

# REACTIVITE DES DERIVES DE CYCLOPROPYLIDENE-3 PROPYLE—I

## SYNTHESE D'ALCOOLS $\beta$ -CYCLOPROPYLIDENIQUES

M. BERTRAND\*, G. LEANDRI et A. MEOU

Laboratoire Associé au C.N.R.S. No. 109, Faculté des Sciences et Techniques, Rue Henri Poincaré, F-13397  
 Marseille Cedex 4, France

(Received in France 27 June 1980)

**Résumé**—La réaction de Wittig est appliquée à la synthèse de dérivés de cyclopropylidène-3 propyle fonctionnalisés en  $\beta$  de la double liaison. Le cyclopropylidènetriphénylphosphorane est opposé à des composés dicarbonylés-1,3 dont une fonction est préalablement protégée sous forme de cétal ou d'acétal. L'hydrolyse conduit aux aldéhydes et cétones  $\beta$ -cyclopropylidéniques. Leur réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium donne accès aux alcools primaires et secondaires. Les alcools tertiaires sont obtenus par action du méthyllithium sur les cétones.

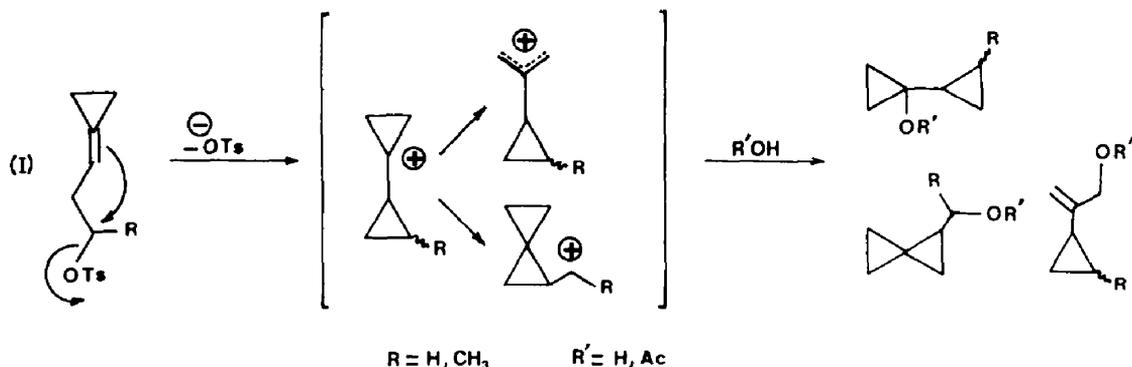
**Abstract**—A series of  $\beta$ -cyclopropylidenic alcohols has been synthesized through the following sequence: (i) Wittig condensation between cyclopropylidenetriphenylphosphorane with appropriate monoprotected 1,3-dicarbonyl compounds; (ii) smooth hydrolysis of acetals (after a necessary transacetalization step) and ketals thus formed; (iii) LAH reduction of aldehydes and ketones (yielding primary and secondary alcohols respectively) or treatment of ketones with methylithium (yielding tertiary alcohols).

### INTRODUCTION

Les dérivés de cyclopropylidène-3 propyle (I) qui possèdent un groupement partant situé en  $\beta$  de la double liaison constituent des systèmes homoallyliques particuliers.<sup>1</sup> Nous avons montré récemment la possibilité d'une participation de la double liaison au cours de réactions de solvolyses.<sup>2,3</sup>

générale de synthèse des dérivés de type I qui permette, en particulier, d'introduire facilement tous les substituants voulus en bonne position. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées:

—Une première voie d'accès aux alcools Ia, précurseurs des tosylates Ib, est résumée dans le Schéma 1.<sup>2</sup> Cette méthode de préparation des substrats utilisés pour l'étude préliminaire n'est cependant pas idéale. Elle manque en



Afin de confirmer cette hypothèse une étude cinétique s'impose. Il est également souhaitable d'effectuer la solvolyses de substrats optiquement actifs dans lesquels le groupement partant est porté par le carbone asymétrique. Il est donc nécessaire de rechercher une méthode

effet de convergence car la préparation du bromométhylèncyclopropane est laborieuse, avec des étapes de faible rendement.<sup>4</sup> De plus, elle ne permet pas une introduction facile des divers substituants. Elle sera cependant reprise pour la préparation de dérivés optique-

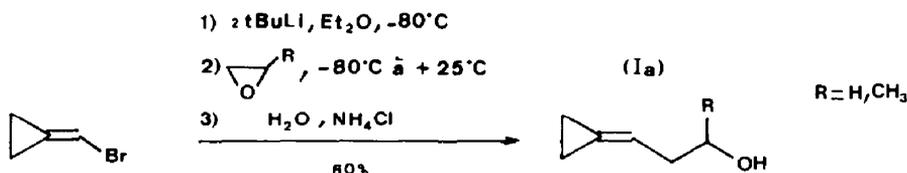


Schéma 1.

ment actifs car les époxydes chiraux sont facilement accessibles.<sup>5-7</sup>

—L'isomérisation thermique de méthylèncyclopropanes fonctionnalisés<sup>8</sup> constitue une autre solution possible pour l'obtention de composés de type I. En effet, les méthylèncyclopropanes se transposent thermiquement selon un processus ( $\pi_2s + \sigma_2a$ ) en donnant les alkylidèncyclopropanes correspondants.<sup>9-26</sup>

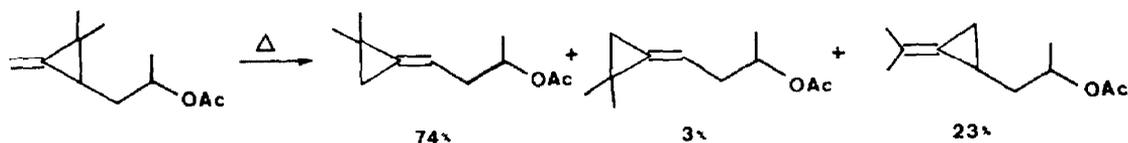
Cependant, l'isomérisation thermique d'acétates

D'autre part, seuls les méthylèncyclopropanes dont le cycle est substitué sont aisément accessibles.

#### RESULTATS ET DISCUSSION

En définitive la synthèse générale des alcools de type Ia a été réalisée (après de nombreuses difficultés de mise au point) suivant la séquence réactionnelle présentée dans le Schéma 2.

Le cyclopropylidènetriphénylphosphorane préparé



méthylèncyclopropaniques ne donne pas entière satisfaction car un produit ne présentant pas l'enchaînement désiré se forme aussi en quantité non négligeable.<sup>27</sup>

selon le mode opératoire décrit par Utimoto *et al.*<sup>28</sup> est opposé à un dérivé dicarbonylé-1,3 dont une fonction a été préalablement protégée. Bien que la synthèse de

