

ACTION DU N-BROMOSUCCINIMIDE SUR LES DIOXOLANES EN SÉRIE BICYCLO[2.2.1]HEPTANIQUE. LIMITATION DES TRANSPOSITIONS DE WAGNER-MEERWEIN

AKRAM BAZBOUZ, HENRI CHRISTOL, JACQUES COSTE et FRANÇOISE PLENAT*

Laboratoire de Chimie Organique, ERA 610, E.N.S. Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34075 Montpellier
Cedex, France

(Received in France 11 July 1979)

Résumé—L'action du N-bromosuccinimide sur des aryl-2 dioxolanes-1,3 portés par un squelette bicyclo[2.2.1] heptanique permet d'obtenir facilement des benzoates de bromhydrines norbornaniques *trans*, d'accès habituellement difficile. C'est la stabilité de l'ion dioxolanylium intermédiaire qui permet de limiter ou d'éviter les processus de transposition de Wagner-Meerwein, et de participation d'un chlore, processus habituellement observés dans des réactions où l'intermédiaire est moins stable. On ne peut cependant éviter la participation d'un groupement carbométhoxyle et pour un squelette bornanique la transposition de Wagner-Meerwein.

Abstract Vicinal benzyloxy-*trans*-bicyclo[2.2.1] heptanic bromhydrins, otherwise difficult to obtain are formed from N-bromosuccinimide and norbornanes bearing a 2-aryl-1,3 dioxolane skeleton. The greater stability of the intermediate dioxolenium ion reduces the tendency towards both Wagner-Meerwein rearrangement and neighbouring group participation by chlorine, processes usually observed when a less stable intermediate is involved. Nevertheless, methoxycarbonyl neighbouring group participation and Wagner-Meerwein rearrangement occur in methoxycarbonylbicyclo[2.2.1]heptane and in a bornanic compound respectively.

Le squelette bicyclo[2.2.1]heptanique est bien connu pour donner des réarrangements.¹ En particulier, lors des réactions d'additions électrophiles sur les norbornènes et dans l'ouverture acidocatalysée d'*exo*-époxy-norbornanes, on peut observer, à côté de la réaction conduisant au produit *trans* normal (voie a, Fig. 1), des transpositions de Wagner-Meerwein (voie b), des migrations d'hydrure (R = H, voie c) et la participation d'un nucléophile (R = nucléophile, voie d).

Il est bien admis qu'un centre cationique peut solliciter des groupements voisins une stabilisation d'autant plus grande qu'il est lui-même moins stabilisé par les groupements qu'il porte.² De ce fait, dans le cas de l'intermédiaire A (Fig. 1), on peut penser que plus le groupement E sera capable de supporter une charge positive, moins les carbones vicinaux seront déficients en électrons et moins il y aura de réarrangements.

Lors de la participation de nucléophiles internes (voie d), on connaît quelques résultats qui sont en accord avec cette hypothèse.^{3,4} En ce qui concerne les transpositions de Wagner-Meerwein (voie b) cela semblait également être le cas,^{1,5-7} mais l'analyse de résultats récents⁸⁻¹³ montre que finalement les proportions de composés *trans* varient peu lorsque l'électrophile change; seules les additions de ArSCl vérifient nettement la proposition ci-dessus.

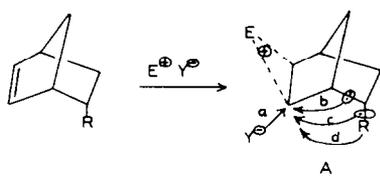


Fig. 1.

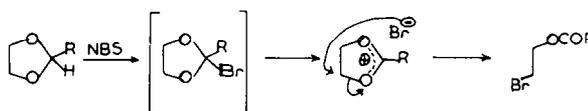


Fig. 2.

Il nous a paru alors intéressant d'étudier une réaction mettant en jeu un ion particulièrement stable, la validité de l'hypothèse avancée devant se traduire par l'obtention aisée de composés *trans*, d'accès habituellement difficile.

Nous avons choisi d'utiliser un intermédiaire dioxolan-1,3 ylium-2. Ce type d'ion, relativement stable,¹⁴⁻¹⁷ est impliqué, sous forme de bromure, dans l'ouverture des dioxolanes par le N-bromosuccinimide (NBS)^{14,15,18-23} réaction dans laquelle il évolue selon la Fig. 2.^{14,15,18-21} Ainsi, par la réaction du NBS sur un dioxolane-1,3 porté par un squelette bicyclo[2.2.1]heptanique, on peut s'attendre, au travers de l'intermédiaire A (Fig. 1) relativement stable, à favoriser la formation du composé *trans* normal (voie a). Nous avons choisi d'étudier des phényl-2 dioxolanes-1,3, pour éviter la bromation secondaire qui se produit quand le substituant en -2 est un alkyle.²⁰

Les dioxolanes étudiés ont été, pour certains, décrits précédemment,²⁴ pour les autres, nous avons utilisé la même méthode de synthèse et les mêmes critères de détermination de la stéréochimie *syn anti* du groupement porté par le carbone-2 du cycle dioxolane par rapport au pont méthylénique.

Action du NBS sur le dioxolane exo

Cette réaction a été faite sur les dioxolanes 1. Elle conduit aux composés 2-6 (Fig. 3, Tableau 1). Le benzoate de bromhydrine 2a a été identifié par

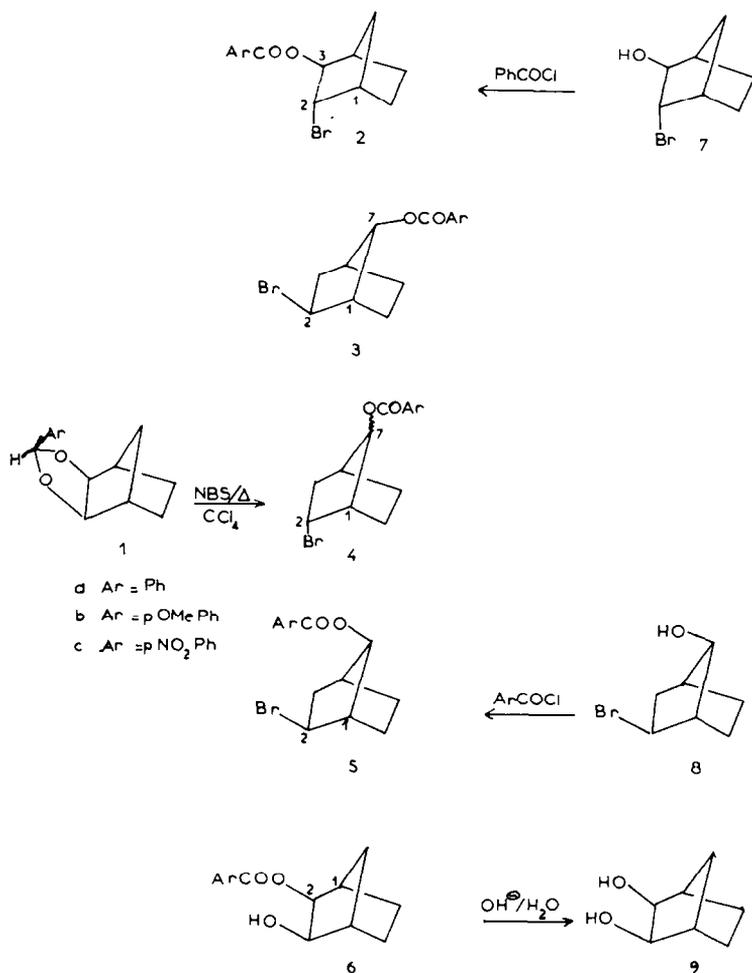


Fig. 3.

Tableau 1. Produits de la réaction du NBS sur les acétals 1

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	Rdt
<u>1a</u>	49	~19	~18	11	3	94
<u>1b</u>	70,4			0,6	29	97
<u>1c</u>	42				58	93*

* On récupère 22 % de composé 1c.

comparaison avec un échantillon issu de la bromhydrine 7 connue.²⁵ Les homologues **2b** et **2c** ont des spectres de RMN comparables à celui du composé **2a**. Les isomères **3a** et **4a** n'ont pu être séparés, ils sont obtenus en mélange avec le composé **2a**; le spectre de RMN de ce mélange présente dans la région $\delta = 4-6$ ppm, outre les signaux du composé **2a**, quatre signaux dont l'analyse (*cf* partie expérimentale), basée sur les résultats connus en série bicyclo [2.2.1] heptanique,^{26,27} permet de proposer les structures **3a** et **4a**. Les benzoates **5** ont été synthétisés à partir du composé **8** connu.²⁸ Les caractéristiques des composés **6** sont en accord avec la structure monobenzoate de glycol *cis*; de plus nous avons vérifié, dans les cas des composés **6a** et **6c** que leur hydrolyse basique conduit au diol **9** connu.²⁹

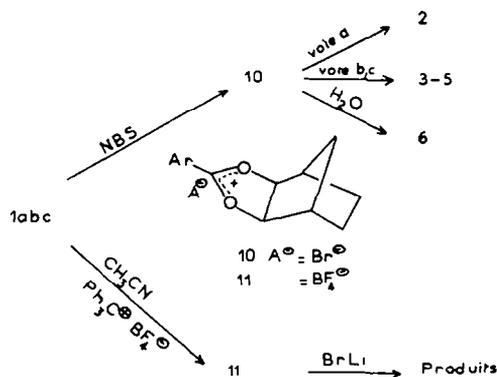


Fig. 4.

