

INFLUENCE DES EFFETS ORBITALAIRES SUR L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL DES SUCRES À INSATURATION TERMINALE DE CONFIGURATION E*

JEAN M. J. TRONCHET† ET THO NGUYEN XUAN

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, Quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4, (Suisse)

(Reçu le 9 septembre 1977; accepté le 23 décembre 1977)

ABSTRACT

The glycenoses and alkenes bearing an alkoxy group on the allylic carbon atom and having the general formula $RCH(OR')-CH=CHX$ (*E* configuration) preferentially adopt, in solution, a conformation in which the alkoxy group eclipses the double bond. This conformation is particularly favored when X is an electron-withdrawing group by resonance; it becomes less favored or totally unfavored when X is electron-donating by resonance. This phenomenon, which cannot be attributed to steric hindrance, is explained by inter-orbital interactions.

SOMMAIRE

Les énoSES et les alcènes portant un groupement alkoxy sur l'atome de carbone allylique et répondant à la formule générale $RCH(OR')-CH=CHX$ (configuration *E*) adoptent préférentiellement en solution une conformation dans laquelle le groupement alkoxy éclipse la double liaison. Cette préférence conformationnelle est particulièrement marquée lorsque X est un groupement électro-attracteur par résonance et diminue jusqu'à s'annuler lorsque X est électro-donneur par résonance. Ce phénomène qui ne peut être attribué à des gênes stériques est expliqué par des interactions interorbitales.

INTRODUCTION

L'importance en analyse conformationnelle des facteurs de gêne stérique a été depuis longtemps établie (pour une revue, voir par exemple la réf. 2), ce qui a permis de rendre compte d'un nombre considérable de phénomènes. Les facteurs de type orbitalaire^{3,4} sont moins bien connus.

*Équilibres conformationnels de glucides au niveau de liaisons σ sp²-sp³ C-C. Partie VIII. Pour la 7^{ème} communication voir réf. 1. Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (subside No 2.3830.75).

†Auteur auquel doit être adressée la correspondance relative à cet article.

Nous avons antérieurement montré⁵ que pour les sucres à insaturation terminale de configuration *E* du type général Glyc-CH-C=CX, la conformation au niveau de la liaison C(β)-C(γ) était affectée par la capacité du groupement X à donner ou à accepter des électrons par résonance, les groupements électro-attracteurs diminuant la population du rotamère dans lequel H- β et H- γ sont anti-parallèles. La configuration *trans* des énoses étudiés excluant que ces observations puissent être expliquées par des gênes stériques, nous étions en présence d'un phénomène, jamais mis en évidence antérieurement en chimie des sucres, dont nous proposons ci-dessous une interprétation.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons rassemblé dans le Tableau I les valeurs des constantes de couplage $^3J_{\beta,\gamma}$ et $^4J_{\alpha,\gamma}$ de composés du type ci-dessous, représentés sous la forme de leurs conformères privilégiés^{1,5} A, B et C dans lesquels la double liaison éclipse l'un des substituants du carbone allylique (Schéma 1).

TABLEAU I

VALEURS DES COUPLAGES $^3J_{\beta,\gamma}$ ET $^4J_{\alpha,\gamma}$ DE QUELQUES ALCÈNES ET ÉNOSES DE CONFIGURATION *E*

Composé	Type ^a	X ^a	$^3J_{\beta,\gamma}$	$ ^4J_{\alpha,\gamma} $	Solvant	Réf.
1	I	H	5,38	1,67	CCl ₄	6
2	I	CN	3,8	2,3	CDCl ₃	7
3	II	H	4,34	1,36	CCl ₄	6
4	III	H	6,41	1,43	CCl ₄	8
5	III	CN	6,8	1,5	CDCl ₃	7
6	IV	H	6,22	1,66	CCl ₄	9
7	IV	CN	6,2	1,9	CDCl ₃	7
8	V	H	10,65	0,63	CCl ₄	8
9	VI	CN	3,9	1,9	CDCl ₃	5
9	VI	CN	4,9	1,55	Me ₂ SO- <i>d</i> ₆	10
10	VI	SO ₂ Me	3,4	1,3	CDCl ₃	5
11	VI	Ph	5,8	1,0	CDCl ₃	5
12	VI	CH=CH ₂	6,4	—	CDCl ₃	11
13	VI	SMe	6,5	0,8	CDCl ₃	5
14	VI	OMe	7,4	—	CCl ₄	5
15	VII	CN	4,1	1,75	CDCl ₃	5
16	VII	SO ₂ Me	3,9	1,3	CDCl ₃	5
17	VIII	CN	3,5	1,83	CDCl ₃	12
18	VIII	SMe	5,0	1,0	CDCl ₃	12
19	IX	CN	4,4	2,0	CDCl ₃	13
20	IX	CHO	4,8	1,4	CDCl ₃	14

^aVoir schéma de structures.

