configuration *E* (2) a été obtenu par réduction de l'aldéhyde 9 par le mélange LiAlH₄/AlCl₃. Sa stéréochimie a été établie par comparaison du point de fusion et du spectre de RMN avec ceux publiés dans la littérature.¹⁰ De plus, le produit principal d'hydroboration est l'hydroxy-20 β prégnane 10 qui a été identifié à un échantillon authentique.

La préparation de l'isopropylidène-17 androstane 4 est plus délicate: l'acétoxy-3 β (5 α) prégnane one-20 11, traitée par un excès de bromure de méthyl magnésium, conduit au diol 12. Celui-ci est déshydraté lentement en alcool éthylénique 13 par sublimations répétées, en l'absence de tout catalyseur acide, qui donnerait essentiellement l'isomère 14 (Fig. 1).

La structure de 13 est vérifiée par RMN (pas de proton oléfinique, deux groupes méthyle sur une double liaison). L'oxydation de l'alcool 13 à l'aide du carbonate d'argent sur Célite en suspension dans le benzène fournit la cétone 15, finalement réduite par réaction de Wolf-Kishner en carbure 4. Aucune isomérisation n'a lieu lors de ces réactions effectuées en milieu neutre ou basique.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des mesures de dichroïsme circulaire des oléfines 1-7 sont rassemblés dans le Tableau 1.

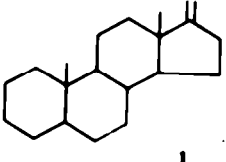
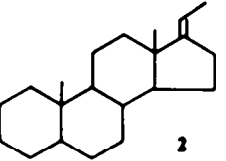
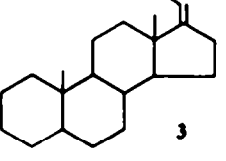
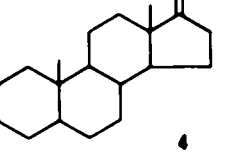
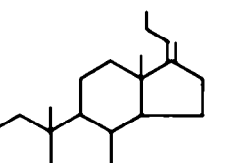
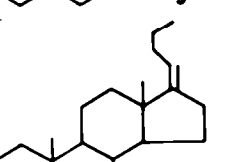
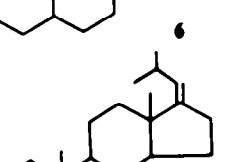
†Vie partie, Voir 1.

*A.B.P. allylic bond polarization.

⁹La réaction d'élimination du 20 β - tosyloxyprégnane dans le HMPT conduit au *Z* - prégnane-17. (F: 89°, $\delta(\text{CH}_2-18)$: 0.86 ppm $\delta(\text{CH}_2-19)$: 0.79 ppm). De la même manière, on passe du 20 α tosyloxyprégnane au *E* - prégnane-17 (F: 83°, $\delta(\text{CH}_2-18)$: 0.73 ppm $\delta(\text{CH}_2-19)$: 0.80 ppm.¹⁰)

¹⁰La description de l'effet Cotton d'une oléfine par les seules données du λ_{max} et du $\Delta\epsilon$ correspondant est insuffisante car plusieurs transitions sont à prendre en considération: le profil de la courbe elle-même est une information. La reproduction de ces courbes est donc justifiée.

Tableau 1

	$\Delta\epsilon$	$\lambda_{(nm)}$	Me 18	Me 19	P
	2.9 3.8	200 193	0.78	0.81	69-71°
1					
	1.6	193	0.73	0.80	83-84°
2					
	-3.4	197	0.85	0.79	88-89°
3					
	-2.8	193	0.95	0.80	127.5°- 128.5°
4					
	-0.6 -2.38	220 211	0.85	0.79	114-116°
5					
	-2.68	209	0.82	0.78	69-70°
6					
	0.01	220	0.85	0.78	111-112°
7					

On a déjà noté que l'effet Cotton du méthylène-17 androstane est positif, contrairement à la règle initiale de Scott et Wrixon 11 (Fig. 2).