Tableau 2. Produits de la réaction du BrLi sur les ions dioxolannylium 11

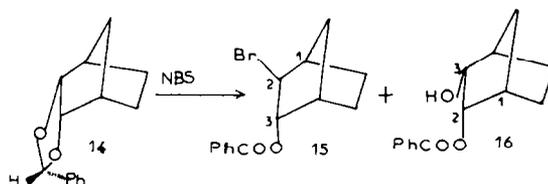
	<u>2</u>	<u>3 + 4</u>	<u>5</u>	<u>12</u>	<u>6</u>	<u>trans</u> transposés
<u>11a</u>	36	5	< 4		55	80/20
<u>11b</u>	88,5		11,5			85,5/11,5
<u>11c</u>	25	8		5	62	66/34

Nous avons montré ailleurs que la réaction du NBS sur l'acétal **1a** se fait par l'intermédiaire de l'ion **10a**.²³ On observe donc à partir de cet ion une ouverture "normale" *trans* (voie a) par l'anion bromure qui conduit au composé **2a**, des transpositions (voies b et c) donnant les composés **3a-5a**, et la formation du monobenzoate de glycol **6a**. La présence de ce composé provient de ce que, lorsque la réaction est arrêtée, l'ion **10a** n'a pas totalement réagi,²³ lors du traitement (H₂O, CO₃HNa), l'action de l'eau sur cet ion conduit à alcool **6a**, selon un type de réaction bien connu.^{14,15,21,30,31}

On forme donc environ 50% de composé *trans* **2a** (Tableau 1). Ce pourcentage est bien plus élevé que ceux obtenus dans l'addition du brome: 3,6%¹² ou de "Br OH": 0%¹³ sur le norbornène ou dans l'ouverture de l'*exo*-époxy-norbornane par H⁺/H₂O: 2%^{9,10} ou HBr. (Il était connu²⁸ que l'ouverture de cet époxyde par HBr/H₂O conduit principalement au composé **8**; nous avons en outre vérifié que dans cette réaction la bromhydrine *trans* **7** est obtenue seulement à 1,6%). Nous avons atteint le but recherché: avec un intermédiaire stable, on augmente la proportion de composé *trans*.

Cette proportion devrait être d'autant plus grande que l'intermédiaire **10** devient plus stable: c'est effectivement ce que l'on observe dans l'ouverture du composé **1b** (Tableau 1). Dans le cas de l'homologue **1c**, on doit s'attendre,^{32,33} à une diminution de la proportion du composé **2c** par rapport aux composés **3c-5c**: cependant c'est le résultat inverse qui est observé (Tableau 1). On peut envisager que ce comportement inattendu provienne de la différence d'état physique des ions **10** dans le milieu réactionnel) (cette raison n'est à envisager que dans la mesure où le composé **2a** est stable dans les conditions de la réaction, ce que nous avons vérifié). On constate en effet que ces ions sont peu ou pas solubles dans ce milieu, mais tandis que l'ion **10a** est liquide, les ions **10b** et **10c** sont cristallisés. (Dans ces conditions, le comportement "normal" du composé **1b** ne serait alors que fortuit).

Pour éviter cet inconvénient, nous avons réalisé l'ouverture des ions par une autre méthode. Les ions **11** ont été obtenus par une voie connue¹⁶ et déjà utilisée pour obtenir l'ion **11a**.²⁴ Lors du traitement des ions **11** par un excès de bromure de lithium dans l'acétonitrile, on observe que le milieu réactionnel est homogène. Dans ces conditions, l'étude de la réactivité comparée des ions **11a-c** devient possible. La réaction conduit aux composés d'ouverture du cycle dioxolanne; les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. Le composé **12** est le *p*-nitrobenzoyloxy-3-tricyclo [2.2.1.0^{2,6}] heptane; il a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique issu du nortricyclanol **13**.



On voit (Tableau 2) que l'on obtient, dans ces conditions, une diminution de la proportion du composé *trans* dans l'ordre *p*-OMe-Ph > Ph > *p*-NO₂-Ph, comme cela est attendu d'après les stabilités relatives prévues pour ces ions.

Action du NBS sur le dioxolanne endo **14**

Comme l'ouverture acidocatalysée de l'*endo* époxynorbornane conduit à 30% de diol vicinal *trans*, à côté de 70% de produits transposés,¹⁰ à la suite des résultats obtenus sur le dioxolanne **1a**, comparés à ceux de l'ouverture de l'*exo* époxynorbornane, on peut penser que, dans l'ouverture du dioxolanne **14** par le NBS, on doit attendre un pourcentage de produit vicinal *trans* plus important que dans celle de l'époxyde *endo*.

La réaction du composé **14** conduit au benzoate de bromhydrine **15** (accompagné de 5% de monobenzoate de glycol **16**). La structure du composé **15** est en accord avec les caractéristiques spectrographiques obtenues pour ce produit; elle a été confirmée par transformation en bromhydrine correspondante.³⁴

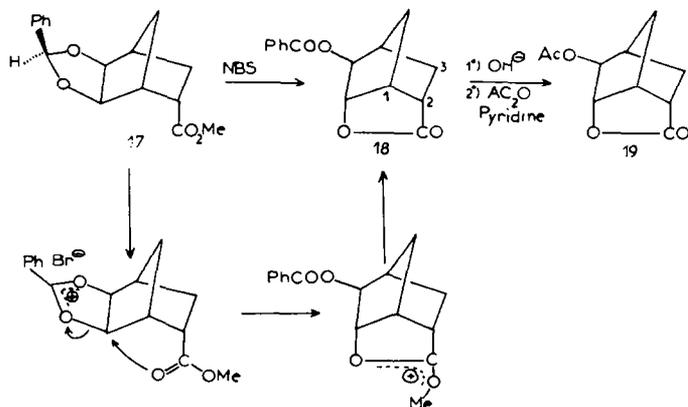
L'obtention du seul composé bromé *trans* montre bien que la stabilité de l'ion dioxolannylium permet d'éviter les transpositions de Wagner-Meerwein observées dans le cas de l'époxyonium.

Ouverture en présence d'un groupement participant

Ouverture de l'acétal 17. On sait que, en série bicyclo [2.2.1] hepténique, un groupement carbométhoxyle participe lors de réactions d'addition sur la double liaison ou lors de l'ouverture des époxydes correspondants (voie d).^{4,35,36} Nous avons envisagé ce type d'intervention sur un ion dioxolannylium, espèce apte à s'ouvrir avec participation d'un nucléophile interne voisin.^{14,15,32,33,37,41}

L'action du NBS sur l'acétal **17** conduit à un composé unique **18** dont la structure, qui est en accord avec les spectres IR et RMN, est confirmée par transformation en acétate **19** connu.⁴²

Il y a donc participation du groupement carbométhoxyle à l'ouverture du cycle dioxolannylium. Une telle réaction se fait probablement¹⁴ par évolution en un nouvel ion dioxonium qui se stabilise par formation de lactone **18**. C'est cette possibilité de stabilisation en composé covalent qui explique que la participation prenne place, malgré la stabilité de l'ion dioxolannylium.



Ouverture de l'acétal 20. On connaît des cas de participation d'un chlore sur un carbone portant un oxonium^{3,4,3} et un bromonium⁴⁴ mais pas sur un ion dioxolannylium. Nous avons donc étudié le comportement de l'acétal 20, dans lequel l'halogène se trouve placé en bonne position pour participer.

La réaction du NBS sur cet acétal conduit à un benzoate de bromhydrine 21 accompagné des deux monobenzoates de glycol 22 et 23.

Les caractéristiques RMN du composé 21 sont en accord avec la structure proposée. La position-6 *endo* de l'atome de brome est indiquée par un déblindage d'environ 1 ppm du proton H-2 dans le composé 21 ($\delta \sim 2,82$ ppm) par rapport à sa position dans l'acétal 20 ($\delta = 1,76$ ppm²⁴); ce déblindage provient vraisemblablement d'un effet de compression stérique⁴⁵ entre le brome-6 *endo* et le proton-2 *endo*, spatialement voisins. La structure 21 a, en outre, été prouvée par transformation en époxyde 24²⁶ et en alcool 25.⁴⁶ Les composés 22 et 23 ont été identifiés par transformation en diol *cis* correspondant connu²⁴ les spectres obtenus sont en accord avec les formules proposées.

L'absence de participation ainsi constatée dans la réaction de l'acétal 20, pourrait provenir d'une difficulté de l'attaque du contre-ion bromure sur le carbone du groupement chlorométhyle, dans l'ion 26 (Fig. 7). En effet pour atteindre ce carbone, l'anion bromure doit fortement s'éloigner du centre positif de l'ion dioxolannylium ce qui semble, *a priori*, peu favorable.

Pour étudier cette éventualité, nous avons besoin d'un modèle dans lequel l'introduction du brome puisse se faire "de l'extérieur". Pour ce faire, nous avons traité, par un excès de bromure de lithium, l'ion 27 obtenu par la même méthode que les ions 11. Cette réaction conduit au seul benzoate de bromhydrine 21 (accompagné des monobenzoates de glycol 22 et 23). On n'observe pas de participation du chlore à l'ouverture de l'ion dioxolannylium intermédiaire. On conclut alors que l'ion dioxolannylium est suffisamment stable pour ne pas avoir à solliciter une stabilisation supplémentaire par le chlore voisin. Ce n'était pas le cas pour les ions bromonium³ et époxonium⁴⁴ homologues.