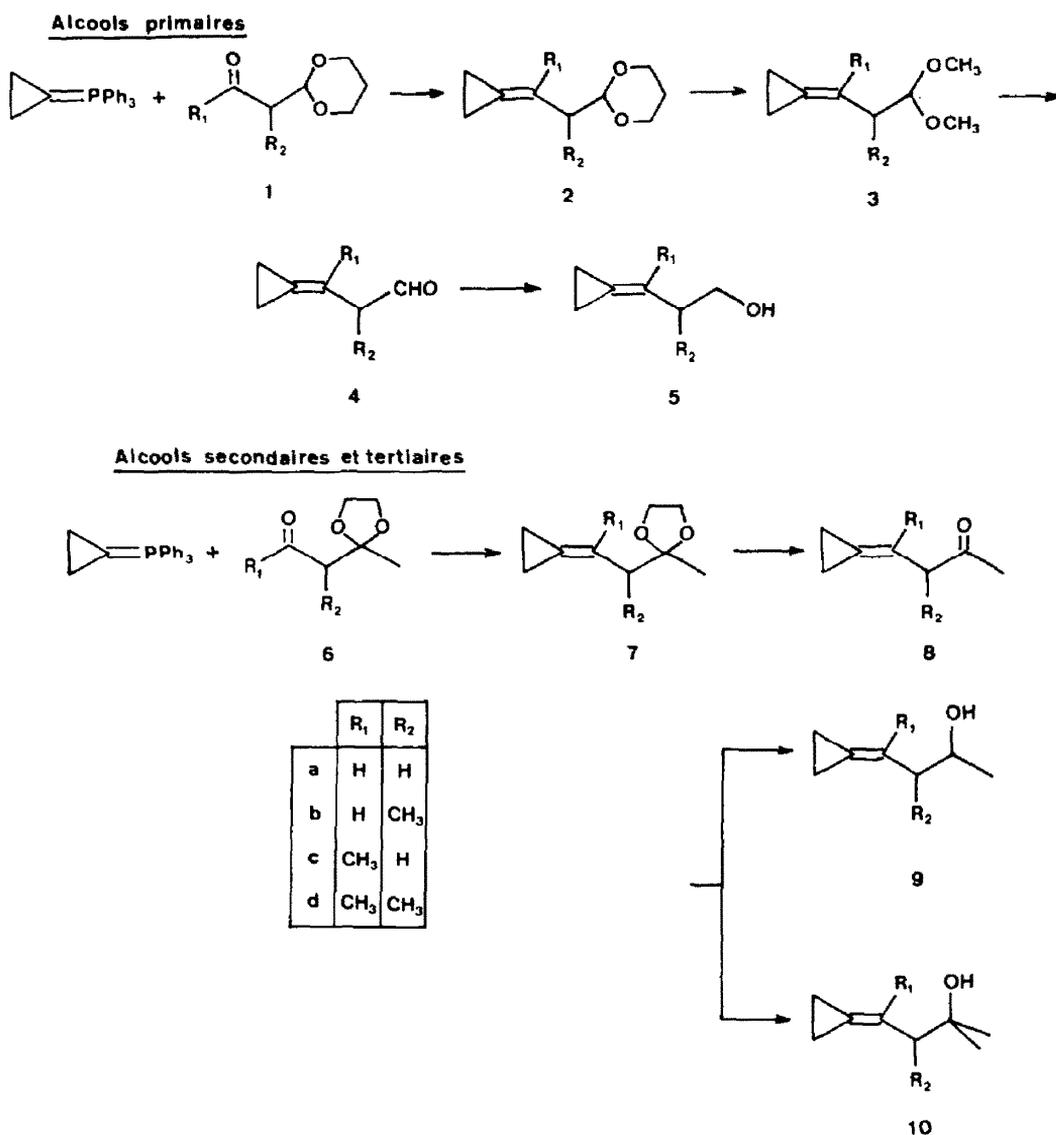
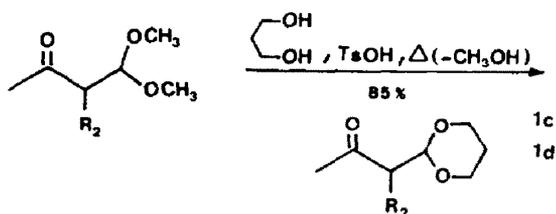


Schéma 2.

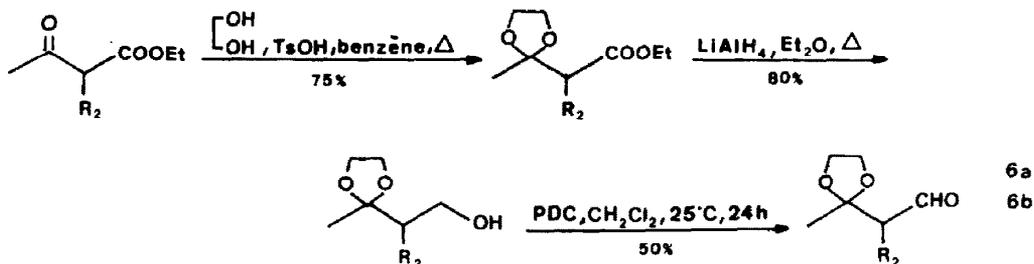
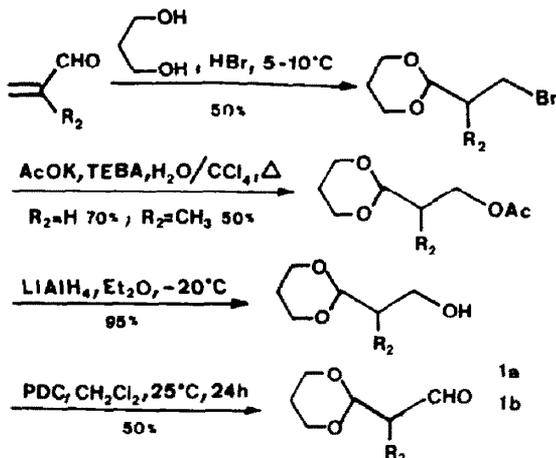
composés voisins entreprise par un autre groupe,<sup>29</sup> alors que nos travaux étaient en cours, ne semble poser aucun problème, il n'en est pas de même dans le cas présent. Les premiers essais entrepris avec des produits commerciaux comme la diméthoxy-4,4 butanone-2 se sont soldés par des échecs. L'utilisation de composés carbonyles portant en  $\beta$  une fonction acétate, éther d'énol silylé ou éther silylé n'a conduit à aucun résultat valable, la condensation selon Wittig s'avérant positive dans le seul cas où la deuxième fonction était protégée sous forme d'acétal ou de cétal cyclique. Dans le cas des dérivés 6, une des fonctions cétones est protégée sous forme de dioxolanne-1,3 alors que dans le cas des dérivés 2 les rendements sont nettement améliorés si le groupe protecteur de la fonction aldéhyde est un dioxanne-1,3.

Il est possible d'interpréter ce fait en admettant l'anionisation du C<sub>2</sub> de l'acétal sous l'action de l'ylure basique. Pour qu'il en soit ainsi l'hydrogène correspondant doit se trouver en position équatoriale.<sup>30</sup> Dans les dioxolannes-1,3 flexibles cet hydrogène peut toujours occuper une position quasi-équatoriale, alors que dans les dioxannes-1,3 substitués en C<sub>2</sub> par un très gros groupement, l'équilibre conformationnel est en faveur d'une position axiale. Il s'ensuit que la probabilité d'une réaction secondaire non désirée s'en trouve réduite.

Les composés carbonyles 6a et 6b sont préparés à partir des dioxolanne-esters déjà décrits.<sup>31</sup>

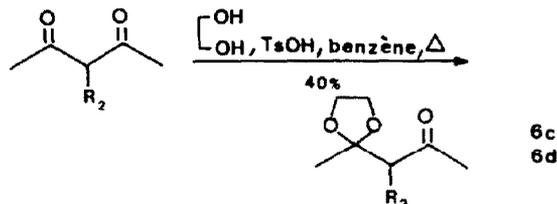


Les composés 1a et 1b sont préparés respectivement à partir du propenal et du méthyl-2 propenal:



La fonction ester peut être réduite en alcool, ce dernier étant ensuite oxydé en aldéhyde grâce à la méthode décrite par Corey.<sup>32</sup>

La monocétalisation de la pentanedione-2,4 et de la méthyl-3 pentanedione-2,4 synthétisée selon le mode opératoire décrit dans la référence,<sup>33</sup> conduit respectivement aux cétones 6c et 6d.