En fait, plusieurs transitions interviennent, ce qui se traduit sur la courbe de dichroïsme circulaire par un épaulement. On convient d'appeler λ_1 la transition de plus faible énergie: c'est seulement le signe de l'effet Cotton qui lui est associé que les théories actuelles s'efforcent de prédire.

Les effets Cotton des oléfines isomères 2 et 3, de signes opposés, ne peuvent être expliqués par une simple

comparaison avec des éthyldène cyclohexanes similaires (Fig. 2).

Aucune additivité ne ressort de l'examen des courbes de dichroïsme circulaire des composés 1-4. Des remarques analogues s'appliquent aux éthyldène-3 stéroïdes *Z* et *E*,⁴ ainsi qu'à l'isopropyldène-3 cholestane.⁵ Il semble donc qu'un des aspects importants du phénomène échappe encore à l'explication théorique.

On peut suspecter l'influence de la torsion:⁶ à cet effet un calcul précis de la géométrie de l'état fondamental de ces molécules a été effectué par la méthode du champ de

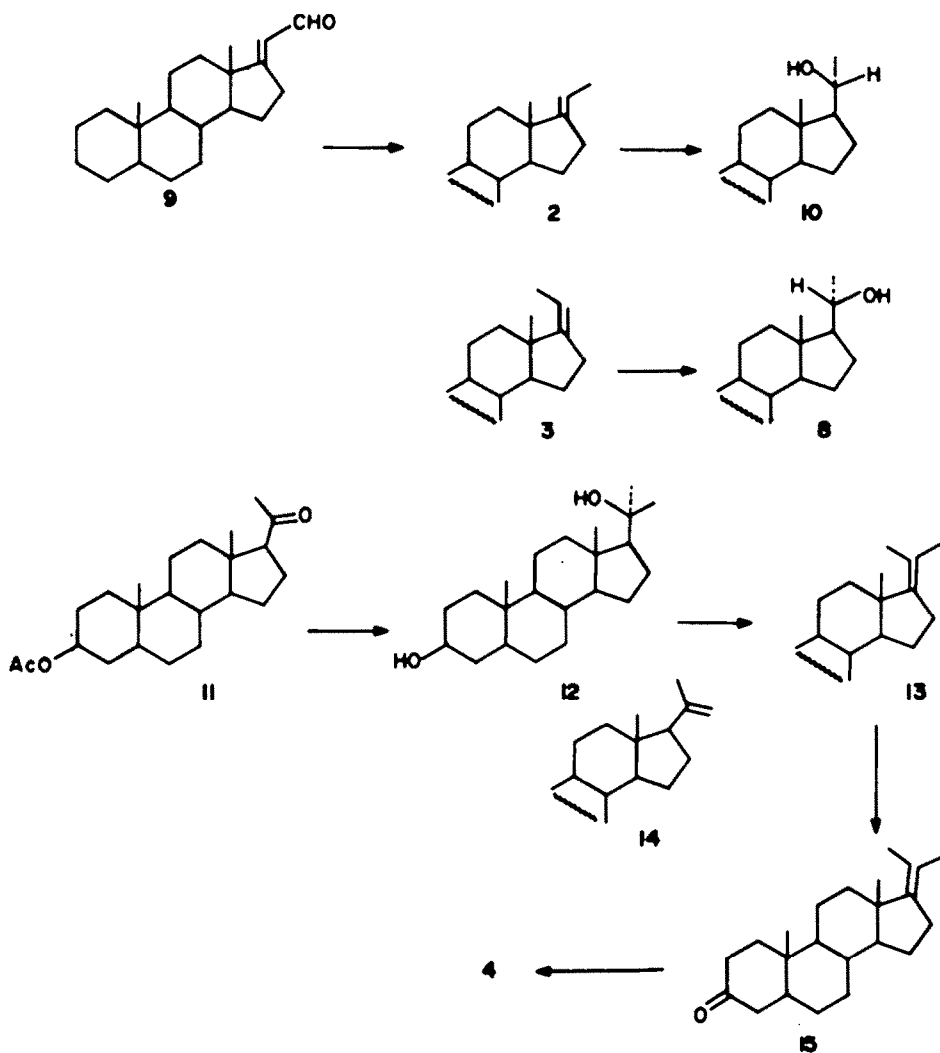


Fig. 1.