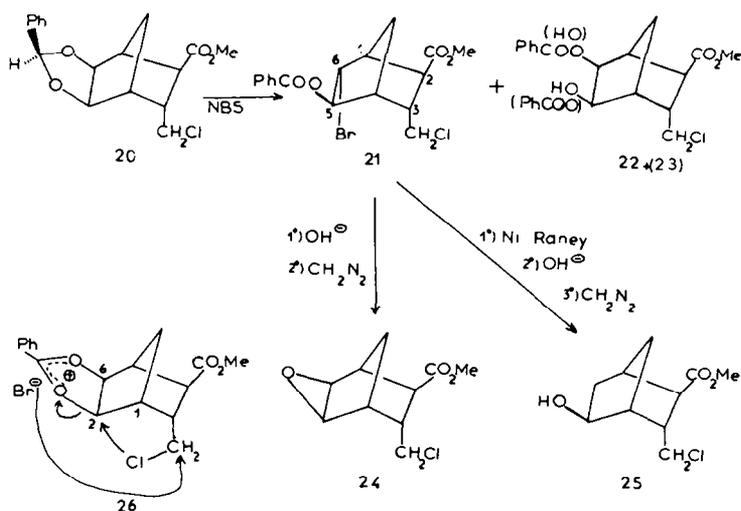
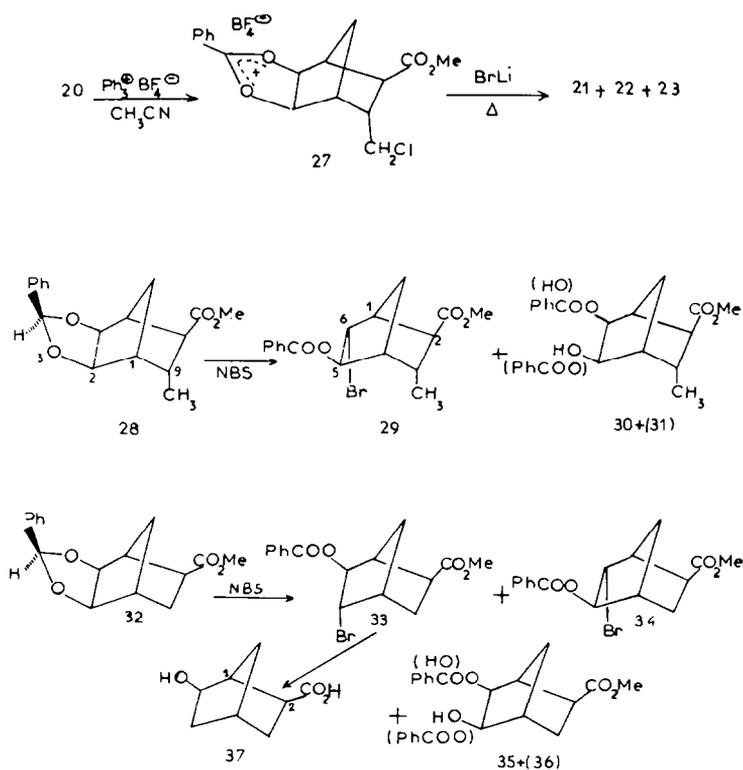


Fig. 7.



Ouverture par le NBS de norbornanes substitués. Dans l'ouverture du dioxolane **1a** par le NBS, on observait environ 50% de composés provenant de transpositions. Dans le cas du composé **20**, les substituants attracteurs d'électrons, carbométhoxyle-8 et chlorométhyle-9, doivent gêner les transpositions de Wagner-Meerwein par les liaisons C₇-C₈ et C₁-C₉,^{1,17,36} d'où l'absence de produits transposés dans ce cas. Nous avons étudié le comportement des dioxolanes **28** et **32** qui, ne possédant qu'un substituant attracteur d'électrons en position-8, acquièrent la possibilité de donner des transpositions de Wagner-Meerwein par la liaison C₁-C₉.

Ouverture du dioxolane 28. L'acétal **28**, traité par le NBS, conduit à un seul composé bromé **29** (accompagné des monobenzoates de glycol **30** et **31**).

Le spectre de RMN du composé **29** montre, pour les protons H-5 et H-6, des glissements chimiques et des constantes de couplage très voisins de ceux observés pour le composé **21** dont la stéréochimie a été bien établie. On observe en particulier pour le proton H-2, un déblindage d'environ 1,2 ppm par rapport à sa position dans le dioxolane **28** ($\delta \sim 2,82$ et 1,57 ppm respectivement): ce phénomène déjà observé sur le composé **21** prouve bien la structure bromo-6 *endo*.

On n'obtient donc pas de produit de transposition. La présence de 25% d'alcool-benzoate après 22 h de réaction pourrait provenir d'une insolubilité de l'intermédiaire réactionnel dans le solvant de réaction, insolubilité qui, on l'a vu dans le cas des composés **1**, pourrait avoir une influence sur l'évolution de la réaction. Cependant par action de Ph₃C⁺BF₄⁻ sur l'acétal **28**, puis de BrLi à chaud, le milieu est homogène et on obtient le seul bromobenzoate **29**.

Ouverture du dioxolane 32. Cette réaction conduit à un mélange de deux composés bromés **33** et **34**

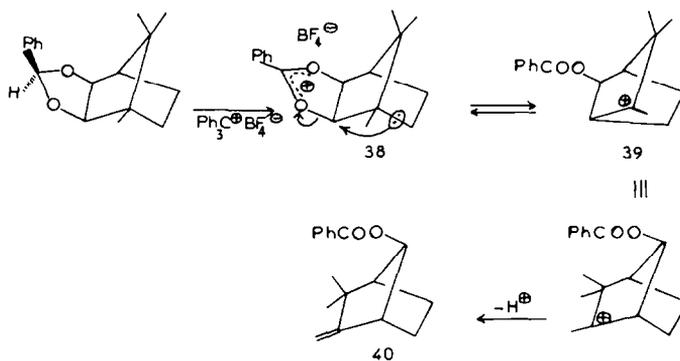
(accompagnés de monobenzoates de glycol). Seul l'isomère **33** a pu être obtenu pur par recristallisation; il a été identifié par transformation en l'acide-alcool **37**.⁴⁷

Ici encore on n'observe pas de produit de transposition. Dans le cas de l'époxyde homologue de l'acétal **32**, l'ouverture acidocatalysée se fait principalement avec transposition de Wagner-Meerwein,³⁶ ceci montre l'influence fondamentale de la stabilité de l'intermédiaire onium sur le déroulement de la réaction.

Il faut remarquer que dans le cas du bornane, la stabilité de l'ion dioxolannylium ne permet plus d'éviter la transposition. En effet, l'ion **38**²⁴ est instable: il se transforme assez rapidement (quelques heures) à température ambiante, pour donner le composé **40** (spectre RMN très voisin de celui du camphène), alors que dans les mêmes conditions les composés homologues **11** sont stables. Cette instabilité de l'ion **38** laisse supposer que la réaction du NBS sur un dioxolane porté par un squelette bornanique se fera principalement avec transposition. On conçoit très bien que, par transposition de Wagner-Meerwein, l'ion **38** conduise à l'ion **39**: l'équilibre entre ces deux ions est probablement très en faveur du premier, cependant l'évolution vers la formation du second s'explique, car ce dernier peut, par perte d'un proton, se stabiliser en la molécule neutre **40**. Il faut noter que ce résultat nous semble en désaccord avec une conclusion parue récemment dans la littérature.⁴⁸

CONCLUSION

La réaction du NBS sur des dioxolanes portés par des composés bicyclo [2.2.1] heptaniques nous a permis d'obtenir facilement des composés *trans* qui sont parfois le produit unique de la réaction.



Les résultats obtenus sont en parfait accord et confirment l'hypothèse d'une diminution des réarrangements lorsque la stabilité de l'intermédiaire réactionnel augmente.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr Tottoli. Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse du CNRS à l'ENSC de Montpellier; les composés dont la seule formule brute est donnée, ont des résultats d'analyse à $\pm 0,3$ de la théorie pour les éléments indiqués. L'homogénéité des composés obtenus a été étudiée par chromatographie en couche mince (CCM) sur gel de silice GF₂₅₄ (Merck); les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur gel de silice 60 (Merck). Les spectres IR ont été enregistrés sur Perkin Elmer 221 ou 377, en solution 0,2 M/1, sauf indication contraire. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur Varian A 60, EM 360 ou EM 390, ils seront décrits en utilisant les notations suivantes: *s*: singulet, *d*: doublet, *t*: triplet, *m*: multiplet, *p*: pic, *M*: massif, *e*: élargi, $W\frac{1}{2}$: largeur à mi-hauteur; les glissements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS (référence interne).

Mode opératoire général d'ouverture des acétals

On porte au reflux (N_2 , agitation) un mélange de 5 mmol d'acétal, 5,75 mmol de NBS et 17 ml de CCl_4 anhydre. On remarque la formation d'une coloration jaune, puis orange et enfin une décoloration. Après un certain nombre d'heures, précisé dans chaque cas, on reprend le mélange réactionnel à l'acétate d'éthyle, lave au bicarbonate de sodium 10%, à l'eau, sèche sur Na_2SO_4 et chasse le solvant.

Action du NBS sur le dioxa-3,5 *exo* phényl-4 *syn* tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décane **1a**

A partir de 3,5 g (16,2 mmol) d'acétal **1a**²⁴ traité selon le mode opératoire général pendant 18 h, on obtient 4,67 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 4/96) on isole successivement (a) 3,837 g d'un mélange, homogène en CCM, des composés **2a**, **3a** et **4a**. Rdt = 80%. En RMN, ce mélange présente en particulier, outre les signaux du composé **2a** (cf ci-dessous), les signaux suivants: pour l'isomère **3a**: δ 3,94 (*dd*, 1 H, $J_{2-3exo} = 4,0$ Hz et $J_{2-3endo} = 8,0$ Hz, $H_{2,1}$), 5,10 (4 raies intensités 1:2:2:1, 1 H, $J = 2,0$ Hz, $H_{7,1}$); pour l'isomère **4a**: 4,66 (*ddd*, 1 H, $J_{1-2} = J_{2-3endo} = 4,5$ Hz, $J_{2-3exo} = 9,5$ Hz, $H_{2,x}$), 5,48 (*se*, 1 H, $W\frac{1}{2} = 4,0$ Hz, H_7). L'intégration est en accord avec la présence d'un mélange de trois benzoates de bromhydrines isomères dans les proportions: **2a** = 57%, **3a** ~ 22,5% et **4a** ~ 20,5%. Calc pour $C_{14}H_{15}BrO_2$: C, 56,49; H, 5,08; Br, 27,11. Tr: C, 58,1; H, 5,2; Br, 26,09%. Par recrystallisation on obtient le composé **2a** pur (cf. ci-dessous). (b) 0,50 g de composé **5a** (cf ci-dessous) Rdt = 10,5%, (c) 0,109 g de composé **6a**, Rdt = 3%, $C_{14}H_{16}O_3$ (C, H). IR (CCl_4) 3608, 3500, 1723, 1705 cm^{-1} , (CCl_4 , 10^{-3} M/l) 3608 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 8,07 et 7,49

(*M*, 2 H et *M*, 3 H, respectivement, Ph), 4,78 (*dd*, 1 H, $J = 6,0$ et 1,5 Hz, H_2), 3,95 (*de*, 1 H, $J = 6,0$ Hz et $W\frac{1}{2} = 4$ Hz, H_3), 0,90–2,5 (*M*, 9 H, dont 1 H déplacé par dilution); (DMSO d_6) δ 8,01 et 7,53 (*M*, 2 H et *M*, 3 H, respectivement, Ph), 4,72 (*d*, 2 H, $J = 6$ Hz, H_2 et OH), 3,76 (*ddd*, 1 H, $J \sim 6,5 \sim 6,5$ et 1,5 Hz, H_3), 0,9–2,5 (*M*, 8 H); (DMSO d_6 + CF_3CO_2H) δ 8,02 et 7,58 (*M*, 2 H et *M*, 3 H, respectivement, Ph), 6,33 (*se*, OH, et H acide), 4,73 (*de*, 1 H, $J = 6$ Hz et $W\frac{1}{2} = 3,5$ Hz, H_2), 3,77 (*dd*, 1 H, $J = 6,0$ et 1,5 Hz, H_3), 0,9–2,5 (*M*, 8 H).