Les dérivés 1c§ et 1d résultent d'une trans-acétalisation, par le propanediol-1,3, de la diméthoxy-4,4 butanone-2 et de la méthyl-3 diméthoxy-4,4 butanone-2.<sup>34</sup>

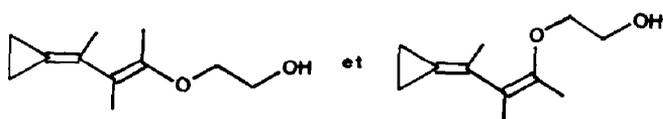
Le  $\beta$ -bromoéthyl-2 dioxanne-1,3 et le ( $\beta$ -bromo  $\alpha$ -méthyl)-éthyl-2 dioxanne-1,3 précédemment décrits<sup>35</sup> sont transformés (par transfert de phase) en  $\beta$ -acétoxyéthyl-2 dioxanne-1,3 et ( $\beta$ -acétoxy  $\alpha$ -méthyl)-éthyl-2 dioxanne-1,3. Ces derniers sont ensuite réduits en alcools, eux-mêmes oxydés en aldéhydes 1a et 1b.

La condensation de Wittig se fait avec des rendements convenables en produits distillés (47-60%) lorsque le dérivé carbonyle est un aldéhyde (1a, 1b, 6a, 6b) ou une cétone non substituée en  $\alpha$  (1c, 6c). Par contre, ils diminuent fortement (20%) lorsque le partenaire carbonyle est une cétone substituée en  $\alpha$  (1d, 6d). Dans le cas de 6d, à côté du produit attendu 7d, on isole un autre composé qui est rapidement détecté au cours de la réaction. Formé avec un rendement de 20%, il est constitué par le mélange des alcools:

(Ces deux alcools n'ont pu être séparés à l'état pur et leurs constantes physiques et spectroscopiques n'ont pas été déterminées.)

Il est tentant de justifier la formation de ces dérivés par l'ouverture du cycle dioxolanne par un carbanion formé sous l'action du phosphorane comme cela a été récemment signalé.<sup>36</sup> Toutefois, on ne peut expliquer que

§Note reportée en cours d'épreuve: pour une autre préparation de composés analogues à 1c voir: N. K. Kochetkov, E. E. Nifant'ev et A. N. Nesmeyanov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.* 949 (1957); S. Antus, F. Boross et M. Nogradi, *Liebigs Ann.* 107 (1978).



cette réaction secondaire soit le seul fait du dérivé **6d**, d'autant plus que dans ce cas le carbanion formé est tertiaire.

La déprotection doit être réalisée de façon très douce car les dérivés carbonyles  $\beta$ -cyclopropylidéniques **4** et **8** sont instables en milieu acide. La méthode décrite par Conia<sup>37</sup> qui utilise le silica gel humide convient très bien dans le cas des dioxolannes-1,3. Une solution de cétal **7** dans du chlorure de méthylène est agitée avec du silica gel imprégné d'une solution d'acide oxalique à 10%. La réaction terminée une simple filtration et évaporation du solvant conduisent quantitativement à la cétone **8**. Dans le cas des dioxannes-1,3, 2, la méthode s'avère totalement inefficace. Il est bien connu en effet que ceux-ci résistent mieux à l'hydrolyse acide que les dioxolannes-1,3.<sup>38</sup> Une transacétalisation est donc nécessaire. Les acétals diméthyliques **3** qui sont ainsi obtenus avec des rendements de 45 à 60%<sup>39</sup> sont, par contre, rapidement

hydrolysés en présence de silice humide.

Les aldéhydes **4** et les cétones **8** sont aussitôt réduits respectivement en alcools primaires **5** et secondaires **9** par l'hydruure de lithium aluminium. Les alcools tertiaires **10** sont préparés par action du méthyllithium dans l'éther sur les cétones **8**.

Les alcools secondaires **9b** et **9d** sont obtenus sous forme de couples de diastéréoisomères. Dans chacun des cas les deux stéréoisomères (1 et 2) sont séparés par chromatographie préparative en phase vapeur. L'isomère élué le premier sur colonne polaire "Carbowax 20 M" représente 56% du mélange dans le cas de **9b** et 79% dans le cas de **9d**.

La stéréochimie des alcools **9b** (1 et 2) et **9d** (1 et 2) est établie par spectroscopie infrarouge.

L'étude des spectres entre 4000 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  des dérivés **9b**(1) et **9b**(2) en solution dans le tétrachlorure de carbone montre la présence de trois bandes d'absorption

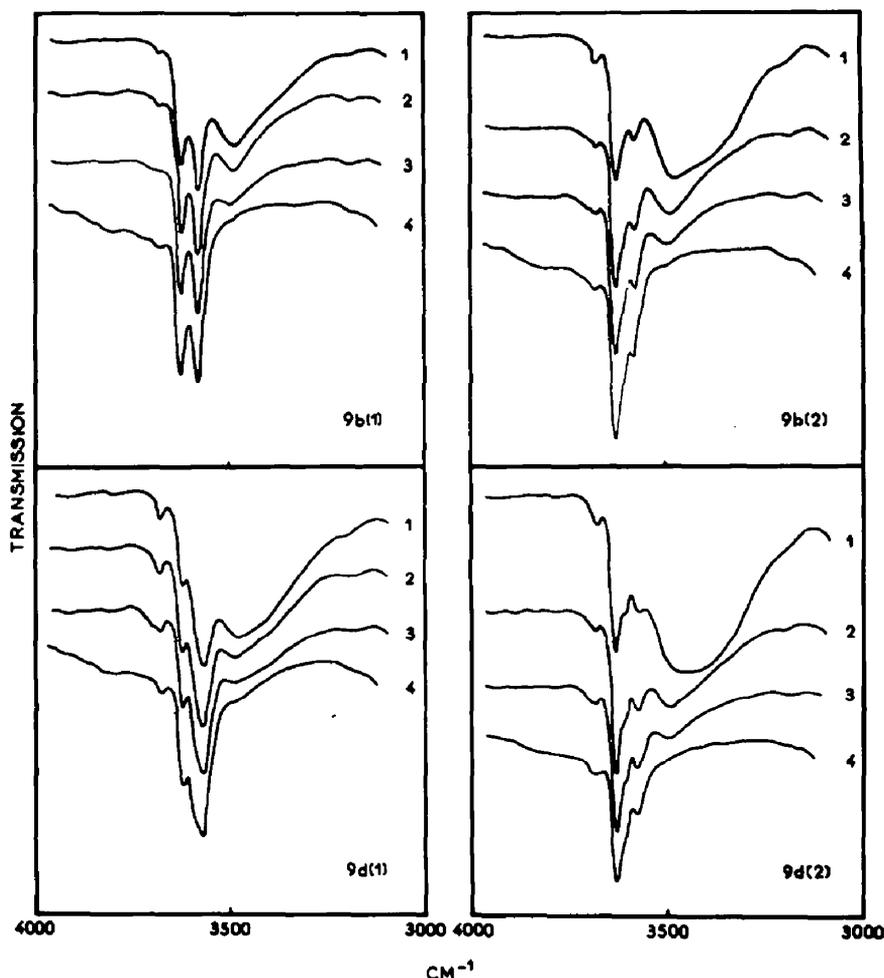


Fig. 1. Spectres IR des alcools diastéréoisomères **9b** et **9d** à différentes dilutions, entre 4000 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ : (1) Solution mère ( $\sim 0.45$  mole  $\text{l}^{-1}$ ) dans  $\text{CCl}_4$ ; (2) Dilution 1/2; (3) Dilution 1/4; (4) Dilution 1/40.

attribuables à des vibrations de valence  $\nu(\text{OH})$  à 3625, 3583 et 3490  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette dernière est large et des effets de dilution la font disparaître. Le sommet à 3583  $\text{cm}^{-1}$  insensible aux effets de dilution est la conséquence d'une liaison hydrogène entre le groupe OH et le système  $\Pi$  de la molécule. La bande à 3625  $\text{cm}^{-1}$  est due à une vibration  $\nu(\text{OH})$  libre. Les deux sommets à 3625 et 3490  $\text{cm}^{-1}$  sont donc la conséquence d'une autoassociation intermoléculaire<sup>40</sup> tandis que celui à 3583  $\text{cm}^{-1}$  est le résultat d'une chélation.<sup>41</sup> La comparaison des spectres de **9b**(1) et **9b**(2),<sup>42</sup> montre pour l'isomère(1) une nette prédominance du pic à 3583  $\text{cm}^{-1}$ . On peut donc déduire de cette observation que l'isomère qui a le plus faible temps de rétention sur colonne polaire correspond à l'association interne la plus intense.