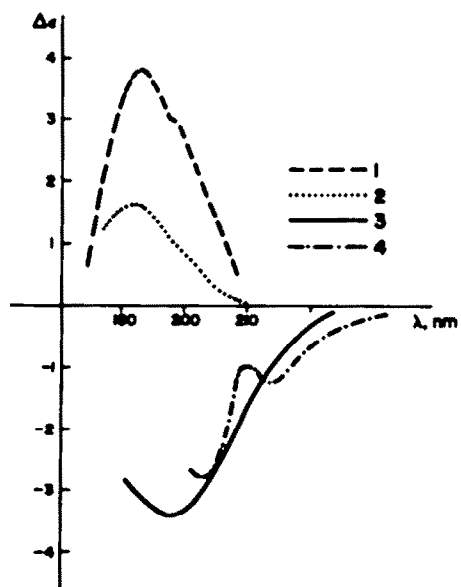


Fig. 2.

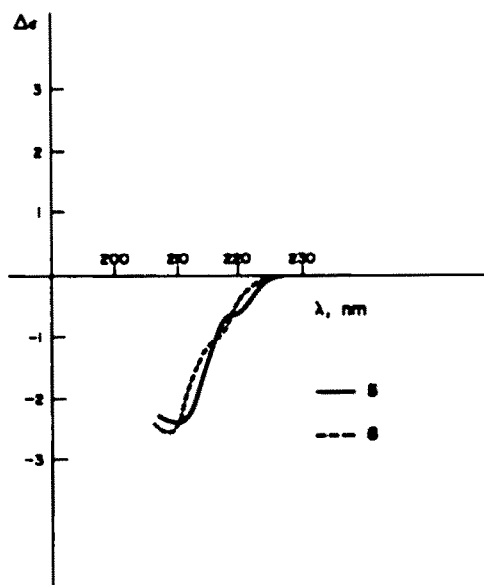


Fig. 3.

force.^{12,13} Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. On voit que les déformations "hors du plan" sont faibles et du même ordre de grandeur, sauf pour l'isopropylidène-17 androstane, qui sera donc classé à part.¹⁴ En particulier ces résultats s'appliquent aux Z-alkylidène-17 androstanes. Ce n'est donc certainement pas la torsion qui est responsable des grandes variations de dichroïsme qui sont observées.

Il paraît surprenant que l'effet Cotton du Z-isobutylidène-17 androstane 7 soit nul. Au sein d'une même série, le modèle A.B.P. d'Andersen pourrait peut-être expliquer ce résultat, comme dans le cas d'éthers ou d'alcools allyliques.¹⁴

La contribution d'un groupe X lié à un carbone allylique repéré dans le référentiel indiqué Fig. 4 est égale à $\eta_X \sin \phi_X$. Dans la i-ème conformation si p_i est le poids de celle-ci, on a:

$$\Delta \epsilon = \sum_i p_i \sum_X \eta_X \sin \phi_X^i$$

avec $\eta_{\text{methyl}} < 0$ et $\eta_{\text{H}} > 0$.