Bromo-2 *endo* benzyloxy-3 *exo* bicyclo [2.2.1] heptane **2a**

On agite pendant 36 h à température ambiante un mélange de 0,120 g (0,62 mmol) de bromo-2 *endo* hydroxy-3 *exo* bicyclo [2.2.1] heptane **7**,²⁵ 0,5 g de pyridine anhydre et 0,60 g (4,27 mmol) de chlorure de benzoyle dans 5 ml de benzène anhydre. Le mélange réactionnel est filtré sur colonne d'alumine, (on rince la colonne par du benzène), lavé par une solution saturée de sulfate de cuivre, séché sur Na_2SO_4 . On chasse et obtient, après recrystallisation, 0,094 g de produit. $F = 91-92^\circ$ (heptane). Rdt = 52%. $C_{14}H_{15}BrO_2$ (C, H, Br). IR (CCl_4) 1724 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 8,07 et 7,45 (*M*, 2 H et *M*, 3 H respectivement, Ph), 4,88 (*t*, 1 H, $J = 2$ Hz, H_3), 4,20 (*pe*, 1 H, $W\frac{1}{2} = 9,0$ Hz, H_2), 2,48 (*pe*, 2 H, $W\frac{1}{2} = 15$ Hz, H_1 et H_4), 0,85–2,15 (*M*, 6 H).

Ouverture de l'*exo* époxybornane par HBr

(a) Synthèse du bromo-2 *exo* hydroxy-7 *syn* bicyclo [2.2.1] heptane **8**. 2,0 g (18 mmol) d'époxyde sont traités par 3,6 ml de HBr 48% selon la méthode connue.²⁸ On obtient 3,0 g de produit brut qui après chromatographie sur colonne et recrystallisation conduit à la bromhydrine **8**. $F = 74^\circ$ (éther de pétrole/ Et_2O), Lit²⁸ $F = 75,5-76^\circ$.

(b) Mise en évidence du bromo-2 *endo* hydroxy-3 *exo* bicyclo [2.2.1] heptane **7**. On réalise une nouvelle ouverture dans les mêmes conditions sur 3,0 g d'époxyde. On obtient, par extraction en continu à l'acétate d'éthyle pendant 19 h, 4,3 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 50/50), on sépare deux fractions dont l'une présente un spectre de RMN identique à celui obtenu par Christol et coll¹⁰ pour le produit brut d'ouverture de l'époxyde par $H_2O/HClO_4$: il s'agit donc des diols. L'autre fraction est traitée par le chlorure de benzoyle dans les mêmes conditions que lors de l'obtention du composé **2a**. On obtient 3,7 g de benzoates de bromhydrines qui, après chromatographie sur colonne, conduisent à plusieurs fractions dont une seule contient le composé **2a** (0,302 g): son spectre de RMN indique la présence de 20% de ce composé. On déduit donc que l'ouverture de l'époxyde a conduit à 1,6% de bromhydrine trans (par rapport à la fraction bromhydrine).

Synthèse des composés **5a**, **5b** et **5c**

(a) Bromo-2 *exo* benzyloxy-7 *syn* bicyclo [2.2.1] heptane **5a**. A partir de l'alcool **8**, traité par le chlorure de benzoyle selon le mode opératoire déjà indiqué. Rdt = 74%. $F = 62-63^\circ$ (heptane). $C_{14}H_{15}BrO_2$ (C, H, Br). IR (CCl_4) 1720 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 8,2 et 7,5 (*M*, 2 H et *M*, 3 H

respectivement, Ph), 5,08 (se, 1 H, $W_{\frac{1}{2}} = 4,0$ Hz, H₇), 4,08 (ddd, 1 H, $J = 7,0$: 4,5 et $\sim 1,4$ Hz, H₂), 0,83–2,9 (M, 8 H).

(b) *Bromo-2 exo p-méthoxybenzoyloxy-7 syn bicyclo [2.2.1] heptane 5b*. Même méthode, à partir de l'alcool **8** et du chlorure de *p*-méthoxybenzoyle, puis chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 6/94). Rdt = 72%. C₁₅H₁₇BrO₃ (C, H). IR (CCl₄) 1717 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 7,56 (système à allure de système AB, 4 H, Ph), 5,08 (se, 1 H, $W_{\frac{1}{2}} = 4,5$ Hz, H₇), $\sim 4,01$ (m, 1 H, H₂), 3,87 (s, 3 H, OMe), 0,93–2,60 (M, 8 H).

(c) *Bromo-2 exo p-nitrobenzoyloxy-7 syn bicyclo [2.2.1] heptane 5c*. Même méthode, à partir de l'alcool **8** et du chlorure de *p*-nitrobenzoyle, puis chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 6/94). Rdt 80%. F = 128 (Et₂O). C₁₄H₁₄BrNO₄ (C, H). IR (CCl₄) 1729 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 8,31 (s, 4 H, Ph), 5,1 (pe, 1 H, $W_{\frac{1}{2}} = 4$ Hz, H₇), 4,11 (dde, 1 H, $J = 7$ et 4 Hz, H₂), 0,98–2,93 (M, 8 H).

Hydrolyse de l'alcool benzoate **6a**

On agite pendant une nuit à température ambiante, 0,310 g (1,3 mmol) d'alcool benzoate **6a** dans un mélange de 2 ml de méthanol et 8 ml de soude aqueuse à 8%. On extrait à l'acétate d'éthyle, filtre sur colonne d'alumine (rince à l'acétate d'éthyle), et obtient 0,090 g de diol **9**. Rdt = 52%. RMN. IR et F identiques à ceux du diol **9**.²⁹

Dioxa-3,5 exo *p*-méthoxyphényl-4 *syn* (anti) tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décane **1b** (**1'b**)

On porte au reflux 3,1 g (25 mmol) de diol **9** (2,74 g (27,5 mmol) de *p*-méthoxy benzaldéhyde et 20 mg de PTS dans 160 ml de benzène anhydre. Après 35 mn, on traite selon le mode opératoire utilisé précédemment.²⁴ On obtient 6,8 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 10/90), on isole: (a) 1,2 g d'acétal **1'b**, liquide visqueux. Rdt 19,5%. C₁₅H₁₈O₃ (C, H). IR (CCl₄) 1014, 1021, 1044, 1092, 1139, 1171, 1182, 1208, 1294 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 7,16 (système à allure de système AB, 4 H, Ph), 6,17 (s, 1 H, H₄), 3,91 (d, 2 H, $J \sim 1,5$ Hz, H₂ et H₆), 3,81 (s, 3 H, OMe), 2,35 (pe, 2 H, $W_{\frac{1}{2}} = 6,5$ Hz, H₁ et H₇), 0,65–2,0 (M, 6 H). (b) 4,20 g d'acétal **1b**, Rdt = 68%. F = 65° (éther de pétrole). C₁₅H₁₈O₃ (C, H). IR (CCl₄) 1018, 1043, 1073, 1112, 1140, 1172, 1182, 1230 et 1249 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 7,20 (système à allure de système AB, 4 H, Ph), 5,53 (s, 1 H, H₄), 4,01 (d, 2 H, $J \sim 1$ Hz, H₂ et H₆), 3,81 (s, 3 H, OMe), 2,42 (pe, 2 H, $W_{\frac{1}{2}} = 6,5$ Hz, H₁ et H₇), 0,73–2,08 (M, 6 H).

Action du NBS sur l'acétal **1b**

Selon le mode opératoire général, à partir de 1,23 g (5 mmol) d'acétal **1b** traité pendant 18 h, on obtient 1,7 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 10/90 puis 60/40) on obtient successivement: (a) 1,12 g de bromo-2 *endo p*-méthoxybenzoyloxy-3 *exo* bicyclo [2.2.1] heptane **2b**. Rdt = 69%. F = 48° (éther de pétrole). C₁₅H₁₇BrO₃ (C, H). IR (CCl₄) 1717 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 7,45 (système à allure de système AB, 4 H, Ph), 4,86 (t, 1 H, $J = 2$ Hz, H₂), 4,18 (pe, 1 H, $W_{\frac{1}{2}} = 9$ Hz, H₃), 3,83 (s, 3 H, OMe), 1,06–2,73 (M, 8 H). (b) 0,032 g d'un mélange des composés **2b** et **5b** identifiés par comparaison en CCM et RMN, avec les produits purs. On observe en particulier, le signal à 5,08 ppm du proton H₇ du composé **5b** (cf ci-dessus). L'intégration indique la présence de 30% de **5b**, ce qui correspond à un rendement de 0,6% en ce produit. (c) 0,367 g de composé **6b**. Rdt = 28%. F = 109–110° (éther de pétrole/Et₂O). C₁₅H₁₈O₄ (C, H). IR (CCl₄) 3608, 3490, 1722 et 1702 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 7,50 (système à allure de système AB, 4 H, Ph), 4,77 (dd, 1 H, $J = 5,5$ et 1,5 Hz, H₂) \sim 3,93 (1 H, H₃), 3,85 (s, 3 H, OMe), 0,70–2,53 (M, 9 H dont OH).