L'examen des différents rotamères des formes érythro et thréo montre que cette association est la plus aisée dans l'isomère thréo.

En effet, si l'on considère les interactions gauches déstabilisantes entre groupements volumineux, on peut voir que le rotamère  $T_1$  (une seule interaction) est le plus apte à établir une liaison hydrogène intramoléculaire tandis que le rotamère  $E_3$  est le mieux adapté aux associations intermoléculaires. On peut donc affirmer que l'isomère le plus rapidement élué sur colonne polaire est l'isomère thréo. On aboutit aux mêmes conclusions avec

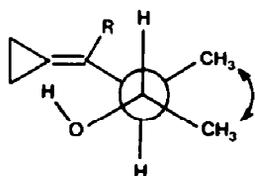
l'homologue **9d**. Toutefois, l'association intramoléculaire O-H... $\Pi$  est beaucoup plus intense dans ce cas. Cela s'explique par l'effet donneur du groupement méthyle qui, accroissant la nucléophilie du système  $\Pi$ , le rend plus apte à établir une liaison hydrogène avec le proton alcoolique.

L'étude en RMN de la constante de couplage des protons portés par les centres asymétriques confirme en partie ces résultats. Elle doit être plus élevée pour les rotamères dont les liaisons C-H se trouvent en positions antipériplanares.<sup>43</sup> Or le rotamère  $T_1$ , stabilisé par chélation est plus probable que le rotamère  $E_3$ . Il s'ensuit que la constante de couplage doit être plus élevée dans le cas de l'isomère thréo.

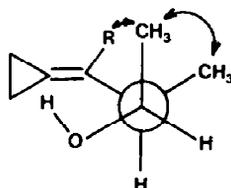
Cette proposition est vérifiée dans le cas de **9d** où  $J_{\text{HH}} = 9.75$  Hz pour l'isomère(1) et  $J = 7.25$  Hz pour l'isomère(2). Par contre, aucune conclusion ne peut être déduite pour le dérivé **9b** car la constante de couplage est identique pour les deux formes érythro et thréo ( $J = 6$  Hz).

#### PARTIE EXPERIMENTALE

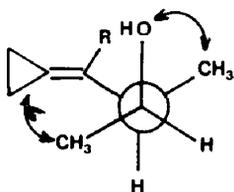
Les spectres RMN du proton ont été enregistrés sur un spectromètre Varian E.M. 360, le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne; la position des signaux est donnée en  $\delta$  (ppm) (symbolisme = s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet). Dans le cas des dérivés **9b** et **9d** l'appareil utilisé est un



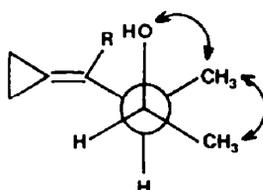
T1



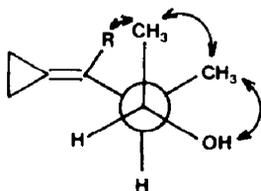
E1



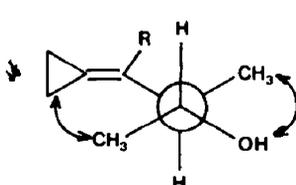
T2



E2



T3



E3

Thréo

Erythro

R = H, CH<sub>3</sub>

Cameca de 250 MHz. Les spectres IR ont été effectués avec un spectrophotomètre Perkin Elmer 257. Les bandes principales sont seules indiquées (F, bande forte; m, bande moyenne; f, bande faible). Pour élucider la stéréochimie des alcools 9b et 9d l'appareil utilisé est un Perkin Elmer 125. L'épaisseur des cellules est fonction de la concentration des solutions: 200  $\mu$  (solution mère:  $\sim 0.45$  mole  $l^{-1}$ ), 510  $\mu$  (dilution 1:2), 1033  $\mu$  (dilution 1:4) et 8.98 mm (dilution 1:40).  $CCl_4$  est au préalable desséché sur tamis moléculaire. Les chromatographies en phase gazeuse ont été faites sur un appareil analytique Intersmat IGC 15, et sur un chromatographe préparatif Varian Aerograph 920 utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur. Les analyses centésimales ont été effectuées et sont en accord avec les structures proposées.

#### Synthèse des dérivés dicarbonylés-1,3 monoprotégés 1 et 6

**$\beta$ -Acétoxyéthyl-2 dioxanne-1,3.** Dans un ballon de 500 ml équipé d'un système d'agitation magnétique chauffant et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 100 g d'acétate de potassium (1 mole), 30 g de chlorure de benzytriéthylammonium (130 mmoles) en solution dans 70 ml d'eau, puis 48 g (250 mmoles) de  $\beta$ -bromoéthyl-2 dioxanne-1,3<sup>35</sup> en solution dans 180 ml de tétrachlorure de carbone. On porte à reflux pendant 120 hr sous une vive agitation. On refroidit alors et on verse le mélange réactionnel dans un becher contenant 600 ml d'eau glacée. La phase organique est décantée et la phase aqueuse extraite deux fois à l'éther. Les fractions étherées sont réunies et séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite et le résidu purifié par distillation sous pression réduite. Rdt: 70%. Eb<sub>3</sub>: 96-98°.

**$\beta$ -Hydroxyéthyl-2 dioxanne-1,3.** Dans un ballon bicol de 500 ml équipé d'un système d'agitation magnétique, muni d'une ampoule à brome et d'un thermomètre pour basses températures, on introduit 6 g (160 mmoles) d'hydrure de lithiumaluminium et 160 ml d'éther anhydre. Le système est placé sous azote et la température portée à  $-20^\circ$ . On verse alors goutte à goutte et sous agitation une solution de 21 g (120 mmoles) de  $\beta$ -acétoxyéthyl-2 dioxanne-1,3 dans 60 ml d'éther anhydre contenu dans l'ampoule à brome. L'addition terminée on laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante et, tout en continuant l'agitation, on hydrolyse par additions successives de 6 ml d'eau, 6 ml de soude à 5% et 12 ml d'eau. Après filtration le solvant est éliminé par distillation sous pression atmosphérique et le résidu distillé sous pression réduite. Rdt: 95%. Eb<sub>3</sub>: 82-84°.

**(Oxo-2 éthyl)-2 dioxanne-1,3 (1a).** Une solution de 5.5 g (42 mmoles) de  $\beta$ -hydroxyéthyl-2 dioxanne-1,3 dans 60 ml de dichlorométhane est agitée pendant 24 h à 25° avec 25 g (66 mmoles) de dichromate de pyridinium. En fin de réaction le mélange est dilué avec 100 ml d'éther anhydre puis filtré à l'aide d'un creuset contenant une couche de silica gel de 4 à 5 cm d'épaisseur. Après élimination du solvant le résidu est distillé sous pression réduite. Rdt: 50%; Eb<sub>3</sub>: 74-76°;  $\nu_{max}$  (film): 2730(m), 1730(F), 1140(F), 1040(F) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 9.70(t, 1 H, J = 2 Hz), 4.93(t, 1 H, J = 4 Hz), 4.77-3.43(m, 4 H), 2.70-2.43(m, 2 H), 2.33-1.10 (m, 2 H).