Soit $\Delta \epsilon$, la contribution du squelette androstane au dichroïsme; en appliquant le modèle précédent aux substances 5 et 7, et en utilisant les conformations déduites du calcul par la méthode du champ de force (Tableaux 3 et 4, Fig. 5), on obtient:

$$\Delta \epsilon_s + 0.168 \eta_C - 0.186 \eta_H = 0$$

$$\Delta \epsilon_s + 0.283 \eta_C - 0.335 \eta_H = -0.60$$

soit sensiblement¹

$$\Delta \epsilon_s + 0.18(\eta_C - \eta_H) = 0$$

¹Par contre, les déformations dans le plan, qu'on ne sait pas expliciter pour le moment, peuvent être considérables.

²La polarisation de la liaison C-H est semblable à celle de la liaison C-O ($C^{(+)}-H^{(-)}$).¹⁵ Celle de la liaison C-CH₃ est de signe opposé.

³On rappelle qu'on prend le $\Delta \epsilon$ correspondant à λ_1 , et non celui de λ_{max} .

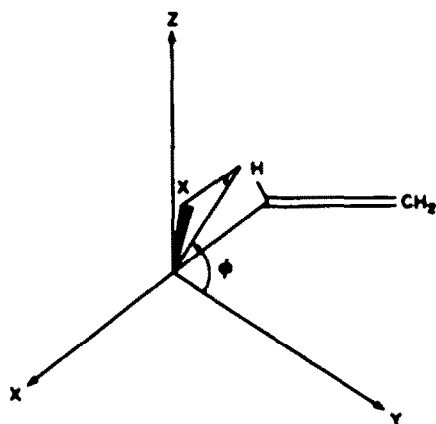


Fig. 4.

$$\Delta \epsilon_s + 0.31(\eta_C - \eta_H) = -0.60$$

d'où:

$$\eta_C - \eta_H = -4.6$$

$$\Delta \epsilon_s = 0.83.$$

Comme la liaison C-H est plus polaire que la liaison C-C, on a:

$$|\eta_C| < |\eta_H|.$$

De fait, des relations:

$$|\eta_C| < |\eta_H|$$

$$\eta_C - \eta_H = -4.6$$

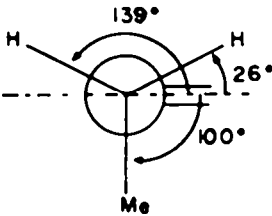
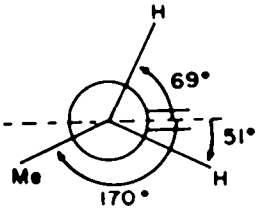
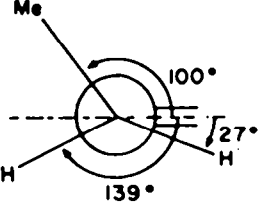
on tire $\eta_H > 0$.

La contribution de squelette ($\Delta \epsilon_s$) représente sensiblement l'effet Cotton du méthylène-17 androstane. Effectivement la mesure donne: $\Delta \epsilon(\lambda_1) = +2.9$. On retrouve bien le signe prévu.

Tableau 2

1			2		
3			4		
5			7		

Tableau 3. Energies et contributions à l'effet Cotton des différentes conformations privilégiées du propylidène-17 (5a) androstane 5

Conformation	Energie K _{cal}	%	Coefficients	
			η _C	η _H
	43.2	15%	-0.98	1.09
	42.8	35%	-0.17	0.16
	42.6	50%	0.98	-1.11
			0.283	-0.335