Dioxa-3,5 exo *p*-nitrophenyl-4 *syn* (anti) tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décane **1c** (**1'c**)

(a) *Acétal 1c*. On porte au reflux 1,28 g (10 mmol) de diol **9**,²⁹ 1,66 g (11 mmol) de *p*-nitrobenzaldéhyde, et 10 mg de PTS dans 60 ml de benzène anhydre. Après 90 min on traite

selon le mode opératoire utilisé précédemment.²⁴ On obtient 2,5 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 20/80), on isole 1,9 g d'acétal **1c**. Rdt = 73%. F = 104–105° (éther de pétrole/Et₂O). C₁₄H₁₅NO₄. (C, H). IR (CCl₄) 1003, 1019, 1045, 1076, 1100, 1140 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 7,97 (système à allure de système AB, 4 H, Ph), 5,60 (s, 1 H, H₄), 4,05 (d, 2 H, $J = 1,5$ Hz, H₂ et H₆), 2,41 (pe, 2 H, $W_{\frac{1}{2}} = 6,5$ Hz, H₁ et H₇), 0,75–1,95 (M, 6 H).

(b) *Acétal 1'c*. On porte au reflux 3,4 g (13 mmol) d'acétal **1c** et 100 mg de PTS dans 120 ml de benzène anhydre. Après 27 h, on traite selon le mode opératoire utilisé précédemment.²⁴ On obtient 3,35 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 6/94), on isole: (a) 0,50 g d'acétal **1'c**. Rdt = 14%. F = 98–99°. C₁₄H₁₅NO₄ (C, H). IR (CCl₄) 1019, 1039, 1047, 1095, 1139 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 7,93 (système à allure de système AB, 4 H, Ph), 6,18 (s, 1 H, H₄), 3,91 (d, 2 H, $J \sim 1$ Hz, H₂ et H₆), 2,39 (pe, 2 H, $W_{\frac{1}{2}} = 6,5$ Hz, H₁ et H₇), 0,67–2,03 (M, 6 H). (b) 2,8 g d'acétal **1c**. Rdt = 82%.

Action du NBS sur l'acétal **1c**

A partir de 0,783 g (3 mmol) d'acétal **1c** traité selon le mode opératoire général pendant 18 h, on obtient 0,9 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 15/85) on isole successivement (a) 0,027 g de composé **2c**, F = 150° (Et₂O/acétone). C₁₄H₁₄BrNO₄ (C, H, Br). IR (CCl₄) 1731 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 8,26 (s, 4 H, Ph), 4,94 (t, 1 H, $J = 1,5$ Hz, H₂), 4,20 (pe, 1 H, $W_{\frac{1}{2}} = 9$ Hz, H₃), 2,51 (pe, 2 H, $W_{\frac{1}{2}} = 18$ Hz, H₁ et H₇), 1,15–2,14 (M, 6 H). (b) 0,446 g d'un mélange de **1c** et **2c** dans les proportions 45/55 (RMN). On récupère donc 22% de produit de départ et le rendement en composé **2c** est de 30%. (c) 0,382 g de composé **6c**. Rdt = 41%. F = 135° (Et₂O/acétone). C₁₄H₁₅NO₅ (C, H). IR (KBr) 3510, 3400, 1711 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 8,27 (s, 4 H, Ph), 4,82 (dd, 1 H, $J = 6,0$ et 1,5 Hz, H₂), 4,00 (dd, 1 H, $J = 6,0$ et 1,5 Hz, H₃), 0,93–2,56 (M, 9 H dont 1 H déplacé par dilution OH).

Hydrolyse de monobenzoate de glycol **6c**

On agite pendant une nuit, à température ambiante, 1,939 g (7 mmol) de composé **6c**, dans 5 ml de méthanol et 35 ml de soude aqueuse à 8%; après traitement (selon le mode opératoire utilisé pour le composé **6a**), on obtient 0,6 g de diol **9**. Rdt = 66%. IR et F identiques à ceux d'un échantillon authentique.²⁹

Stabilité du benzoate de bromhydrine **2a** en présence de NBS

On porte au reflux pendant 20 heures, un mélange de 122 mg (0,41 mmol) de composé **2a**, 11 mg (0,06 mmol) de NBS et 5 ml de CCl₄ anhydre. On traite selon la méthode habituelle, le spectre de RMN du produit brut montre qu'il s'agit du composé **2a** inchangé accompagné de NBS et de succinimide.

Action de l'anion bromure sur l'ion **11a**

A 1,191 g (5,5 mmol) d'acétal **1a** en solution dans 20 ml de CH₃CN anhydre, on ajoute à 20° (azote sec), 2,640 g (8 mmol) de Ph₃CBF₄⁻. On agite encore pendant 2 h. Au bout de ce temps, le spectre de RMN d'un échantillon de mélange réactionnel indique l'absence de l'acétal de départ **1a** et la formation de l'ion **11a**.²⁴ On ajoute 1,305 g (15 mmol) de BrLi (séch^é 10 h à 140° sous 0,2 mm de Hg, en présence de P₂O₅). On porte au reflux pendant 16 h, chasse CH₃CN, reprend le résidu à AcOEt, lave à CO₂/NaH 10%, à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur sulfate de sodium et chasse le solvant sous pression réduite. On obtient 3,2 g de produit. Après chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 4/96 d'abord, 20/80 ensuite), on isole successivement: (a) 1,131 g de Ph₃CH. F = 92° (EtOH). lit.³¹: F = 92,5°. (b) 0,524 g (Rdt = 32%) d'un mélange des composés **2a**, **3a** et **4a** dans les proportions respectives de: 88, ~ 7 et ~ 5 %. Par recristallisation de ce mélange on obtient le composé **2a** pur. (c) 0,054 g d'un mélange contenant essentiellement le composé **5a** (RMN, CCM). Le rendement en composé **5a** est donc < 3%. (d) 0,619 g de Ph₃COH. F = 161–162° (éther de

pétrole), litt (31): $F = 162^\circ$. (e) 0,108 g d'un mélange de produits non identifiés. (f) 0,543 g (Rdt = 42,5%) de composé **6a**.

Action de l'anion bromure sur l'ion **11b**

(a) *Synthèse de 11b*. A une solution de 62 mg (0,25 mmol) d'acétal **1b** dans 0,5 ml de CD_3CN , dans un tube de RMN, on ajoute 94 mg (0,28 mmol) de $Ph_3C^+BF_4^-$. On observe la disparition immédiate de l'acétal et la formation de l'ion **11b**: $\delta \sim 8,21$ ($\sim d$, 2 H, Ar, les deux autres H_A , sont cachés par Ph_3CH vers 7,2 ppm), 5,58 (s, H_2 et H_6 même δ que Ph_3CH), 3,97 (s, 3 H, OMe), 2,82 (pe, 2 H, $W_{1/2} = 6,5$ Hz, H_1 et H_7), 1,1–1,8 (M, 6 H).

(b) *Action de BrLi*. A 1,23 g (5 mmol) d'acétal **1b** dans 14 ml de CH_3CN anhydre, on ajoute (N_2 , agitation) 2,06 g de $Ph_3C^+BF_4^-$ (6,24 mmol). Après 1 h 30 min, on observe par RMN l'absence de l'acétal et la formation de l'ion **11b**. On ajoute 1,44 g de BrLi sec (16,5 mmol) et porte au reflux pendant 15 h. On traite comme pour l'ion **11a** et obtient après chromatographie sur colonne 1,1 g de Ph_3CH , 1,26 g de composé **2b** (Rdt = 77,5%) 0,4 g de Ph_3COH et 169 mg de composé **5b** (Rdt = 10%).

Action de l'anion bromure sur l'ion **11c**

(a) *Synthèse de 11c*. On met dans un tube de RMN 78 mg (0,3 mmol) d'acétal **1c** dans 0,5 ml de CD_3CN . On ajoute 240 mg (0,7 mmol) de $Ph_3C^+BF_4^-$. Après environ 15 min on observe la disparition du composé **1c** et l'apparition du cation **11c**: δ 8,43 (s, Ar), 5,85 (s, $W_{1/2} = 1,9$ Hz, H_2 et H_6), 2,95 (pe, $W_{1/2} = 6,5$ Hz, H_1 et H_7), 1 2 (M).

(b) *Action de BrLi*. A 2,088 g (8,3 mmol) d'acétal **1c** dans 25 ml de CH_3CN anhydre, on ajoute (20° , N_2 , agitation) 3,960 g (12 mmol) de $Ph_3C^+BF_4^-$. Après 4 h, on constate (RMN) la disparition de l'acétal **1c** et l'apparition du cation **11c**. On ajoute 2,61 g (30 mmol) de BrLi sec et porte au reflux pendant 1 h. On obtient 5,1 g de brut. Après chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 5/95), on isole successivement (a) 1,18 g de Ph_3CH , (b) 0,077 g de composé **12**, Rdt 3,7%. Spectre de RMN identique à celui obtenu ci-dessous pour le composé **12**, (c) 0,630 g d'un produit homogène en CCM, dont le spectre de RMN indique qu'il s'agit du composé **2c** souillé de produits secondaires. Les signaux de ces produits: *pe* à $\delta = 5,55$ et 5,18 ppm, multiplets à $\delta \sim 4,7$ et $\sim 4,0$ ppm, correspondent à ceux donnés par les composés **3a** et **4a**. D'après l'intégration, on a **2c** (75%) et **3c** + **4c** (25%). Rdt = 25,6%. (d) 0,040 g de Ph_3COH contenant des impuretés non identifiées. (e) 1,06 g de Ph_3COH . (f) 0,110 g d'un mélange non identifié. (g) 1,208 g de composé **6c**. Rdt 47,4%.

p-Nitro benzoxyloxy-3 tricyclo [2.2.1.0^{2,6}] heptane **12**

A partir du nortricyclanol, traité par le chlorure de *p*-nitrobenzoyle selon le mode opératoire déjà indiqué, on obtient, après chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 5/95), le composé **12**, Rdt 74%. $F = 110^\circ$ (Et_2O). $C_{14}H_{13}NO_2$ (C, H). IR (CCl_4) 1728 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 8,21 ($\sim s$, 4 H, Ph), 4,95 (*pe*, 1 H, $W_{1/2} = 4$ Hz), 1,2–2,3 (M, 8 H).