**(Oxo propyl)-2 dioxanne-1,3(1b).** On utilise la même séquence réactionnelle que pour 1a, à partir de ( $\beta$ -bromo  $\alpha$ -méthyl)-éthyl-2 dioxanne-1,3.<sup>35</sup>

**( $\beta$ -Acétoxy  $\alpha$ -méthyl)-éthyl-2 dioxanne-1,3.** Rdt: 50%; Eb<sub>2,3</sub>: 86-88°; **( $\beta$ -Hydroxy  $\alpha$ -méthyl)-éthyl-2 dioxanne-1,3.** Rdt: 95%; Eb<sub>3</sub>: 88-90°; **(Oxo propyl)-2 dioxanne-1,3.** Rdt: 50%; Eb<sub>3</sub>: 76-78°;  $\nu_{max}$ (film): 2740(m), 1725(F), 1140(F), 1020(F) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 9.73(t, 1 H, J = 2 Hz), 4.73(d, 1 H, J = 4 Hz), 4.43-3.33 (m, 4 H), 2.73-1.60(m, 3 H), 1.03(d, 3 H, J = 7 Hz).

**(Oxo-2 propyl)-2 dioxanne-1,3 (1c).** Dans un ballon de 100 ml équipé d'un système d'agitation magnétique chauffant et surmonté d'une courte colonne à distiller, on introduit 38 g (280 mmoles) de diméthoxy-4,4 butanone-2, 22 g (280 mmoles) de propanediol-1,3 et 0.5 g d'acide paratoluènesulfonique. On lance l'agitation et l'on chauffe à l'aide d'un bain d'huile de façon à ce que le méthanol distille lentement. Après récupération de la quantité théorique de méthanol, on refroidit le mélange réactionnel, neutralise avec du bicarbonate de sodium et reprend par l'éther. On lave plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée

de chlorure de sodium puis sèche sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, on élimine le solvant par distillation sous pression atmosphérique et distille le résidu sous pression réduite. Rdt: 85%; Eb<sub>4</sub>: 75-80°;  $\nu_{max}$ (film): 1720(F), 1140(F), 1050(F) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 4.76(t, 1 H, J = 5 Hz), 4.26-3.26(m, 4 H), 2.56(d, 2 H), 2.10(s, 3 H), 1.93-1.20(m, 2 H).

**(Oxo-2 butyl)-2 dioxanne-1,3 (1d).** On utilise le même mode opératoire que pour 1c, à partir de méthyl-3 diméthoxy-4,4 butanone-2.<sup>34</sup> Rdt: 85%; Eb<sub>4</sub>: 76-80°;  $\nu_{max}$ (film): 1720(F), 1140(F), 1040(F) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 4.53(d, 1 H, J = 6 Hz), 4.37-3.33(m, 4 H), 2.66(m, 1 H), 2.13(s, 3 H), 2.00-1.16(m, 2 H), 1.00(d, 3 H, J = 7 Hz).

**Méthyl-2 (oxo-2 éthyl)-2 dioxolanne-1,3 (6a).** La fonction cétone de l'acétylacétate d'éthyle est acétalisée par l'éthylène glycol.<sup>31</sup> Le dioxolanne-ester est réduit en dioxolanne-alcool par l'hydrure de lithiumaluminium dans l'éther à reflux (voir préparation du  $\beta$ -hydroxyméthyl-2 dioxanne-1,3). Rdt: 80%. La fonction alcool est alors oxydée en fonction aldéhyde (voir préparation de 1a). Rdt: 50%; Eb<sub>3</sub>: 66-68°;  $\nu_{max}$ (film): 2750(m), 1725(F), 1050(F), 950(F), 870(F) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 9.83(t, 1 H, J = 2 Hz), 4.10(s, 4 H), 2.70(d, 2 H), 1.40(s, 3 H).

**Méthyl-2 (oxo propyl)-2 dioxolanne-1,3 (6b).** Même mode opératoire que pour 6a, à partir de méthyl-2 butanoate d'éthyle, lui-même obtenu par action de l'iode de méthyle sur l'acétylacétate d'éthyle en présence de carbonate de potassium.<sup>33</sup> Rdt: 80%; Eb<sub>3</sub>: 70-72°;  $\nu_{max}$ (film): 2730(m), 1725(F), 1040(F), 950(m), 870(m) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 9.80(d, 1 H, J = 2 Hz), 4.04(s, 4 H), 2.75(m, 1 H), 1.25(s, 3 H), 1.05(d, 3 H, J = 7 Hz).

**Méthyl-2 (oxo-2 propyl)-2 dioxolanne-1,3 (6c).** Une des fonctions cétones de la pentanedione-2,4 est acétalisée par l'éthylène glycol.<sup>31</sup> Rdt: 40%; Eb<sub>3</sub>: 76-78°;  $\nu_{max}$ (film): 1710(F), 1050(F), 950(m), 860(m) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 4.00(s, 4 H), 2.70(s, 2 H), 2.20(s, 3 H), 1.36(s, 3 H).

**Méthyl-2 (oxo-2 butyl)-2 dioxolanne-1,3 (6d).** Même mode opératoire que pour 6c, à partir de la méthyl-3 pentanedione-2,4.<sup>33</sup> Rdt: 40%; Eb<sub>3</sub>: 78-80°;  $\nu_{max}$ (film): 1710(F), 1040(F), 950(F), 870(F) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 3.96(s, 4 H), 2.78(quadruplet, 1 H, J = 7 Hz), 2.25(s, 3 H), 1.20(s, 3 H), 1.06(d, 3 H).

#### Synthèse d'acétals et de cétals $\beta$ -cyclopropylidéniques 2 et 7

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un système d'agitation magnétique, muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on introduit 12.75 g d'une dispersion d'hydrure de sodium à 50% dans l'huile (260 mmoles), 250 ml de diméthoxyéthane fraîchement distillé sur hydrure de sodium et 60 g (130 mmoles) de bromure de bromo-3 propyltriphenylphosphonium. On agite toute une nuit sous azote à température ambiante.

Lorsque le phosphorane est formé, le contenu du ballon est de couleur jaune. On ajoute alors goutte à goutte une solution de 130 mmoles de dérivé carbonylé dans 30 ml de diméthoxyéthane. L'addition terminée, tout en maintenant l'agitation, on chauffe progressivement à l'aide d'un bain jusqu'à 68-70°. L'évolution de la réaction est alors suivie par chromatographie sur couche mince. Celle-ci terminée, on refroidit et l'on jette le mélange réactionnel dans de l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois au pentane. Les diverses fractions organiques sont réunies, lavées à l'eau puis séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration le pentane est distillé sous pression atmosphérique. Le résidu est alors purifié par distillation sous pression réduite.

**(Cyclopropylidène-2 éthyl)-2 dioxanne-1,3 (2a).** Durée de la réaction: 68 h; Rdt: 50%; Eb<sub>2,3</sub>: 72-74°;  $\nu_{max}$ (film): 3050(m), 1140(F), 1005(m) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 5.80(m, 1 H), 4.51(t, 1 H, J = 5 Hz), 4.33-3.43(m, 4 H), 2.43(m, 2 H), 2.27-1.60(m, 1 H), 1.36(m, 1 H), 1.03(m, 4 H).