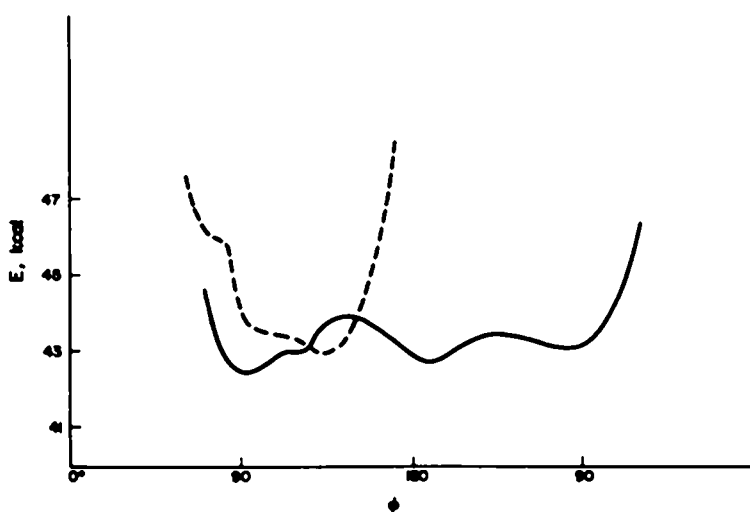


Fig. 5. Variations de l'énergie en fonction de φ du propylidène-17 (—) 5 et de l'isobutylène-17 (5a) androstane 7 (----).

^aCeci revient à ne considérer comme cause de l'effet Cotton que les carbones allyliques 13 et 16.

^bDans le cas d'un groupe R-CH₂ allylique l'expression:

$$\Delta\epsilon_1 = \sum \eta_{\alpha} \sin \phi_{\alpha} \text{ s'écrit:}$$

$$\Delta\epsilon_1 = \eta_{\text{H}} \sin \phi + \eta_{\text{H}} \sin \left(\phi + \frac{2\pi}{3} \right) + \eta_{\text{C}} \sin \left(\phi + \frac{4\pi}{3} \right)$$

c'est-à-dire: $\Delta\epsilon_1 = (1/2)(\eta_{\text{C}} - \eta_{\text{H}}) \sin \phi$.

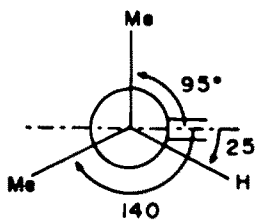
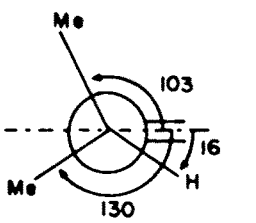
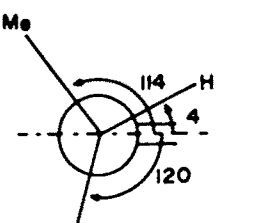
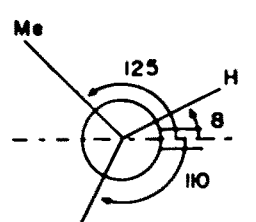
En appliquant le modèle A.B.P. au méthylène-17 androstane,^a avec la valeur η_C - η_H trouvée ci-dessus,^b on obtient: Δε(λ₁) = +1.2.

Les résultats des deux méthodes de calcul sont donc cohérents, bien que l'accord avec les résultats expérimentaux soit encore très imparfait.

CONCLUSION

Les résultats et discussion qui précèdent montrent que l'aspect quantitatif de la théorie du dichroïsme circulaire

Tableau 4. Energies et contribution à l'effet Cotton des différentes conformations privilégiées de l'isobutylgène-17 (5 α)androstane 7

Conformation	Energie K _{cal}	%	Coefficients	
			η_C	η_H
	43.4	30%	0.35	-0.42
	43.3	34%	0.21	-0.28
	43.6	20%	0.05	0.07
	43.8	15%	-0.12	0.14
			0.168	-0.186

laisse encore beaucoup à désirer, même si on se limite à une approche résolument empirique. Seuls commencent à être interprétables les effets Cotton associés à la transition λ_1 . Dans ce cas, l'effet de déformation de l'état fondamental électronique de l'oléfine pour des raisons stériques est négligeable. Evidemment, rien n'est connu en général de la géométrie des états excités.

Il sera donc probablement important dans l'avenir de décomposer la courbe $\Delta\epsilon(\nu)$ expérimentale en somme de gaussiennes chaque fois que ce sera réalisable.