Dioxa-3,5 endo phényl-4 syn (anti) tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décanes **14** (**14'**)

On porte au reflux 2,56 g (20 mmol) de dihydroxy-2 endo, 3 endo bicyclo [2.2.1] heptane⁴⁹ 2,3 g (21,7 mmol) d'aldéhyde benzoïque et 18 mg d'acide PTS dans 145 ml de benzène anhydre. Après 40 min, on traite selon le mode opératoire utilisé précédemment.²⁴ On obtient 4,2 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 10/90), on isole successivement (a) 0,485 g d'acétal **14'** liquide. Rdt = 11%. $C_{14}H_{16}O_2$ (C, H). IR (CCl_4) 1022, 1032, 1085, 1134, 1178, 1207, 1218 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 7,36 (M, 5 H, Ph), 6,39 (s, 1 H, H_4), 4,46 (t, 2 H, $J = 2,5$ Hz, H_2 et H_6), 2,41 (*pe*, 2 H, $W_{1/2} = 7$ Hz, H_1 et H_7), 1,14 2,18 (M, 6 H). (b) 0,160 g d'un mélange de composés **14** et **14'**. 3) 3,300 g d'acétal **14**, liquide. Rdt = 76%. $C_{14}H_{16}O_2$ (C, H). IR (CCl_4) 1024,

1038, 1072, 1087, 1116, 1139, 1176, 1198, 1222 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 7,51 (M, 5 H, Ph), 5,95 (s, 1 H, H_4), 4,38 (t, 2 H, $J = 2,5$ Hz, H_2 et H_6), 2,40 (*pe*, 2 H, $W_{1/2} = 7$ Hz, H_1 et H_7), 0,95–2,25 (M, 6 H).

Après 1/2 h de reflux, l'analyse par CCM du brut de réaction met en évidence le seul isomère **14**, l'isomère **14'** apparaît après 35 min de reflux.

Action de NBS sur l'acétal **14**

A partir de 2,11 g (9,77 mmol) d'acétal **14** traités selon le mode opératoire général pendant 3 h, on obtient 3,4 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 10/90), on isole: (a) 2,615 g de bromo-2 *exo* benzoxyloxy-3 endo bicyclo [2.2.1] heptane **15**, liquide visqueux. Rdt = 90,7%. $C_{14}H_{15}BrO_2$ (C, H, Br). IR (CCl_4) 1727 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 8,05 et 7,43 (M, 2 H, et M, 3 H respectivement, Ph), 5,48 (*dd*, 1 H, $J = 5,0$ et 2,5 Hz, H_3), 3,78 (t, 1 H, $J = 2,5$ Hz, H_2), 2,61 (*pe*, 2 H, $W_{1/2} = 18$ Hz, H_1 et H_4), 0,9–2,3 (M, 6 H). (b) 0,060 g d'un mélange non identifié. (c) 0,105 g de benzoxyloxy-2 endo hydroxy-3 endo bicyclo [2.2.1] heptane **16**. Rdt = 4,6%. $C_{14}H_{16}O_3$ (C, H). IR (CCl_4) 1710 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 8,1 et 7,45 (M, 2 H et M, 3 H, respectivement, Ph), 4,94 (*dd*, 1 H, $J = 9,0$ et 4,5 Hz, H_3), 4,19 (*dd*, 1 H, $J = 9,0$ et 4,5 Hz, H_3), 2,49 (*pe*, 3 H, $W_{1/2} = 13$ Hz, H_1 , H_4 et OH), 0,66–2,17 (M, 6 H).

Bromo-2 *exo* hydroxy-3 endo bicyclo [2.2.1] heptane. Réduction du benzoate de bromhydrine **15**

A une suspension bien agitée et refroidie à 0° de 0,0516 g (1,36 mmol) de $AlLiH_4$ dans 5 ml d' Et_2O anhydre, on ajoute lentement une solution de 0,411 g (1,39 mmol) de composé **15** dans 10 ml d' Et_2O anhydre. Après 3 h d'agitation à 0° , on ajoute à froid, 3 ml d'eau, puis 3 ml de H_2SO_4 aqueux à 20%, décante, extrait à Et_2O , sèche sur Na_2SO_4 et chasse le solvant. Après chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 10/90), on obtient 0,172 g de bromhydrine. Rdt = 65%. IR identique à celui de la littérature.³⁴

Action du NBS sur le dioxa-3,5 *exo* phényl-4 syn carbométhoxy-9 endo tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décanes **17**

On porte au reflux pendant 1 h 15 min un mélange de 2,0 g (7,29 mmol) d'acétal **17**, 1,440 g (8,08 mmol) de NBS, 3,05 g (15,5 mmol) de $BaCO_3$ et une trace de peroxyde de benzoyle dans 20 ml de CCl_4 anhydre. On filtre sur verre fritté, lave à l'acétate d'éthyle et chasse le solvant. On obtient 1,95 g de produit brut. Après chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 50/50), on obtient 1,521 g de composé **18**. Rdt = 81%. $F = 117$ – 118° (Et_2O /benzène). $C_{15}H_{14}O_4$ (C, H). IR (CCl_4) 1794, 1724 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 7,98 et 7,40 (M, 2 H, et M, 3 H respectivement, Ph), 4,86 (*pe* 1 H, $W_{1/2} = 4$ Hz, H_4), 4,72 (*de*, 1 H, $J = 5$ Hz, H_6), 3,23 (m, 1 H, H_4), 1,5–2,8 (M, 6 H).

Hydrolyse du composé **18**

On agite pendant une nuit, à température ambiante, un mélange de 1,0 g (3,8 mmol) de benzoate **18**, 5 ml de méthanol et 16 ml de soude aqueuse à 8%. On lave le mélange réactionnel à l'acétate d'éthyle, acidifie à 0° par HCl 50%, extrait à l'acétate d'éthyle, lave à l'eau, sèche sur Na_2SO_4 et chasse le solvant. On obtient 1,0 g de produit brut. Après chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole acide formique 59/40/1), on obtient 0,380 g de lactone alcool. Rdt = 64%. $F = 156$ – $156,5^\circ$ (éther de pétrole/ Et_2O) Litt.⁴² $F = 155$ – 157° .

On agite pendant une nuit, à température ambiante, un mélange de 0,180 g de l'hydroxylactone ainsi obtenue, 3,3 g (32 mmol) d'anhydride acétique et 33 ml de pyridine anhydre. On verse ensuite le mélange réactionnel sur de la glace et de l'acétate d'éthyle, décante, lave la couche organique avec une solution aqueuse saturée de $CuSO_4$, ensuite à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. On sèche sur Na_2SO_4 et chasse le solvant. On obtient 0,190 g de produit: on recrystallise. $F = 94$ – 95° (Et_2O), Litt.⁴² $F = 95$ – 96° . Le spectre de RMN correspond aux valeurs publiées dans la littérature.⁴²

Action du NBS sur le dioxa-3,5 exo phényl-4 syn carbométhoxy-8 exo chlorométhyl-9 endo tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décane 20

A partir de 3,844 g (12 mmol) d'acétal **20** traités, selon le mode opératoire général, pendant 23 h, on obtient 4,6 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 25/75), on isole (a) 4,353 g de carbométhoxy-2 exo chlorométhyl-3 endo benzyloxy-5 exo bromo-6 endo bicyclo [2.2.1] heptane **21**. Rdt = 91%. F = 129–130° (benzène). La fraction de chromatographie et le produit recristallisé présentent le même spectre de RMN. De plus, le spectre de RMN du produit avant recristallisation, a été enregistré en présence de Eu(thd)₃ (Resolve-Al Aldrich). Pour 97 mg de composé dans 0,45 ml de CDCl₃, l'addition de quantités successives de 20, 30 et 40 mg de Eu(thd)₃ n'a provoqué l'apparition d'aucun signal supplémentaire. La fraction de chromatographie est donc bien constituée par le seul composé **21**. C₁₇H₁₈BrClO₄ (C, H). IR (CHCl₃) 1725 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 8,05 et 7,50 (M, 2H et M, 3H respectivement, Ph) 5,20 (t, 1H, J = 2 Hz, H₅), 4,28 (dde, J = 4,5 et 2,0 Hz, H₆), 3,80 (m, 5H, dont à 3,76, s, 3H, CO₂Me), 2,60–3,06 (M, 4H), 1,9 (système ~AB, 2H, H₂). (b) 0,185 g d'un mélange de **22** et **23** qui donne deux taches en CCM. Rdt = 5%. Le spectre de RMN montre qu'il s'agit d'un mélange de deux mono benzoates de glycols isomères dans les proportions (55/45). RMN (CDCl₃) δ 8,03 et 7,48 (M, 2H et M, 3H respectivement Ph), 5,08 et 4,80 (de, 0,55 H, J = 5,5 Hz et de 0,45 H, J = 5,5 Hz, H en α des benzoates), 4,27 et 4,05 (de, 0,45 H, J = 5,5 Hz et de, 0,55 H, J = 5,6 Hz, H carbinoliques) 3,23–3,9 (m, 5H, dont 3,73 s, 3H, CO₂Me), 1,21–2,91 (M, 7H). Les deux isomères n'ont pu être séparés par chromatographie. Cependant, l'un des deux isomères est isolé par recristallisation. F = 124° (Et₂O). Homogène en CCM. C₁₇H₁₉ClO₅ (C, H). IR (CHCl₃) 3595, 3500, 1728 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 8,05 et 7,46 (M, 2H, et M, 3H respectivement, Ph), 5,09 (dd, 1H, J = 5,5 et 1,5 Hz, H en α du benzoate), 4,05 (de, 1H, J = 5,5, H carbinolique), 3,40 3,88 (m, 5H dont à 3,73 s, 3H, CO₂Me), 1,46–2,95 (M, 7H).