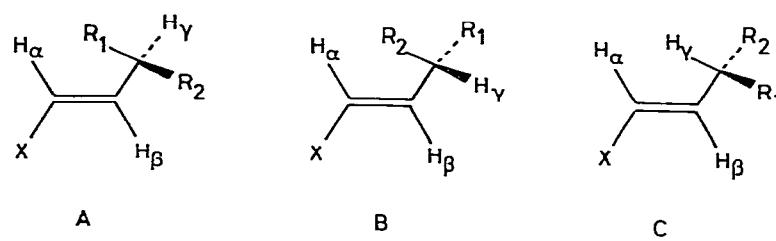
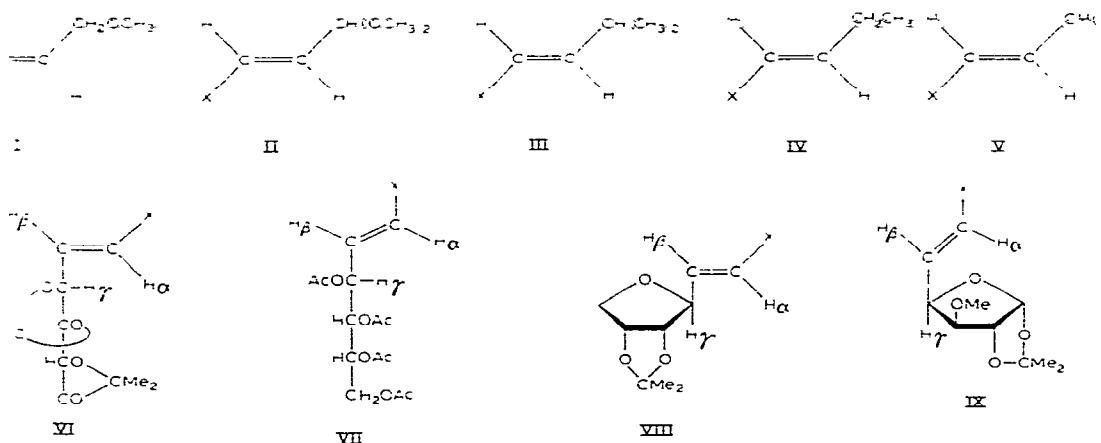


Schéma 1.

Ces composés ont été répartis en neuf types (**I-IX**) différant par la nature de R^1 et R^2 , les variations portant sur la nature de X définissant un ou plusieurs composés à l'intérieur de chaque série. Les valeurs observées des constantes de couplage ${}^3J_{\beta,\gamma}$ et ${}^4J_{x,\gamma}$ sont liées aux constantes de couplage correspondantes de chacun des rotamères et à leur fraction molaire par les équations:

$$\begin{aligned} {}^3J_{\beta,\gamma}^{\text{obs}} &= {}^3J_{\beta,\gamma}^A \cdot P_A + {}^3J_{\beta,\gamma}^B \cdot P_B + {}^3J_{\beta,\gamma}^C \cdot (1 - P_A - P_B) \\ {}^4J_{x,\gamma}^{\text{obs}} &= {}^4J_{x,\gamma}^A \cdot P_A + {}^4J_{x,\gamma}^B \cdot P_B + {}^4J_{x,\gamma}^C \cdot (1 - P_A - P_B) \end{aligned}$$