Il est d'autre part vraisemblable qu'une étude quantitative n'est possible que sur des familles homogènes de composés: un examen sommaire des résultats de Hudec et Kirk² à l'aide de la méthode A.B.P. et en utilisant la valeur $\eta_C - \eta_H = -4.6$ est relativement décevant.

L'additivité des divers effets, postulée dans cette théorie, n'est probablement qu'approchée.

De plus, les importantes variations de dichroïsme circulaire constatées dans les éthylidène cyclopentanes et cyclohexanes ne sont encore expliquées par aucun modèle simple.

PARTIE EXPERIMENTALE

Sauf indications contraires, les points de fusion ont été pris sur un bloc Koffler et ne sont pas corrigés. Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'appareils Perkin-Elmer 257 et 457 en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Varian T 60 dans le chloroforme deutérié et sont exprimés en ppm (TMS référence interne). Les courbes de dichroïsme circulaire ont été enregistrées sur un dichrographe Roussel-Jouan, modèle CD 185 dans l'hexane dans une cuve de 1 mm. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme à l'aide d'un polarimètre Perkin-Elmer 141. Les microanalyses ont été effectuées au Laboratoire Central de Microanalyse du CNRS. Tous les composés décrits

dans ce travail présentent une analyse centésimale du carbone et de l'hydrogène compatible avec la structure annoncée à $\pm 0.3\%$ au plus. La chromatographie en couche mince a été systématiquement utilisée pour contrôler la pureté des produits.

Réaction de Wittig. Méthode générale

Dans un tricol équipé d'un réfrigérant on introduit successivement sous azote sec 0.025 mole (9 g) de bromure de méthyltripbénylphosphonium sec dissous dans 100 ml de benzène sec et 0.025 mole (12.5 ml) d'une solution 2 N de tertioamylate de sodium dans le benzène. La formation de phosphorane est instantanée à température ambiante (Apparition d'une coloration jaune foncée). On ajoute alors une solution de 0.019 mole de cétone dans 30 ml de benzène anhydre. On chauffe à reflux sous azote en maintenant l'agitation et suit l'évolution de la réaction par chromatographie sur couche mince. Lorsque celle-ci est terminée, le mélange réactionnel est versé après refroidissement dans une solution glacée de chlorure de sodium. On extrait au benzène. Le produit obtenu est chromatographié sur alumine neutre.

Méthylène-17 (5 α) androstane 1. Rdt.: 94%; Recristallisation dans un mélange éther-méthanol: F = 69–71°; (α)_D = +12.3°; IR: 3085, 1655 et 880 cm⁻¹; RMN: 0.78 (s, 3 H, Me 18), 0.81 (s, 3 H, Me 19), 4.57 (m, 2 H, =CH₂); Analyse C₂₇H₄₈.

Cis (Z) - éthyldène-17 (5 α) androstane 3. Rdt.: 86%; F = 88–89°, litt.¹⁰ F = 89°; (α)_D = +20°; RMN: 0.85 (s, 3 H, Me 18), 0.79 (s, 3 H, Me 18), 0.79 (s, 3 H, Me 19), 1.65 (m, 3 H, Me 21), 5.1 (m, 1 H, =CH–CH₂); Analyse C₂₇H₄₈.

Propylidène-17 (5 α) androstane 5. Rdt.: 33%; Recristallisation dans l'acétone: F = 114–116°; (α)_D = +21.5°; RMN: 0.85 (s, 3 H, Me 18), 0.79 (s, 3 H, Me 19), 0.80 (t, 3 H, Me 22), 2.1 (m, 4 H, 2 CH₂ allyliques), 5.0 (m, 1 H, =CH–); Analyse C₂₇H₄₈.

Butylidène-17 (5 α) androstane 6. Rdt.: 34%; Recristallisation dans l'acétone: F = 69–70°; (α)_D = +24.7°; RMN: 0.82 (s, 3 H, Me 18), 0.78 (s, 3 H, Me 19), 2.0 (m, 4 H, 2 CH₂ allyliques), 5.0 (m, 1 H, =CH–); Analyse C₂₇H₄₈.