Carbométhoxy-2 exo chlorométhyl-3 endo époxy-5,6 bicyclo [2.2.1] heptane 24

On agite pendant 3 h 30 min à température ambiante, un mélange de 0,460 g (0,0012 mol) de composé **21**, dissous dans 8,5 ml de diméthylformamide (DMF) et 0,436 g de KOH dissoute dans 1,5 ml de DMF et 1,5 ml de méthanol. En fin de réaction, on ajoute un peu de glace dans la solution; on acidifie par HCl 50% à 0°, extrait à l'acétate d'éthyle, sèche sur Na₂SO₄ et chasse le solvant. Le produit brut est soumis à l'action du diazométhane en solution étherée. On obtient, après chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 30/70), 0,150 g d'époxyde **24**. Rdt = 59%. IR identique à celui d'un échantillon authentique.²⁶

Carbométhoxy-2 exo chlorométhyl-3 endo hydroxy-5 exo bicyclo [2.2.1] heptane 25

On agite pendant 4 h, à 45°, un mélange de 1,025 g (0,0025 mol) de composé **21** dissous dans 65 ml d'éthanol, et 8 g de Ni Raney. On filtre, lave le Ni Raney plusieurs fois à l'éthanol et chasse le solvant. On obtient, après recristallisation, 0,360 g de composé. F = 95–96° (Et₂O). C₁₇H₁₉ClO₄ (C, H, Cl). IR (CCl₄) 1738, 1720 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 8,08 et 7,45 (M, 2H et M, 3H respectivement, Ph), 5,17 (dd, 1H, J = 6,0 et 3,0 Hz, H₅), 3,30–3,96 (m, 5H, dont à 3,71, s, 3H, CO₂Me), 1,48–2,90 (M, 8H). On agite pendant 24 h, à température ambiante un mélange de 0,218 g (0,67 mmol) du benzoate ainsi obtenu dissous dans 5 ml de dioxanne, et soude aqueuse 8% (9 ml). Après traitement (selon la méthode appliquée sur **6a**), on obtient 0,217 g de produit brut qui est soumis à l'action du diazométhane en solution étherée. Après chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole: 35/65), on isole 0,095 g d'un composé dont le spectre de RMN est identique à celui de l'alcool **25**.⁴⁶

Hydrolyse des composés 22 et 23

On agite pendant une nuit à température ambiante, selon la méthode déjà décrite sur le composé **6a**, 1,2 g (0,0035 mol) de mélange **22** + **23**, 10 ml de méthanol, et 18 ml d'une solution aqueuse de soude à 8%. Après traitement on obtient 1,4 g de produit brut qui est soumis à l'action de 0,7 g (0,0165 mol) de diazométhane en solution étherée. On obtient, après chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole: 50/50), 0,490 g (Rdt = 60%) d'un composé dont les spectres RMN et IR et le point de fusion sont identiques à ceux du carbométhoxy-2 exo chlorométhyl-3 endo dihydroxy-5,6 exo bicyclo [2.2.1] heptane.²⁴

Action de l'anion bromure sur le cation 27

A 6,440 g (0,020 mol) d'acétal **20** en solution dans 50 ml de CH₃CN anhydre, on ajoute (agitation, azote sec), 8,15 g (0,024 mol) de Ph₃C⁺BF₄⁻. On porte au reflux pendant 1 h 20, au bout de ce temps on constate en CCM et RMN la disparition de l'acétal **20**; on remarque dans le spectre RMN du mélange réactionnel à 4,02 ppm (par rapport à CH₃CN) un singulet 2 H qui correspond à ce que l'on attend pour les protons H₂ et H₆ du cation **27**. On ramène à température ambiante et ajoute 9,4 g (0,108 mol) de BrLi sec, puis on porte au reflux pendant 3 h. Après traitement (déjà décrit sur l'acétal **1a**), puis chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole d'abord 10/90, puis 30/70 et enfin 90/10), on isole (a) 5,020 g de Ph₃CH; (b) 0,545 g de Ph₃COH; (c) 5,213 g de composé **21**. Rdt = 65%. Identifié en RMN: (d) 0,283 g d'un composé non identifié dont les caractéristiques physiques (analyse, RMN, SM: P⁺ m/e > 500) ne correspondent pas à celles d'un isomère du composé **21**; (e) 2,231 g d'un mélange de **22** et **23** identifié en RMN. Rdt = 33%.

Action du NBS sur le dioxa-3,5 exo phényl-4 syn carbométhoxy-8 exo méthyl-9 endo tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décane 28

Selon le mode opératoire général, à partir de 1,728 g (6 mmol) d'acétal **28**,²⁴ traité pendant 22 h. Par chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 15/85), on isole (a) 1,453 g de carbométhoxy-2 exo méthyl-3 endo benzyloxy-5 exo bromo-6 endo bicyclo [2.2.1] heptane **29**. Rdt = 66%. F = 70–70,5° (éther de pétrole). On vérifie que le produit obtenu est homogène, par une étude RMN en présence de Eu(thd)₃ semblable à celle réalisée sur **21**. C₁₇H₁₉BrO₄ (C, H, Br). IR (CHCl₃) 1723 cm⁻¹; RMN (CDCl₃) δ 8,03 et 7,48 (M, 2H et M, 3H respectivement, Ph), 5,24 (t, 1H, J = 2,0 Hz, H₅), 4,26 (dd, 1H, J = 4,5 et 2,0 Hz, H₆), 3,69 (s, 3H, CO₂Me), 2,74 (m, 2H, H₁ ou H₄ et H₃), 2,36 (m, 2H, H₁ ou H₄ et H₃), (système AB, 2H, centré à 1,70 ppm. J = 11 Hz, H₇), 1,27 (d, 3H, J = 6,5 Hz, Me). Cette analyse a été confirmée par des expériences de double résonance. (b) 0,400 g d'un mélange de **30** et **31**, homogène en CCM. Rdt = 22%. Mélange 60/40 d'après la RMN. Calc. pour C₁₇H₂₀O₅: C, 67,10; H, 6,25; Tr: C, 65,8; H, 6,5. IR (CCl₄) 3610, 3520, 1737, 1712 cm⁻¹; RMN (DMSO-d₆) δ 8,0 et 7,50 (M, 2H et M, 3H respectivement Ph), 4,65 5,20 (m, 2H, OH et H en α des benzoates), 3,73–4,30 (m, 1H, H carbinolique), 3,63 (s, 3H, CO₂Me), 0,66–3,0 (M, 9H, dont d 3H, à 1,07, J = 6,5 Hz, Me); RMN (DMSO d₆ + CF₃CO₂H) on observe en particulier: δ 5,11 (de, 0,6 H, J = 5,5 Hz), 4,85 (de, 0,4 H, J = 5,5 Hz), 4,15 (de, 0,4 H, J = 5,5 Hz), 3,93 (de, 0,6 H, J = 5,5 Hz).

Action de l'anion bromure sur l'ion dioxolannylum de l'acétal 28

(a) *Synthèse de l'ion*. On met, dans un tube de RMN, 72 mg (0,25 mmol) d'acétal **28** en solution dans 0,5 ml de CD₃CN et ajoute 95 mg (0,28 mmol) de Ph₃C⁺BF₄⁻. On observe la disparition de l'acétal et la formation de l'ion correspondant: δ 5,95 (AB, 2H, J = 7 Hz, H₂ et H₆), 3,70 (s, 3H, OMe), 3,13 (pe, 1H, W_{1/2} = 3,8 Hz, H₇), 2,86 (pe, 1H, W_{1/2} = 7,3 Hz, H₁), 1,3 à 2,6 (4H), 1,17 (d, 3H, J = 7 Hz, CH₃).

(b) *Action de BrLi*. A 1,017 g (3,5 mmol) d'acétal **28** en solution dans 13 ml de CH₃CN anhydre, on ajoute (agitation,

N_2), 1,456 g (4,4 mmol) de $Ph_3C^+BF_4^-$. Après 1/2 h le composé **28** a disparu (CCM, RMN) et l'ion s'est formé (RMN). On ajoute 1,004 g (11,1 mmol) de BrLi secet porte au reflux pendant 9 h. Après traitement (*cf* ci-dessus) et chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 20/80) on n'obtient que le benzoate de bromhydrine **29**.

