

ASSISTANCE D'UN GROUPE VOISIN POUR DES TOSYLATES SECONDAIRES β -SUBSTITUÉS DIEQUATORIAUX DANS L'HEXAFLUOROISOPROPANOL 97%

J. LAUREILLARD et E. CASADEVALL*

Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique, ERA CNRS No. 685, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75321 Paris Cedex 05, France

(Received in France 18 July 1983)

Abstract—Solvolysis rates in methanol and 97% hexafluoroisopropanol (HFIP) for four β -methyl and β -phenyl bicyclic tosylates, show that solvent nucleophilic assistance is operating in the former solvent. However, in 97% HFIP, for three of the mentioned compounds, the mechanism involves π or σ neighboring group assistance. The factors influencing the occurrence of these processes are discussed. Owing to these possible neighbouring group assistances in non-nucleophilic solvents used to obtain k_c reference mechanisms, it is concluded that the k_s/k_c ratio which was proposed as a quantitative evaluation of solvent nucleophilic assistance must be used with caution.

Dans une étude préalable,¹ nous avons montré que les tosylates secondaires bicyclo[4.2.0]octaniques et bicyclo[4.4.0]décaniques trans diaxiaux réagissent dans les solvants fortement nucléophiles et peu ionisants selon le mécanisme "S_N2 (intermédiaire)",² impliquant à la fois une assistance du solvant, mise en évidence par le rapport k_s/k_c (Note 1), représentatif de cette assistance,³ et une paire d'ions intermédiaire. Il était intéressant de déterminer si ce même mécanisme intervient pour les tosylates diéquatoriaux analogues, bicyclo[4.2.0]octaniques I et II et bicyclo[4.4.0]décaniques III et IV (Fig. 1).

En effet, deux thèses semblent s'opposer au sujet du mécanisme de solvololyse du tosylate de menthyle dont la structure est semblable à celle de ces dérivés. Ainsi il a été suggéré⁶ que ce composé cyclohexanique, dont la conformation équatoriale est énergétiquement favorisée, subirait toujours la solvololyse selon un mécanisme k_c dépourvu d'assistance, en raison de l'importance de la gêne stérique à l'approche du solvant par l'arrière. Par contre, Bentley et Schleyer⁷ concluent sur la base d'un traitement mathématique de données cinétiques, que ce composé est un substrat k_s , c'est à dire réagissant avec assistance du solvant en milieu nucléophile. Ceci rejoint les propositions

faites par d'autres auteurs selon lesquelles des dérivés cyclohexaniques, équatoriaux en forme chaise, substitués^{8,9} ou non¹⁰ par un méthyle équatorial en β subirait la solvololyse avec assistance du solvant. De même que pour le tosylate de cyclohexyle non contraint,¹¹ l'état de transition aurait ici une conformation "non chaise" facilitant l'approche du solvant du site réactionnel.⁸⁻¹¹

Afin de déterminer le mécanisme qui intervient au cours de la méthanolyse des composés I à IV, nous avons évalué le rapport k_s/k_c pour chacun de ces composés. Ce rapport constitue une estimation de l'assistance s du solvant étudié.⁵ Pour obtenir des constantes de vitesse de solvololyse de référence k_c nous avons utilisé l'hexafluoroisopropanol (HFIP) 97% (Note 2). On estime en effet que dans ce solvant, comme dans l'acide trifluoroacétique, les solvolyses des substrats secondaires s'effectuent sans assistance nucléophile du solvant.¹²

Les résultats cinétiques consignés dans le Tableau 1 font apparaître une assistance du solvant pour le tosylate II. Celle-ci est très réduite pour le tosylate IV, nulle pour les tosylates phénylés puisque les valeurs de k_s/k_c sont considérées comme significatives au-dessus de 10.^{5b}