Isobutylidène-17 (5 α) androstane 7. Rdt.: 78%; Recristallisation dans l'éthanol: F = 105–106°; (α)_D = +16.8°; IR: 1380 cm⁻¹ (gem-diméthyle); RMN: 0.85 (s, 3 H, Me 18), 0.78 (s, 3 H, Me 19), 2.0 (m, 3 H, protons allyliques), 5.0 (m, 1 H, =CH–); Analyse: C₂₇H₄₈.

Trans (E)-éthylidène-17 (5 α) androstane 2. A une solution de 300 mg d'aldéhyde éthylique 9,¹⁴ on ajoute lentement 5 ml d'une solution étherée de mélange réactif LiAlH₄/AlCl₃ 1/3. La disparition instantanée du produit de départ et la formation de l'alcool allylique sont constatées par chromatographie analytique sur plaque de silice-nitrate d'argent. Après 2 h à reflux, l'excès de réactif est détruit par l'addition, goutte à goutte, d'éther. On lave la phase étherée à l'eau, puis à une solution saturée de chlorure de sodium, sèche et évapore le solvant pour obtenir 295 mg d'une huile incolore. La séparation par chromatographie sur plaques préparatives de silice-nitrate d'argent (élution: éther de pétrole/éther 15/1), conduit à 100 mg d'un produit cristallisé. (Rf = 0.75–0.90) Recristallisation dans le méthanol: F = 83–84°; (α)_D = +16°, litt.¹⁰ F = 83°, (α)_D = +18. RMN: 0.73 (s, 3 H, Me 18), 0.80 (s, 3 H, Me 19), 1.56 (m, 3 H, Me 21), 5.0 (m, 1 H, =CH–); Analyse C₂₇H₄₈.

Méthyl-20 dihydroxy-3 β ,20 (5 α) pregnane 12. On ajoute 7.2 g d'acétate de pregnanone 11 dissous dans 300 ml d'éther anhydre à une solution d'iodure de méthylmagnésium préparée à partir de 14.6 g de magnésium et 38.8 ml d'iodure de méthyle. On agite le mélange 10 h sous azote. On verse alors quelques ml d'une solution glacée de chlorure d'ammonium. La solution est ensuite extraite à l'acétate d'éthyle, lavée et séchée. On recueille après évaporation du solvant 5 g d'un produit que l'on recristallise dans un mélange hexane/éther. Rdt.: 75%; F = 237–239°; IR (nujol) 3400 cm⁻¹; RMN: 0.85 (s, 3 H, Me 19), 1.05 (s, 3 H, Me 18), 1.4 et 1.5 (2s, 6 H, Me 21 et Me 22); Analyse C₂₇H₄₈O₂.

Hydroxy-3 β isopropylidène-17 (5 α) androstane 13. La sabli-

mation de 400 mg de 12 s'effectue sous 0.01 mm Hg à 143° (ou 0.02 mm Hg à 152°) et dure environ 10 h. Une plaque analytique de silice-nitrate d'argent (éluant pentane/éther 1/2) montre que le produit brut est un mélange du diol 12 (R_f = 0.35) et de son produit de déshydratation (R_f = 0.45). Celui-ci est purifié sur plaques préparatives de silice-nitrate d'argent éluées avec un mélange pentane/éther 1/9. On récupère 70 mg du produit pur. Rdt. = 20%; F = 145–147°; IR: 3600, 1040 cm⁻¹; RMN: 0.83 (s, 3 H, Me 19), 1.1 (s, 3 H, Me 18) 1.6 (m, 6 H, Me 21 et Me 22); Analyse C₂₇H₄₈O.