Action du NBS sur le dioxa-3,5 exo phényl-4 syn carbométhoxy-8 exo tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décane 32

A partir de 1,918 g (7 mmol) d'acétal **32**²⁴ traité selon le mode opératoire général pendant 4 h, on obtient 3,3 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 20/80), on isole successivement. (a) 1,563 g d'un mélange des composés **33** et **34** homogène en CCM (Et_2O /éther de pétrole 40/60; $R_f = 0,71$). Rdt = 63%. Le spectre de RMN en présence de $Eu(thd)_3$ indique des proportions de 64/36. $C_{16}H_{17}BrO_4$ (C, H). IR (CCl_4) 1732 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 8,06 et 7,53 (M, 2 H et M, 3 H respectivement, Ph), 4,95 (*pe*, 1 H, $W_{1/2} = 5$ Hz, HC-OCOPh), 4,21 (*pe*, 1 H, $W_{1/2} = 9$ Hz, HC Br), 3,72 et 3,70 (2 s, 3 H, CO_2Me), 3,16 (*dde*, $\sim 0,4$ H, $J \sim 9$ et 4,5 Hz, H_2 du composé **34**), 1,63-2,95 (M, $\sim 6,6$ H); RMN ($CDCl_3 + Eu(thd)_3$): après l'addition de 30 mg de $Eu(thd)_3$ à 100 mg de mélange de **33** et **34** dans 0,5 ml de $CDCl_3$ on observe: δ 5,96 et 5,71 (*pe*, 0,36 H $W_{1/2} = 6$ Hz et *pe*, 0,64 H, $W_{1/2} = 5$ Hz, HC-OCOPh), 4,95 et 4,87 (s, ~ 2 H et s, ~ 1 H respectivement, CO_2Me). Le carbométhoxy-2 exo bromo-5 endo benzoxyloxy-6 exo bicyclo [2.2.1] heptane **33** est isolé par recristallisation. F = 101-102° (éther de pétrole/ Et_2O). Sa pureté est vérifiée en RMN en enregistrant un spectre en présence de $Eu(thd)_3$. RMN ($CDCl_3$): δ 8,03 et 7,43 (M, 2 H et M, 3 H respectivement, Ph), 4,90 (*pe*, 1 H, $W_{1/2} = 4,5$ Hz, H_3), 4,15 (*pe*, 1 H, $W_{1/2} = 9$ Hz, H_6), 3,69 (s, 3 H, CO_2Me), 1,56-2,76 (M, 7 H). (b) 0,113 g d'un mélange des composés **32**, **33** et **34**. (CCM, RMN). (c) 0,266 g d'un mélange des alcool-benzoates **35** et **36**, homogène en CCM. Rdt = 13%. Calc. pour $C_{16}H_{18}O_5$: C, 66,20; H, 6,20. Tr: C, 65,8 H, 6,2. IR (0,1 mol/l dans CCl_4) 3608, 3510, 1738, 1711 cm^{-1} ; RMN ($DMSO-d_6$) δ 8,08 et 7,65 (M, 2 H et M, 3 H respectivement, Ph), 4,83 (*p* à allure de *t*, 1 H, H en α des benzoates), 4,50 (*p* large, 1 H, $W_{1/2} \sim 20$ Hz, qui disparaît par l'addition de CF_3CO_2H), 3,86 (*p* à allure de *t*, 1 H, H carbinoliques), 3,65 (s, 3 H, CO_2Me), 1,08-2,68 (M, 7 H).

Carbométhoxy-2 exo hydroxy-6 exo bicyclo [2.2.1] heptane 37

On traite 0,383 g (0,00108 mol) de composé **33** par environ 3 g de Ni Raney dans 25 ml de EtOH, on agite à 45° pendant 5 h, puis porte au reflux pendant 2 h. On filtre sur célite et chasse le solvant sous pression réduite. On obtient 0,320 g de brut qui est mis en solution dans 5 ml de MeOH et 5 ml de dioxanne et traité par 12 ml de NaOH 8% à température ambiante, sous agitation, pendant 17 h. On chasse le solvant (MeOH et dioxanne) à température ambiante, acidifie à 0°, extrait à AcOEt, sèche sur sulfate de sodium et chasse le solvant sous pression réduite. On obtient, après chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole/acide acétique: 50/49/1), 0,100 g de composé **37**. Rdt = 59%. F = 159-159,5° (Et_2O). Litt. F = 159-159,5°. IR identique à celui de l'échantillon authentique.

Stabilité de l'ion 38

On met dans un tube de RMN 208 mg (0,8 mmol) de dioxa-3,5 exo-phényl-4 syn triméthyl-7, 10,10 tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décane,²⁴ 1 ml de CD_3CN . On ajoute 380 mg (1,15 mmol) de $Ph_3C^+BF_4^-$ à température ambiante. Après 10 min, le spectre de RMN montre la présence de l'ion **38**²⁴, de Ph_3CH et de traces de composé **40** dont la proportion augmente lentement; l'ion **38** a pratiquement disparu après 6 h. Par chromatographie sur colonne (Et_2O /éther de pétrole 2/98), on isole le composé **40** liquide, homogène en CCM (Et_2O /éther de pétrole 10/90; $R_f = 0,71$). $C_{17}H_{20}O_2$. (C, H). IR (CCl_4) 1725 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) δ 8,06 et 7,46 (M, 2 H et M, 3 H respectivement, Ph), 5,03 (*t*, 1 H, $J \sim 1,5$ Hz, HC-OCOPh), 4,90 et 4,75 (s, 1 H et s, 1 H: $H_2C=$) 2,81 (*pe*,

1 H, $W_{1/2} = 8$ Hz), 2,16 (*pe*, 1 H, $W_{1/2} = 6$ Hz), 1,0-2,1 (M, 10 H dont s, 3 H à 1,30 et s, 3 H à 1,15 ppm).

Remerciements—Nous remercions M. le Dr. D. Wege qui nous a fourni des échantillons du composé **37** et de son isomère hydroxy-5 *exo*.

BIBLIOGRAPHIE

- J. A. Berson, *Molecular Rearrangements* (Edité par P. de Mayo), Vol. 1, p. 111. Interscience, New York (1963).
- B. Capon et S. P. McManus, *Neighbouring Group Participation*, Vol. 1, p. 89. Plenum Press, New York (1976) et Réfs. incluses.
- H. Christol, J. Coste et F. Plenat, *Bull. Soc. Chim. France* 3001 (1971).
- B. Giese, *Chem. Ber.* 108, 2978 (1975).
- T. G. Traylor, *Accounts Chem. Res.* 2, 152 (1969).
- R. C. Fahey, *Topics in Stereochemistry* (Edité par E. L. Eliel et N. L. Allinger) Interscience, New York, Vol. 3, p. 237 (1968).
- L. Kaplan, H. Kwart et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2341 (1960).
- H. C. Brown, *The Non-Classical Ion Problem*, Plenum Press, New York (1977).
- G. Rudiger, Thèse de doctorat, Hamburg (1969).
- H. Christol, J. Coste, F. Pietrasanta, F. Plenat et G. Renard, *J. Chem. Res. (S)*, 62 (1978).
- M. Zupan, A. Gregoric et A. Pollak, *J. Org. Chem.* 42, 1562 (1977).
- D. R. Marshall, P. Reynolds-Warnhoff et E. N. Warnhoff, *Can. J. Chem.* 49, 885 (1971).
- D. R. Dalton, R. K. Rodebaugh et C. W. Jefford, *J. Org. Chem.* 37, 362 (1972).
- H. Perst, *Oxonium Ions in Organic Chemistry*. Verlag Chemie, Academic Press, New York (1971).
- C. U. Pittman, S. P. McManus et J. W. Larsen, *Chem. Rev.* 72, 357 (1972).
- H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel et K. Wunderlich, *Annalen* 635, 1 (1960).
- C. B. Anderson, E. C. Friedrich et S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 2037 (1963).
- A. Rieche, E. Schmitz, W. Schade et E. Beyer, *Chem. Ber.* 94, 2926 (1961).
- S. Hanessian et N. R. Plessas, *J. Org. Chem.* 34, 1053 (1969).
- J. Gelas et S. Michaud, *Bull. Soc. Chim. France* 2445 (1972).
- D. A. Seeley et J. McElwee, *J. Org. Chem.* 38, 1961 (1973).
- A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste et F. Plenat, *Tetrahedron Letters* 11 (1979).
- A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste, F. Pietrasanta et F. Plenat, mémoire suivant.
- A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste et F. Plenat, *Bull. Soc. Chim. France II*, 305 (1978).
- E. Tobler et D. J. Foster, *Helv. Chim. Acta* 48, 366 (1965).
- H. Christol, J. Coste et F. Plenat, *Ann. Chim. (France)* 2, 93: 2, 105 (1969).
- P. Laszlo et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1171 (1964).
- H. M. Walborsky et D. F. Loncrini, *J. Org. Chem.* 22, 1117 (1957).
- K. B. Wiberg et K. A. Saegbarth, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2822 (1957).
- S. Hünig, *Angew. Chem. Internat. Edn.* 3, 548 (1964).
- M. Ahmad, R. G. Bergstrom, M. J. Cashen, A. J. Kresge, R. A. McClelland et M. F. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4827 (1977).
- H. Paulson et H. Meyborg, *Chem. Ber.* 108, 3176 (1975).
- S. Jacobsen, I. Lundt et C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* 27, 453 (1973).
- H. Krieger, *Suomen Kem.* A31, 340 (1958).
- B. Giese, *Chem. Ber.* 107, 808, 819 (1974).
- H. Christol, J. Coste et F. Plenat, *Bull. Soc. Chim. France* 3934 (1969).

- ³⁷H. Paulsen, *Pure Appl. Chem.* **41**, 69 (1975); H. Paulsen, H. Meyborg et H. Behre, *Chem. Ber.* **108**, 3190 (1975); H. Paulsen et O. Brauer, *Ibid.* **110**, 331 (1977) et **110**, 342 (1977).
- ³⁸M. M. Pompido et S. Hanessian, *Can. J. Chem.* **50**, 253 (1972).
- ³⁹S. Greenberg et J. G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4016 (1973).
- ⁴⁰P. Y. Johnson et J. Lisak, *Tetrahedron Letters* 3801 (1975).
- ⁴¹G. S. Bethell et R. J. Ferrier, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1400 (1973).
- ⁴²K. C. Ramey, D. C. Lini, R. M. Moriarty, H. Gopal et H. G. Welsh, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2401 (1967).
- ⁴³P. E. Peterson et F. J. Slama, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6516 (1968).
- ⁴⁴H. Christol, J. Coste et F. Plenat, *Bull. Soc. Chim. France* 3939 (1969) et 2005 (1970).
- ⁴⁵W. Nagata, T. Terasawa et K. Tori, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3746 (1964); S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet et A. J. R. Bourn, *Ibid.* **87**, 5247 (1965).
- ⁴⁶H. Christol, F. Plenat et J. Revel, *Bull. Soc. Chim. France* 4537 (1971).
- ⁴⁷G. W. Oxer et D. Wege, *Tetrahedron Letters* 3513 (1969).
- ⁴⁸M. Schlosser et Y. Bessiere, *Helv. Chim. Acta* **60**, 590 (1977).
- ⁴⁹H. Kwart et W. G. Vosburgh, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5400 (1954).