**(Cyclopropylidène-1 propyl)-2 dioxanne-1,3 (2b).** Durée de la réaction: 54 h; Rdt: 53%; Eb<sub>4</sub>: 80-84°;  $\nu_{max}$ (film): 3050(m), 1150(F), 1010(F) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 5.73(m, 1 H), 4.30(d, 1 H, J = 4 Hz), 4.20-3.47(m, 4 H), 2.77-1.22(m, 3 H), 1.05(d, 3 H, J = 4 Hz), 0.98(m, 4 H).

**(Cyclopropylidène-2 propyl)-2 dioxanne-1,3 (2c).** Durée de la réaction: 68 h; Rdt: 60%; Eb<sub>4</sub>: 80-82°;  $\nu_{max}$ (film): 3040(m), 1140(F), 1000(F) ( $cm^{-1}$ );  $\delta(CCl_4)$ : 4.58(t, 1 H, J = 6 Hz), 4.33-3.33(m, 4 H), 2.35(d élargi, 2 H), 2.50-2.00(m, 1 H), 1.81(m, 3 H), 1.35(m, 1 H), 0.97(m, 4 H).

(Cyclopropylidène-2 butyl-3)-2 dioxolane-1,3 (2d). Durée de la réaction: 68 h. On distille rapidement sous pression réduite le produit de la réaction puis on le purifie par chromatographie sur colonne de silice (éluant: pentane/éther, 9:1); Rdt: 20%;  $\nu_{\max}$ (film): 3040(m), 1140(F), 1000(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 4.43(t, 1 H, J = 6 Hz), 4.30-3.40(m, 4 H), 2.77-2.00(m, 2 H), 1.77(m, 3 H), 1.30(m, 1 H), 1.05(d, 3 H, J = 6 Hz), 0.98(m, 4 H).

(Cyclopropylidène-2 éthyl-2 méthyl-2 dioxolane-1,3 (7a). Durée de la réaction: 54 h; Rdt: 47%; Eb<sub>2</sub>: 62-64°;  $\nu_{\max}$ (film): 3060(m), 1150(F), 1055(F), 950(m), 840(m) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.90(m, 1 H), 3.93(s, 4 H), 2.50(m, 2 H), 1.25(s, 3 H), 1.03(m, 4 H).

(Cyclopropylidène-1 propyl-2)-2 méthyl-2 dioxolane-1,3 (7b). Durée de la réaction: 54 h; Rdt: 54%; Eb<sub>2</sub>: 80-82°;  $\nu_{\max}$ (film): 3050(m), 1170(F), 1055(F), 950(m), 870(m) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.72(m, 1 H), 3.87(s, 4 H), 2.80-2.30(m, 1 H), 1.17(s, 3 H), 1.07(d, 3 H, J = 4 Hz), 1.02(m, 4 H).

(Cyclopropylidène-2 propyl-2 méthyl-2 dioxolane-1,3 (7c). Durée de la réaction: 24 h; Rdt: 54%; Eb<sub>2</sub>: 48-50°;  $\nu_{\max}$ (film): 3040(m), 1190(F), 1050(F), 950(m), 840(m) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 3.88(s, 4 H), 2.40(s élargi, 2 H), 1.87(m, 3 H), 1.20(s, 3 H), 1.00(m, 4 H).

(Cyclopropylidène-2 butyl-3)-2 méthyl-2 dioxolane-1,3 (7d). Durée de la réaction: 68 h. Le produit de la réaction est rapidement distillé sous pression réduite. Il est ensuite purifié sur colonne de silice (éluant: pentane/éther, 9:1). Une partie du cétal est hydrolysée au cours de la purification. Il est recommandé d'utiliser une colonne munie d'une jaquette réfrigérante. Rdt: 20%;  $\nu_{\max}$ (film): 3050(m), 1180(F), 1075(F), 950(m), 870(m) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 3.92(s, 4 H), 2.70(m, 1 H), 1.83(m, 3 H), 1.15-1.05(m, 10 H).

#### Transacétalisation des dérivés 2a, 2b, 2c, 2d

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un système d'agitation magnétique chauffant et muni d'un réfrigérant ascendant surmonté d'un piège à chlorure de calcium, on introduit 17 mmoles d'acétal cyclique, 200 ml de méthanol anhydre et 0.1 g (0.58 mmole) d'acide p-toluènesulfonique anhydre. On porte à reflux et l'on suit la réaction par chromatographie sur couche mince. Lorsque celle-ci n'évolue plus, on refroidit, évapore le méthanol sous pression réduite, reprend à l'eau et extrait à l'éther. Les fractions organiques sont réunies, lavées à l'eau puis séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, l'éther est distillé sous pression atmosphérique. Le résidu est alors purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant: pentane/éther, 9:1).

(Diméthoxy-3,3 propylidène)-cyclopropane (3a). Rdt: 45%;  $\nu_{\max}$ (film): 3040(m), 1130(F), 1060(F), 790(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.70(m, 1 H), 4.37(t, 1 H, J = 5 Hz), 3.28(s, 6 H), 2.43(m, 2 H), 1.07(m, 4 H).

(Diméthoxy-3,3 méthyl-2 propylidène)-cyclopropane (3b). Rdt: 45%;  $\nu_{\max}$ (film): 3050(m), 1140(F), 1050(F), 795(m) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.57(m, 1 H), 4.00(d, 1 H, J = 7 Hz), 3.27(s, 3 H), 3.22(s, 3 H), 2.57(m, 1 H), 1.05(d, 3 H, J = 3 Hz), 1.00(m, 4 H).

(Diméthoxy-4,4 butylidène-2)-cyclopropane (3c). Rdt: 60%;  $\nu_{\max}$ (film): 3040(m), 1125(F), 1065(F), 790(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 4.53(t, 1 H, J = 6 Hz), 3.28(s, 6 H), 2.43(m, 2 H), 1.85(m, 3 H), 1.00(m, 4 H).

(Diméthoxy-4,4 méthyl-3 butylidène-2)-cyclopropane (3d). Rdt: 50%;  $\nu_{\max}$ (film): 3040(m), 1110(F), 1040(F), 790(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 4.23(d, 1 H, J = 7 Hz), 3.28(s, 3 H), 3.20(s, 3 H), 2.67(m, 1 H), 1.78(m, 3 H), 1.03(d, 3 H, J = 7 Hz), 0.98(m, 4 H).

#### Hydrolyse par le silica gel humide

Dioxolanes-1,3. Dans un ballon de 100 ml équipé d'un système d'agitation magnétique on met en suspension 9 g de silica gel (Kiesel gel 60, 70-230 mesh, Merck) dans 33 ml de dichlorométhane. Sous agitation, on ajoute goutte à goutte 0.9 g d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 10%. Après 5 minutes on introduit une solution de 3 g de cétal dans 10 ml de dichlorométhane. L'agitation est poursuivie à température ambiante et l'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince. La réaction achevée (8 h à 30 h) on filtre, lave soigneusement la silice avec du dichlorométhane et élimine sans

chauffer le solvant sous pression réduite. La cétone récupérée quantitativement est aussitôt transformée en alcool secondaire ou tertiaire.

Acétals diméthyliques. Le mode opératoire est identique, mais pour que la réaction soit terminée en 24 h, les quantités de réactifs et de solvant utilisées pour traiter 3 g d'acétal sont quintuplées. Le traitement final est analogue, et l'aldéhyde obtenu quantitativement est aussitôt réduit en alcool primaire.

Cyclopropylidène-3 propanal (4a).  $\nu_{\max}$ (film): 3040(m), 2715(m), 1725(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 9.70(t, 1 H, J = 2 Hz), 5.90(m, 1 H), 3.20(m, 2 H), 1.10(m, 4 H).