Cétio-3 isopropylidène-17 (5 α) androstane 15. 500 mg de carbonate d'argent dans 10 ml de benzène sec sont séchés par distillation azéotropique à l'aide d'un Dean-Stark pendant 1/2 h. On ajoute alors 70 mg (soit 0.22 mmole) de 13 dans 10 cm³ de benzène sec, porte le mélange à reflux en suivant la réaction sur plaques analytiques. Après filtration sur Célite purifiée et évaporation du benzène, on obtient 65 mg d'un produit blanc cristallisé. Rdt. = 95%; IR (CCl₄): 1710 cm⁻¹.

Isopropylidène-17 (5 α) androstane 4. 65 mg (0.21 mmole) de cétone brute 15 et 0.2 ml d'hydrate d'hydrazine à 98% dans 10 ml de triéthylène glycol sont chauffés à reflux pendant 3 h. Après refroidissement du mélange, on ajoute 100 mg de potasse et chauffe 4 h à 190–200°. On verse ensuite dans l'eau, lave avec une solution de chlorure de sodium, et, après neutralisation, extrait de la manière habituelle. On recueille après évaporation du solvant, 50 mg d'un produit blanc que l'on recristallise dans le méthanol. Rdt.: 84% F = 127.5–128.5°; (α)_D = +41.3°; RMN 0.80 (s, 3 H, Me 19), 0.95 (s, 3 H, Me 18), 2.25 (m, 2 H, CH₂ allylique); Analyse C₂₇H₄₈.

Hydroxy-20 β (5 α)-pregnane 7. A une solution de 150 mg de cis(Z) - éthyldène-17 (5 α) androstane 3 dans 10 ml d'éther anhydre, on ajoute sous azote 0.5 ml d'éthérate de trifluorure de bore et 100 mg de AlLiH₄ dans 10 ml d'éther sec. Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 h. L'excès de diborane est alors détruit à l'eau. Après extraction de la manière habituelle, le produit brut obtenu est dissous dans du THF puis traité par un mélange de 5 ml d'éthanol, 1 ml d'eau et 0.6 g de soude. On ajoute ensuite lentement 7 ml d'eau oxygénée à 110 volumes et on laisse le mélange à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on extrait le produit au chloroforme. Le produit brut obtenu (140 mg) est chromatographié sur alumine. Par élution à l'éther on récupère 90 mg d'alcool pur. F = 140–142°.

Hydroxy-20 α (5 α)-pregnane. 50 mg d'alcool sont préparés de la même manière que précédemment à partir de 150 mg de trans(E)-éthylidène-17 α androstane. F = 138–139°.

REFERENCES

- J. M. Bernassau, M. Retizon et I. Hanna, *Tetrahedron* sous presse.
- J. Hudcok et D. N. Kirk, *Tetrahedron* 32, 2475 (1976).
- A. I. Scott et A. D. Wrixon, *Tetrahedron* 26, 3695 (1970).
- J. A. Schellman, *J. Chem. Phys.* 44, 55 (1966).
- N. H. Andersen, C. R. Costin, D. D. Syrdal et D. P. Sveberg, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2049 (1973).
- C. C. Levin et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3446 (1972).
- N. H. Andersen, C. R. Costin et J. R. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3692 (1974).
- D. N. Kirk et R. J. Mullins, *J. Chem. Soc. Perkin I* 14 (1974).
- A. M. Krubiner et E. P. Oliveto, *J. Org. Chem.* 31, 24 (1966).
- M. Leboeuf, A. Cave et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1624 (1969).
- M. Fetizon et I. Hanna, *Chem. Comm.* 462 (1970).
- N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller et D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1637 (1971).
- D. H. Wertz and N. L. Allinger, *Tetrahedron* 30, 1579 (1974).
- J. M. Bernassau, M. Fetizon et I. Hanna, *Tetrahedron* sous presse.
- M. J. S. Dewar, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, p. 37. Oxford University Press, Oxford (1949).