L'absence d'homogénéité de ces résultats est surprenante. L'ordre des réactivités de la méthanolyse qui est $k_{II} > k_{IV} > k_I > k_{III}$, correspond à celui que l'on pourrait attendre pour un mécanisme "S_N2 (intermédiaire)" analogue à celui caractérisé pour les tosylates diaxiaux. En effet, les composés méthylés sont plus réactifs que les composés phénylés, en raison de l'effet inductif ralentisseur du phényle en β .¹⁴ $k_{CH_3}/k_{C_6H_5} \approx 7$. En outre, les réactions des tosylates bicyclooctaniques I et II présentent par rapport à celles des tosylates bicyclodécaniques III et IV une très légère accélération qui pourrait résulter d'une meilleure approche du solvant,⁸⁻¹¹ attribuable à une plus grande mobilité conformationnelle du système bicyclooctanique.¹⁵ Comme l'assistance du

Note 1.

$$\frac{k_s}{k_c} = \frac{[k_{(UROT_3)}/k_{(Ad-20T_3)}]_{\text{solvant quelconque}}}{[k_{(UROT_3)}/k_{(Ad-20T_3)}]_{CF_3COOH}}$$

Les solvolyses des dérivés secondaires dans CF₃COOH et celles du tosylate de Ad-20Ts quel que soit le solvant, sont supposées s'effectuer avec une assistance du solvant extrêmement faible³ ou nulle. Le mécanisme est alors k_c , dépourvu de toute assistance nucléophile. Toutefois un mécanisme d'assistance k_s pourrait se manifester au cours des solvolyses de Ad-20Ts dans de très faibles proportions.⁴

Note 2. HFIP 97%: HFIP = 97%: H₂O = 3% en poids.

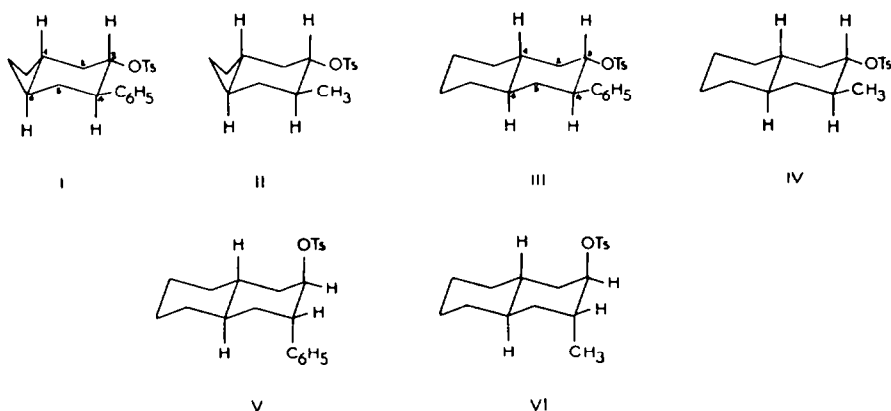


Fig. 1. Formules des tosylates I-IV.

Tableau 1. Assistance nucléophile du solvant pour les composés équatoriaux I-IV

	[4.2.0]		[4.4.0]	
	I	II	III	IV
$10^7 \cdot k_{\text{HFIP}} 97\%, 45^\circ, \text{s}^{-1}$	700	432	408	1080
$10^7 \cdot k_{\text{MeOH}}^a, 45^\circ, \text{s}^{-1}$	0,355	2,51	0,341	2,15
$k_s/k_c (\text{MeOH})^b$	3	37	5	13

(a) Référence 13.

(b) $k_{\text{Ad-20Ts}} (\text{MeOH}, 45^\circ) = 7,86 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$, $k_{\text{Ad-20Ts}} (\text{HFIP } 97\%, 45^\circ) = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ (Référence 1b).

méthanol se manifeste pour le tosylate II, il paraît logique de considérer que la configuration diéquatoriale n'interdit pas l'assistance du solvant et que les quatre composés étudiés pourraient réagir selon le même mécanisme "S_N2 (intermédiaire)" associé à un changement de conformation.