Cyclopropylidène-3 méthyl-2 propanal (4b).  $\nu_{\max}$ (film): 3060(m), 2720(m), 1725(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 9.52(d, 1 H, J = 2 Hz), 5.73(m, 1 H), 3.25(m, 1 H), 1.22(d, 3 H, J = 7 Hz), 1.11(m, 4 H).

Cyclopropylidène-3 butanal (4c).  $\nu_{\max}$ (film): 3040(m), 2720(m), 1725(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 9.72(t, 1 H, J = 2 Hz), 3.20(m, 2 H), 1.90(m, 3 H), 1.11(m, 4 H).

Cyclopropylidène-3 méthyl-2 butanal (4d).  $\nu_{\max}$ (film): 3040(m), 2710(m), 1725(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 9.40(d, 1 H, J = 2 Hz), 3.23-2.63(m, 1 H), 1.70(m, 3 H), 1.10(d, 3 H, J = 7 Hz), 1.00(m, 4 H).

Cyclopropylidène-4 butanone-2 (8a).  $\nu_{\max}$ (film): 3060(m), 1720(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.91(m, 1 H), 3.22(m, 2 H), 2.08(s, 3 H), 1.07(m, 4 H).

Cyclopropylidène-4 méthyl-3 butanone-2 (8b).  $\nu_{\max}$ (film): 3050(m), 1715(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.70(m, 1 H), 3.57-3.10(m, 1 H), 2.05(s, 3 H), 1.15(d, 3 H, J = 6 Hz), 1.00(m, 4 H).

Cyclopropylidène-4 pentanone-2 (8c).  $\nu_{\max}$ (film): 3060(m), 1720(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 3.20(s élargi, 2 H), 2.10(s, 3 H), 1.87(m, 3 H), 1.10(m, 4 H).

Cyclopropylidène-4 méthyl-3 pentanone-2 (8d).  $\nu_{\max}$ (film): 3060(m), 1715(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 3.42(m, 1 H), 2.03(s, 3 H), 1.75(m, 3 H), 1.22-1.10(m, 7 H).

#### Synthèse des alcools primaires et secondaires 5 et 9

Dans un ballon bicol de 100 ml équipé d'un système d'agitation magnétique, muni d'un thermomètre pour basses températures et d'une ampoule à brome, on introduit 20 ml d'éther anhydre et 0.25 g (6.5 mmoles) d'hydrure de lithiumaluminium. Le système est purgé, placé sous azote, refroidi à -20° à l'aide d'un bain réfrigérant, et l'agitation est lancée. On ajoute alors goutte à goutte la solution étherée de dérivé carbonyle (13 mmoles dans 20 ml d'éther) tout en maintenant la température. L'addition terminée, on laisse revenir la température du mélange réactionnel à 0° et hydrolyse par additions successives de 0.25 ml d'eau, 0.25 ml de soude à 5% et 0.5 ml d'eau. On filtre, lave le précipité à l'éther anhydre puis évapore le solvant. Le résidu est alors distillé sous pression réduite à l'aide d'un appareil équipé d'une courte colonne.

Cyclopropylidène-3 propanol (5a). Rdt: 90%; Eb<sub>2</sub>: 48-50°;  $\nu_{\max}$ (film): 3310(F), 3050(m), 1040(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.78(m, 1 H), 3.65(t, 2 H, J = 7 Hz), 3.48(s, 1 H alcool), 2.43(m, 2 H), 1.05(m, 4 H).

Cyclopropylidène-3 méthyl-2 propanol (5b). Rdt: 90%; Eb<sub>2</sub>: 54°;  $\nu_{\max}$ (film): 3310(F), 3050(m), 1030(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.57(m, 1 H), 3.63(s, 1 H alcool), 3.41(d, 2 H, J = 7 Hz), 2.47(m, 1 H), 1.07(d, 3 H, J = 4 Hz), 1.00(m, 4 H).

Cyclopropylidène-3 butanol (5c). Rdt: 90%; Eb<sub>2</sub>: 58-60°;  $\nu_{\max}$ (film): 3300(F), 3040(m), 1040(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 3.71(t, 2 H, J = 7 Hz), 3.10(s élargi, 1 H alcool), 2.38(t élargi, 2 H), 1.83(m, 3 H), 1.00(m, 4 H).

Cyclopropylidène-3 méthyl-2 butanol (5d). Rdt: 90%; Eb<sub>2</sub>: 64-66°;  $\nu_{\max}$ (film): 3320(F), 3040(m), 1025(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 3.53(d, 2 H), 3.33(s, 1 H alcool), 2.67-2.07(m, 1 H), 1.77(m, 3 H), 1.07(d, 3 H), 1.00(m, 4 H).

Cyclopropylidène-4 butanol-2 (9a). Rdt: 95%; Eb<sub>2</sub>: 46-48°;  $\nu_{\max}$ (film): 3350(F), 3050(m), 1120(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CCl}_4)$ : 5.71(m, 1 H), 3.80(hexuplet, 1 H), 3.40(s, 1 H alcool), 2.28(t élargi, 2 H), 1.13(d, 3 H, J = 7 Hz), 1.05(m, 4 H).

Cyclopropylidène-4 méthyl-3 butanol-2 (9b) (1 et 2). Rdt: 90%; Eb<sub>2</sub>: 60-65°; 9b(1):  $\nu_{\max}$ (film): 3400(F), 3050(m), 2970(F), 1093(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CDCl}_3)$ : 5.71(m, 1 H), 3.69(m, 1 H), 2.72(s, -OH), 2.39(m, 1 H, J = 6 Hz), 1.17 (d, 3 H, J = 6.20 Hz), 1.09(d, 3 H, J = 7 Hz), 1.01(m, 4 H). 9b(2):  $\nu_{\max}$ (film): 3380(F), 3052(m), 2970(F), 1085(F) ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\delta(\text{CDCl}_3)$ : 5.71(m, 1 H), 3.73(m, 1 H).

2.44(m, 1 H, J = 6 Hz), 2.30(s, -OH), 1.14(d, 3 H, J = 6.20 Hz), 1.08(d, 3 H, J = 7 Hz) 1.05(m, 4 H).

*Cyclopropylidène-4 pentanol-2 (9c)*. Rdt: 95%; Eb<sub>3</sub>: 54-56°;  $\nu_{\max}$ (film): 3340(F), 3040(m), 1120(F) (cm<sup>-1</sup>);  $\delta$ (CCl<sub>4</sub>): 3.97(hexuplet, 1 H), 3.50(s, 1 H alcool), 2.30(d, 2 H, J = 7 Hz), 1.87(m, 3 H), 1.14(d, 3 H, J = 7 Hz), 1.00(m, 4 H).

*Cyclopropylidène-4 méthyl-3 pentanol-2 9d (1 et 2)*. Rdt: 90%; Eb<sub>3</sub>: 70-75°;  $\nu_{\max}$ (film): 3420(F), 3042(m), 2970(F), 1100(F) (cm<sup>-1</sup>);  $\delta$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.75(m, 1 H), 2.34(m, 1 H, J = 9.75 Hz), 2.22(s, -OH), 1.80(m, 3 H), 1.18(d, 3 H, J = 6.2 Hz), 1.10(m, 2 H), 1.03(m, 2 H), 1.02(d, 3 H, J = 7.25 Hz);  $\nu_{\max}$ (film): 3380(F), 3048(m), 2978(F), 1050(F) (cm<sup>-1</sup>);  $\delta$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.89(m, 1 H), 2.30(m, 1 H, J = 7.25 Hz), 1.80(m, 3 H), 1.72(s, -OH), 1.14(d, 3 H, J = 6.20 Hz), 1.13(d, 3 H, J = 7 Hz), 1.11(m, 2 H), 0.97(m, 2 H).