Cependant, si l'on admet une assistance du solvant au cours de la méthanolyse, les rapports k_s/k_c obtenus pour I, III et IV apparaissent anormalement faibles. On peut alors se demander si, pour ces composés, la valeur de k_{HFIP} apparaissant au dénominateur n'est pas trop forte parce que non représentative d'un véritable mécanisme k_c .

En effet, l'absence d'assistance du solvant dans HFIP 97%¹² n'exclut pas l'intervention d'une assistance intramoléculaire. Il serait donc possible d'envisager, pour ces composés, dans la mesure où l'arrangement antiparallèle des groupements impliqués dans cette assistance peut être atteint, une assistance π ou σ . Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris de déterminer si, pour I, III et

IV, certaines variations de la nature des produits et de la vitesse de la réaction caractéristiques d'une assistance π ou σ , se manifestent, par rapport aux valeurs obtenues pour d'autres composés pris comme référence, à savoir: (a) augmentation du rapport substitution/élimination; (b) augmentation des produits présentant une rétention de configuration; (c) augmentation des produits de structure réarrangée; et (d) augmentation de la vitesse de réaction; la présence simultanée de ces différents effets n'étant pas indispensable pour apporter une preuve certaine de cette assistance.

Dans le Tableau 2 sont rapportés les pourcentages de substitution et élimination obtenus pour les solvolyses des composés I, II, III, IV dans HFIP 97%. A titre comparatif, nous avons également fait figurer sur ce tableau ces mêmes données pour les composés V et VI.

L'examen de ce tableau montre que pour les composés I, III, IV les rapports substitution/élimination sont beaucoup plus élevés (premier effet) que pour les composés II et VI. Par contre, ces rapports se rapprochent de celui obtenu avec le tosylate V qui réagit avec assistance du phényle dans les solvants fortement ionisants et peu nucléophiles (Note 3).

Note 3. Ce mécanisme a été mis en évidence pour le composé V dans le trifluoroéthanol, solvant moins ionisant et plus nucléophile que HFIP 97%.^{18b}

Tableau 2. Proportions de produits d'élimination et de substitution obtenues pour les réactions des tosylates I-VI dans HFIP 97%, t = 45°

	I	II	III	IV	V	VI
Substitution	83	10	85	76	92	16
Elimination	17	90	15	24	8	84
Subst/Elim.	4,9	0,11	5,7	3,2	11,5	0,19

Tableau 3. Produits formés par les tosylates I-IV dans HFIP 97%, t = 45° (voir Fig. 2)

	I	II	III	IV	V
<u>Elimination</u>					
Δ -3,4	9	84	5	20	
Δ -2,3, R ^(a) équat.	7	6	10	4	6
R axial					2
non identifié	1				
<u>Substitution</u>					
Rétention : alcool				12	
: étheroxyde				61	
Régression de cycle : alcool			66		
Assistance du phényle					
: alcools ϕ_aOH_a	29		19		84
ϕ_eOH_e	28				
: étheroxydes ϕ_aORf_a	8				
ϕ_eORf_e	10				
: tosylate ϕ_eOTs_e III					8
Non identifié	8 ^(b)	10 ^(b)		3	

(a) R = CH₃ ou C₆H₅

(b) Somme de deux produits.

L'analyse des produits formés, rapportée dans le Tableau 3, fournit un complément indispensable à cette étude, car il est possible, à partir de la structure de ces produits (Fig. 2), de déduire si leur processus de formation implique ou non une assistance π ou σ .

Pour le tosylate II, les produits obtenus dans HFIP 97% sont bien, dans ce cas, ceux attendus d'un intermédiaire cationique classique. On peut donc admettre que la constante de vitesse de II dans HFIP 97% est représentative d'un mécanisme k_c .