#### Synthèse des alcools tertiaires (10)

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un système d'agitation magnétique et muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre pour basses températures et d'un septum, on introduit 8.6 mmoles de cétonne en solution dans 15 ml d'éther anhydre. Le système est purgé, placé sous azote, refroidi à -20° à l'aide d'un bain réfrigérant et l'agitation lancée. On ajoute alors lentement à l'aide d'une seringue 9 mmoles d'une solution 1 M de méthyllithium dans l'éther. L'addition terminée, on laisse la température revenir à 0° tout en continuant l'agitation. Puis on verse le mélange réactionnel dans une solution aqueuse glacée saturée de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, réunit les fractions organiques, lave à l'eau et sèche sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, le solvant est évaporé et le résidu distillé sous pression réduite.

*Cyclopropylidène-4 méthyl-2 butanol-2 (10a)*. Rdt: 70%; Eb<sub>3</sub>: 50-52°;  $\nu_{\max}$ (film): 3340(F), 3030(m), 1150(F) (cm<sup>-1</sup>);  $\delta$ (CCl<sub>4</sub>): 5.88(m, 1 H), 3.40(s, 1 H alcool), 2.33(d élargi, 2 H), 1.20(s, 6 H), 1.03(m, 3 H).

*Cyclopropylidène-4 diméthyl-2,3 butanol-2 (10b)*. Rdt: 70%; Eb<sub>3</sub>: 52-54°;  $\nu_{\max}$ (film): 3400(F), 3050(m), 1150(F) (cm<sup>-1</sup>);  $\delta$ (CCl<sub>4</sub>): 5.72(m, 1 H), 2.60-2.20(m, 1 H), 2.07(s, 1 H alcool), 1.13(s, 6 H), 1.08(d, 3 H, J = 4 Hz), 1.03(m, 4 H).

*Cyclopropylidène-4 méthyl-2 pentanol-2 (10c)*. Rdt: 70%; Eb<sub>3</sub>: 60-62°;  $\nu_{\max}$ (film): 3380(F), 3040(m), 1150(F) (cm<sup>-1</sup>);  $\delta$ (CCl<sub>4</sub>): 2.30(s élargi, 2 H), 2.00(s, 1 H alcool), 1.93(m, 3 H), 1.20(s, 6 H), 1.05(m, 4 H).

*Cyclopropylidène-4 diméthyl-2,3 pentanol-2 (10d)*. Rdt: 70%; Eb<sub>2.5</sub>: 58-60°;  $\nu_{\max}$ (film): 3420(F), 3050(m), 1130(F) (cm<sup>-1</sup>);  $\delta$ (CCl<sub>4</sub>): 2.43 (quintuplet élargi, 1 H), 2.27(s, 1 H alcool), 1.87(m, 3 H), 1.17-1.03(m, 13 H).

#### BIBLIOGRAPHIE

<sup>1</sup>G. Léandri, Thèse, Marseille (1974).  
<sup>2</sup>M. Bertrand, G. Léandri et A. Méou, *Tetrahedron Letters* 1841 (1979).  
<sup>3</sup>R. Faure, G. Léandri et A. Méou, *Can. J. Chem.* soumis pour publication.  
<sup>4</sup>M. Hanack, T. Bassler, W. Eyman, W. E. Heyd et R. Kopp, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6686 (1974).  
<sup>5</sup>J. Gombos, E. Haslinger et U. Schmidt, *Chem. Ber.* **109**, 2645 (1976).

<sup>6</sup>B. T. Golding, D. R. Hall et S. Sakrikar, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, 1214 (1973).  
<sup>7</sup>V. Schurig, B. Koppenhofer et W. Burkle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 937 (1978).  
<sup>8</sup>G. Léandri, H. Monti et M. Bertrand, *C. R. Acad. Sci. Paris* **271**, 568 (1970).  
<sup>9</sup>M. G. Ettlinger, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5805 (1952).  
<sup>10</sup>E. F. Ullmann, *Ibid.* **81**, 5316 (1959) et **82**, 506 (1960).  
<sup>11</sup>E. F. Ullmann et W. J. Fanshawe, *Ibid.* **83**, 2379 (1961).  
<sup>12</sup>J. P. Chesick, *Ibid.* **87**, 2720 (1963).  
<sup>13</sup>J. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn et P. D. Gardner, *Ibid.* **87**, 3026 (1965).  
<sup>14</sup>J. K. Crandall et D. R. Paulson, *Ibid.* **88**, 4302 (1966).  
<sup>15</sup>A. Beauzaug et M. Bertrand, *C. R. Acad. Sci. Paris* **262**, 1967 (1966).  
<sup>16</sup>J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7178 (1968).  
<sup>17</sup>T. Sanjiki, H. Kato et M. Ohta, *Chem. Comm.* 496 (1968).  
<sup>18</sup>J. C. Gilbert et J. R. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2168 (1970).  
<sup>19</sup>M. Jones, M. E. Hendrick, J. C. Gilbert et J. R. Butler, *Tetrahedron Letters* 845 (1970).  
<sup>20</sup>W. von E. Doering et H. D. Roth, *Tetrahedron* **26**, 2825 (1970).  
<sup>21</sup>H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.* **15**(1), B 19-B 26 (1970).  
<sup>22</sup>J. F. Olsen et S. Z. Kang, *J. Mol. Struct.* **9**, 315 (1971).  
<sup>23</sup>M. J. S. Dewar et J. S. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3081 (1971).  
<sup>24</sup>J. Gajewski, *Ibid.* **97**, 4450 (1971).  
<sup>25</sup>W. von E. Doering et L. Birldeaeanu, *Tetrahedron* **29**, 499 (1973).  
<sup>26</sup>W. W. Schoeller, *Tetrahedron Letters* 2043 (1973).  
<sup>27</sup>G. Léandri, H. Monti et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 3921 (1974).  
<sup>28</sup>K. Utimoto, M. Tamura et K. Sisido, *Ibid.* **29**, 1169 (1973).  
<sup>29</sup>F. Huet, A. Lechevallier et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 2521 (1977).  
<sup>30</sup>A. T. Meyers, A. L. Campbell, A. G. Abatjoglou et E. Eliel, *Ibid.* 4159 (1979).  
<sup>31</sup>E. J. Salmi, *Chem. Ber.* **9**, 1803 (1938).  
<sup>32</sup>E. J. Corey et G. Schmidt, *Tetrahedron Letters* 399 (1979).  
<sup>33</sup>A. W. Johnson, E. Markham et R. Price, *Organic Syntheses* **42**, p. 75. Wiley, New York (1962).  
<sup>34</sup>E. E. Royals et K. C. Brannock, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2050 (1953).  
<sup>35</sup>G. Buchi et H. Wuest, *J. Org. Chem.* **34**, 1122 (1969).  
<sup>36</sup>K. Steinbeck et B. Osterwinter, *Tetrahedron Letters* 1515 (1980).  
<sup>37</sup>F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet et J. M. Conia, *Synthesis* 63 (1978).  
<sup>38</sup>J. F. W. McOmie, *Protective Groups in Organic Chemistry*, p. 327. Plenum Press, London and New York (1973).  
<sup>39</sup>J. C. Stowell et D. R. Keith, *Synthesis* 132 (1979).  
<sup>40</sup>G. C. Pimentel et A. L. Mc Clellan, *The Hydrogen Bond*, p. 77. W. H. Freeman, San Francisco (1960).  
<sup>41</sup>L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, p. 246. Chapman & Hall, London (1975).  
<sup>42</sup>M. D. Joesten et L. J. Shaad, *Hydrogen Bonding*, p. 274. Dekker, New York (1974).  
<sup>43</sup>L. M. Jackman et S. Sternhell, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, p. 280. Pergamon Press, New York (1969).