Dans HFIP 97%, le rapport $k_{II}/k_I = 1.6$ est faible, si l'on tient compte de l'effet inductif du phényle qui

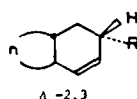
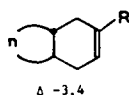
devrait ralentir la réaction de I par rapport à II. Dans le méthanol (Tableau 1) la valeur de ce rapport est égale à 7 pour un mécanisme qui n'est pas purement ionique comme c'est le cas dans HFIP 97%. On peut donc considérer que 7 est une valeur minimale pour le cas considéré. Le faible rapport k_{II}/k_I obtenu dans HFIP pourrait résulter d'une valeur trop élevée pour k_I qui aurait pour origine une assistance du phényle (Note 4). Ceci est confirmé par l'analyse des produits formés. Le taux d'oléfines est faible et on note la présence très nettement majoritaire de produits diaxiaux et diéquatoriaux (Fig. 2) provenant d'un ion phenonium. Cette assistance ne peut intervenir qu'après passage en forme flexible, bien que la demande énergétique pour placer les groupes phényle et tosylé en position diaxiale soit importante (Note 5).

La plus grande réactivité du composé phénylé I par rapport au composé phénylé III: $k_I/k_{III} = 1.72$ pourrait traduire une plus grande facilité de passage en conformation flexible du système octanique[4.2.0].¹⁵ En effet, pour les composés analogues diaxiaux ré-

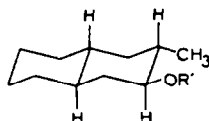
Note 4. L'accélération observée n'est pas représentative de la vitesse d'ionisation du composé I en forme flexible, compte tenu de la très faible concentration dans le milieu de cette forme flexible instable.¹⁶

Note 5. Ainsi, on n'observe pas d'assistance du phényle dans l'acétolyse du tosylate de p - anisyl - 2 cyclohexyle trans, bien que le groupe p-anisyl soit un très bon groupe participant.¹⁷

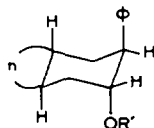
Élimination



Substitution



Rétention

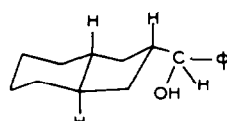


Assistance du phényle

$$n = 2 \text{ ou } 4$$

$$R = \text{CH}_3 \text{ ou } \Phi$$

$$R' = \text{H}, \text{CH}(\text{CF}_3)_2 \text{ ou } \text{Ts}$$



Régression de cycle

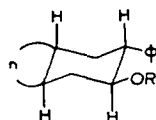


Fig. 2. Nature des produits formés par solvolysse des tosylates I-IV dans HFIP 97%.

agissant avec assistance du phényle dans le trifluoroéthanol,¹⁸ le rapport $k_{(4.2.0)}/k_{(4.4.0)} = 1.17$ est plus faible. Dans HFIP 97%, le tosylate diaxial V, analogue de III, donne un très faible taux d'oléfines et des produits de substitution provenant de l'assistance du phényle (Note 6). Cependant, si les rapports substitution/élimination (Tableau 2) sont analogues pour les tosylates III et V, l'analyse des produits formés (Tableau 3) montre que les processus réactionnels mis en jeu sont différents: assistance π pour le composé V, assistance π et σ pour le composé III. En effet, le bicyclo[4.3.0]nonyl phénylcarbinol-3 obtenu (Note 7) résulte d'une régression de cycle. Comme c'est le produit majoritaire de la réaction et que l'alcool diaxial, de structure réarrangée (19%) est imputé à une réaction d'assistance, on peut en conclure que lui-même provient obligatoirement d'une réaction d'assistance: celle de la liaison C_4-C_5 anti-parallèle à la liaison $C-OTs$ (Fig. 3). Ainsi avec le composé décanique III, pour lequel le passage en conformation flexible est plus difficile que pour le

composé octanique I, il apparaît un autre type d'assistance, en compétition avec l'assistance du phényle.

Considérons maintenant le cas du tosylate décanique β -méthylé IV. La faible valeur obtenue pour le rapport k_d/k_c laisse supposer que la constante de vitesse $k_{\text{HFIP } 97\%}$ pourrait être anormalement élevée pour ce composé. Dans l'alcool fluoré, c'est en effet le plus réactif des quatre composés étudiés: $k_{\text{IV}} > k_{\text{I}} > k_{\text{II}} > k_{\text{III}}$. Pour des réactions impliquant des intermédiaires cationiques, il a été observé que les composés de structure [4.2.0] sont légèrement plus réactifs que ceux de structure [4.4.0].¹⁹ La valeur du rapport $k_{\text{IV}}/k_{\text{II}} = 2.5$ paraît donc difficile à interpréter dans l'hypothèse d'un mécanisme k_c pour ces deux composés. Par contre, elle pourrait être expliquée si une assistance σ intervenait dans le cas du tosylate décanique IV: assistance du méthyle après passage en conformation flexible ou assistance de la liaison C_4-C_5 . Ces processus sont connus pour s'effectuer sans accélérations importantes.²⁰⁻²² Les données du Tableau 3, qui font apparaître un faible pourcentage d'oléfines et des produits de substitution (alcool et éther) avec rétention de configuration, confirment l'intervention d'un mécanisme d'assistance.

Le tosylate diaxial analogue VI, qui présente une configuration antiparallèle, est plus apte que IV à donner éventuellement une assistance du méthyle. Par contre, il ne peut donner lieu à l'assistance d'une liaison $C-C$ du cycle. Or, l'examen du Tableau 2 montre que, pour ce composé, le rapport substitution/élimination est très faible. La profonde différence entre les rapports substitution/élimination obtenus pour les tosylates IV et VI semble indiquer que ceux-ci se solvolysent dans HFIP 97% selon des

Note 6. Il a été montré que les oléfines $\Delta-2,3$ à phényle axial ou équatorial peuvent provenir de l'ion phénonium.^{18b} Le tosylate diéquatorial III formé par retour interne à partir de l'ion phénonium s'accumule dans le milieu pour la réaction de V, car il est moins réactif que ce dernier.

Note 7. Lors de sa formation, le cation benzylique est partiellement protégé par l'anion TsO^- de l'attaque du solvant (Fig. 3). Il en résulte une attaque majoritaire de ce dernier du côté opposé au groupe partant. En RMN, le proton benzylique apparaît sous la forme de deux doublets d'intensités différentes, chaque doublet est représentatif de l'un des diastéréoisomères qui sont dans le rapport: 0.56/0.44.

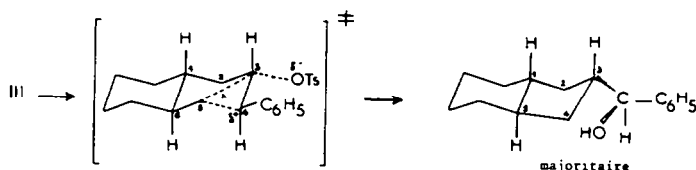


Fig. 3. Assistance σ pour la solvolyse du tosylate III dans HFIP 97%.

mécanismes différents. La réaction de IV pourrait faire intervenir l'assistance d'une liaison σ du cycle, comme c'est le cas pour le tosylate phénylé analogue III. Dans ce cas cependant, l'ion non classique n'évoluerait pas jusqu'à un ion réarrangé. On observe en effet une rétention de configuration majoritaire, alors que dans le cas du composé phénylé III, l'évolution se poursuit jusqu'à l'ion benzylique.

Dans l'acétolyse de composés stéroïdes de structure néopentylique²¹⁻²³ pour lesquels l'assistance d'une liaison σ antiparallèle débouche sur un ion tertiaire, des produits réarrangés sont formés en proportions très importantes. Lorsque cette assistance peut conduire à un ion secondaire, la proportion de produits de réarrangement est extrêmement faible.⁴ Cependant, dans l'acétolyse du tosylate de bicyclo[4.4.0]décanyle-2e trans,²⁴ un taux de substitution élevé, et un pourcentage de rétention de configuration important peuvent laisser supposer que ce mécanisme intervient pour une part non négligeable. Par contre, dans l'acétolyse des tosylates équatoriaux de méthyl-2 t-butyl-4 cyclohexyle de conformation figée,⁹ aucun élément ne permet de supposer qu'une assistance σ intervienne.

Nos résultats montrent en outre que pour les composés octaniques I et II, la déformation¹⁵ et la tension du cyclohexane en jonction trans avec un cycle à quatre carbones, empêchent l'assistance σ de la liaison C₄-C₅ de se produire. Par ailleurs, il ressort de la comparaison du comportement des tosylates phénylés I et III que, pour l'assistance du phényle, la facilité de passage en forme flexible est un facteur plus important que l'absence d'un parallélisme rigoureux des liaisons réagissantes^{18b} (Note 8). Ainsi, il apparaît que, pour l'état de transition, les niveaux d'énergie correspondant à la régression de cycle, et à l'assistance du phényle associée à un changement de conformation, sont extrêmement proches, et que divers facteurs structuraux peuvent favoriser l'un ou l'autre de ces mécanismes.

CONCLUSION

Les résultats cinétiques et la nature des produits formés par les quatre tosylates diéquatoriaux considérés ont montré que les composés I, III et IV réagissent dans HFIP 97% avec assistance d'un groupe voisin en position antiparallèle. Dans ce milieu très peu nucléophile et très fortement ionisant, différents types d'assistances peuvent intervenir, l'attaque du solvant n'étant pas compétitive. Les proportions d'assistance du phényle et d'assistance d'une liaison

σ du cycle sont grandement influencées par de faibles modifications de structure des composés étudiés, ces processus étant très peu différents sur le plan énergétique.

Pour observer des solvolyses dépourvues d'assistance nucléophile (k_c), on utilise des solvants fortement ionisants et aussi peu nucléophiles que possible.⁵ Or, ces milieux peuvent favoriser les assistances intramoléculaires lorsqu'elles sont possibles. Cela limite grandement l'utilisation du rapport k_a/k_c préconisé par Bentley et Schleyer comme mode d'appréciation de l'assistance nucléophile du solvant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl₄ sur un appareil Varian T60 ou Cameca 250 (δ en ppm, Γ = largeur à mi-hauteur). Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257 (ν en cm⁻¹). Les spectres de masse ont été réalisés avec un spectrographe de masse Ribermag R 10-10 C. Les chromatogrammes en phase vapeur ont été effectués sur un appareil Perkin Elmer F 11, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, avec des colonnes QF1 ou Carbowax.

Tosylates

Les tosylates I, II, III, IV, V et VI ont été décrits dans les références 27, 26, 18b, 13, 18b et 1b respectivement.

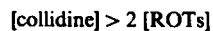
Etude cinétique

L'hexafluoroisopropanol est stocké sur silica gel et utilisé sans purification supplémentaire, avec 3% d'eau en poids pour donner HFIP 97%. Les 3% d'eau servent de tampon et empêchent les réactions secondaires.²⁸

Les cinétiques sont effectuées par conductimétrie à l'aide d'un conductimètre Tacussel CD 7N (cellules CM/02/55/G recouvertes de platine brillant). Le récipient contenant la solution dans laquelle plonge la cellule est immergé dans un bain thermostaté à 45 ± 0.05°. Une courbe d'étalonnage permet d'obtenir la concentration en TsOH libéré à partir des conductivités mesurées. Les valeurs de k reportées dans le Tableau 1 sont des moyennes, les cinétiques étant reproduites au moins 2 fois. La précision est de l'ordre de 1%.

Analyse des produits formés

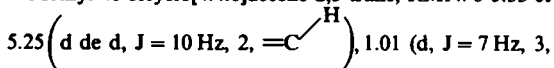
Les pourcentages des produits formés sont calculés à partir des chromatogrammes CPV et des spectres RMN après traitement du mélange réactionnel selon la méthode utilisée précédemment.²⁷ Les analyses des produits formés ont été effectuées deux fois, toujours en présence de collidine:



Oléfines

Les oléfines provenant de la solvolyse dans HFIP 97% des tosylates I, II, III, IV et V ont été décrites dans les références 27, 26, 18b, 1b et 18b respectivement.

Méthyl-4e bicyclo[4.4.0]décène-2,3 trans, RMN: δ 5.33 et



CH₃) SM: m/e 150 (M⁺ C₁₁H₁₈).

Note 8. L'assistance du phényle ne se manifeste pas dans l'acétolyse de composés à conformation diaxiale figée, lorsque le défaut d'antiparallélisme est important.: composés cyclopentylés^{25a} et norbornylés.^{25b}

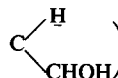
Alcools

Les alcools phénylés bicyclo[4.2.0]octaniques et [4.4.0]décaniques diaxiaux et diéquatoriaux ont été décrits dans la Réf. 13.

Méthyl-4e bicyclo[4.4.0]décanol-3e trans. RMN: δ 3.04 (m, $\Gamma = 17$ Hz, 1, CHOH); 0.96 (d, $J = 5$ Hz, 3, CH₃). IR: $\nu_{\text{OH}} = 3610$, $\nu_{\text{C-O}} = 1040, 1020$. SM: m/e 168 (M⁺ C₁₁H₂₀O).

Bicyclo[4.3.0]nonyl phénylcarbinol-3 trans. RMN: δ 7.24 (m, $\Gamma = 23$ Hz, 5, C₆H₅); 4.26 (d, $J = 8$ Hz, 0.44, CHOH);

4.14 (d, $J = 8$ Hz, 0.56, CHOH); 2.32 (m; $\Gamma = 23$ Hz, 1,

). IR: $\nu_{\text{OH}} = 3605$; $\nu_{\text{C-O}} = 1030, 1000, 947$. SM:

m/e (abondance relative): 230 (7, M⁺ C₁₆H₁₂O), 213 (66, C₁₆H₂₁), 107 (100, C₇H₇O), 105 (7, C₇H₅O), 81 (23), 79 (39), 77 (23).

Ethers fluorés

Hexafluoroisopropanoxy-3e méthyl-4e bicyclo[4.4.0]décanane trans. RMN: δ 4.07 (sept, $J = 6$ Hz, 1, CH(CF₃)₂); 3.16 (m, $\Gamma = 21$ Hz, 1, CHOCH(CF₃)₂); 1.02 (d, $J = 6$ Hz, 3, CH₃). SM: m/e 318 (M⁺ C₁₄H₂₀OF₆). Hexafluoroisopropanoxy-3a phényl-4a bicyclo[4.2.0]octane trans. RMN: δ 4.24 (m, $\Gamma = 9$ Hz, 1, CHOCH(CF₃)₂); 4.09 (sept, $J = 6$ Hz, 1, CH(CF₃)₂); 3.34 (m, $\Gamma = 8$ Hz, 1, CHC₆H₅). SM: m/e 352 (M⁺ C₁₇H₁₈OF₆). Hexafluoroisopropanoxy-3e phényl-4e bicyclo[4.2.0]octane trans. RMN: δ 3.79 (m, large, 1, CHOCH(CF₃)₂); 3.74 (sept, $J = 6$ Hz, 1, CH(CF₃)₂); ~ 2.7 (m, large, 1, CHC₆H₅). SM: m/e 352 (M⁺ C₁₇H₁₈OF₆).

Remerciements—Nous remercions C. Cabestaing pour son aide dans l'interprétation du spectre RMN 250 MHz.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}J. Laureillard, A. Casadevall et E. Casadevall, *Tetrahedron Letters* 1731 (1980); ^bJ. Laureillard, A. Casadevall et E. Casadevall, *Tetrahedron*, à paraître.
- ²T. W. Bentley et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7658 (1976).
- ³T. W. Bentley, C. T. Bowen, W. Parker et C. I. F. Watt, *Ibid.* **101**, 2486 (1979).
- ⁴H. J. Storesund et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1452 (1975).
- ^{5a}F. L. Schadt, T. W. Bentley et P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Letters* 2335 (1974); ^bF. L. Schadt, T. W. Bentley et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7667 (1976).
- ^{6a}S. Hiršl-Starčević, Z. Majerski et D. E. Sunko, *Ibid.* **96**, 3659 (1974); ^bD. J. Raber, W. C. Neal, M. D. Dukes, J. M. Harris et D. L. Mount, *Ibid.* **100**, 8137 (1978).
- ⁷T. W. Bentley, C. T. Bowen, D. H. Morten et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **103**, 5466 (1981).
- ⁸M. Tichy, J. Hapala et J. Sicher, *Tetrahedron Letters* 3739 (1969).
- ⁹M. Pankova, J. Sicher, M. Tichy et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. B* 365 (1968).
- ¹⁰V. J. Shiner et J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1383 (1965).
- ¹¹W. H. Saunders et K. T. Finley, *Ibid.* **87**, 1384 (1965); ^bJ. E. Nordlander et T. J. McCrary, *Ibid.* **94**, 5133 (1972).
- ¹²J. M. Harris, D. L. Mount, M. R. Smith, W. C. Neal, M. D. Dukes et D. J. Raber, *Ibid.* **100**, 8147 (1978).
- ¹³J. Laureillard, A. Casadevall et E. Casadevall, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 352 (1984).
- ¹⁴J. E. Nordlander et W. E. Deadman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1590 (1968).
- ¹⁵A. Casadevall, E. Casadevall et M. Moner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 657 (1973).
- ¹⁶R. M. Banks, M. Maskill, R. Natarajan et A. A. Wilson, *J. Chem. Soc. Perkin II* 427 (1980).
- ¹⁷S. I. Murahashi et I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1884 (1968).
- ^{18a}J. Laureillard, D. Lichtleuchter et E. Casadevall, *Tetrahedron* **33**, 2527 (1977); ^bJ. Laureillard, A. Casadevall et E. Casadevall, *Ibid.* **36**, 197 (1980).
- ¹⁹P. Metzger, A. Casadevall et E. Casadevall, *Tetrahedron Letters* 2027 (1973); ^aA. Aumelas, A. Casadevall, E. Casadevall et C. Largeau, *Tetrahedron* **30**, 3897 (1974); ^cC. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3921 (1972).
- ²⁰V. J. Shiner et R. C. Seib, *Tetrahedron Letters* 123 (1979).
- ²¹C. W. Shoppee et G. A. R. Johnston, *J. Chem. Soc.* 3261 (1961).
- ²²B. Bancroft, Y. M. Y. Haddad et G. H. R. Summers, *Ibid.* 3295 (1961).
- ²³Y. Gopichand et H. Hirschmann, *J. Org. Chem.* **44**, 185 (1979).
- ²⁴N. C. G. Campbell, D. H. Muir, R. R. Hill, J. H. Parish, R. M. Southam et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. B* 355 (1968).
- ^{25a}C. J. Kim et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5051 (1972); ^bD. C. Kleinfelter, E. S. Trent, J. E. Mallory, I. E. Dye et J. H. Long, *J. Org. Chem.* **38**, 4127 (1973).
- ²⁶C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Tetrahedron* **31**, 579 (1975).
- ²⁷J. Laureillard, A. Casadevall et E. Casadevall, *Ibid.* **35**, 1633 (1979).
- ²⁸B. Allard, A. Casadevall, E. Casadevall et C. Largeau, *Now. J. Chim.* **4**, 539 (1980).