En utilisant les valeurs classiques suivantes: ${}^3J_{\alpha,\gamma}^{\text{gauche}} = 3,5 \text{ Hz}$ (réf. 5), ${}^3J_{\beta,\gamma}^{\text{trans}} = 11,5 \text{ Hz}$ (réf. 5), ${}^4J_{\alpha,\gamma}^{\text{gauche}} = -1,98 \text{ Hz}$ (réf. 16), ${}^4J_{\alpha,\gamma}^{\text{cis}} = -0,43 \text{ Hz}$ (réf. 16), on obtiendrait pour les composés des types I à IX, si les trois conformères avaient à l'équilibre des concentrations égales: ${}^3J_{\beta,\gamma}^{\text{obs}} = 6,17 \text{ Hz}$, ${}^4J_{x,\gamma}^{\text{obs}} = -1,46 \text{ Hz}$. Une diminution de la constante de couplage vicinal ${}^3J_{\beta,\gamma}$ et une augmentation de la valeur absolue de la constante de couplage allylique indique que l'on s'écarte de la distribution précédente par augmentation de la population relative du ou des conformères dont la double liaison éclipse un gros substituant (autre que l'atome d'hydrogène).



Dans le cas de **8***, seul le conformère C est permis pour des raisons stériques. La valeur de ${}^3J_{\beta,\gamma}$ est très élevée, un peu inférieure néanmoins à celle choisie pour ${}^3J_{\beta,\gamma}^C$ qui tient compte de l'effet de la nature de X sur cette constante de couplage.

*Voir Tableau I pour la structure des composés 1-20.

Pour les composés 1 à 7, de structure telle qu'aucun des rotamères n'est interdit par une gène stérique, ceux d'entre eux qui ne portent pas de groupement méthoxyle sur l'atome de carbone allylique se répartissent de façon à peu près égale entre les trois conformères (5 et 6) ou manifestent une légère préférence pour le conformère C (4 et 5). Par contre, les composés portant un groupe méthoxyle sur l'atome de carbone allylique (1-3) adoptent préférentiellement une conformation dans laquelle ce groupement éclipse la double liaison, ce phénomène étant particulièrement net lorsque le substituant X est un groupe cyano (2), alors que la présence de ce même groupement ne réduit pas la population du conformère C pour les composés ne portant pas de groupement méthoxyle (*cf.* 4 et 5, et 6 et 7).

En ce qui concerne les énoxes 9-21 (conformères éclipsés D, E, F, voir Schéma 2) qui tous portent un atome d'oxygène en position allylique, l'influence de la nature de X sur la position de l'équilibre conformationnel est très nette, la population du conformère F diminuant, lorsque le caractère électro-attracteur par résonance de X augmente, au profit de l'un des conformères D ou E. Comme, dans les séries VI, VIII et IX, le conformère E est interdit pour des raisons stériques, l'équilibre s'établit dans ce cas entre les conformères D et F. Si les populations de ces deux conformères étaient égales, les valeurs attendues de ${}^3J_{\beta,\gamma}$ et ${}^4J_{\alpha,\gamma}$ seraient respectivement de 7,5 et -1,21 Hz.

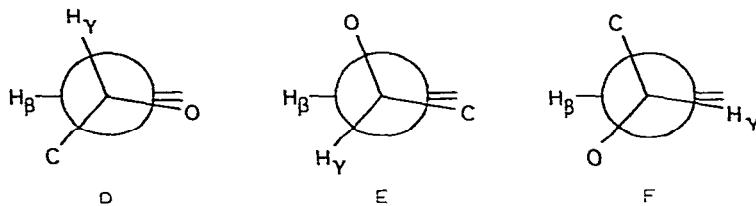


Schéma 2.

Les données rassemblées dans le Tableau I indiquent donc qu'un groupement alkoxy en position allylique manifeste, en l'absence de facteurs d'encombrement stérique défavorables, une légère tendance à éclipser la double liaison; cette préférence conformationnelle est considérablement amplifiée par la présence d'un groupement X électro-attracteur par résonance (CN, SO₂Me) et partiellement ou totalement annulée si X est électro-donneur par résonance (OMe, SME).

Lors de discussions assez anciennes, R. Hoffmann¹⁷ nous avait proposé une explication qualitative de l'influence de la nature de X sur la conformation des énoxes du type VI. Cette explication était basée sur la notion que la liaison fortement polarisée intervenant entre l'atome de carbone allylique et l'atome d'oxygène doit avoir tendance à s'aligner avec le système π lorsque l'atome de carbone oléfinique voisin à un caractère partiel de carbanion (X électro-donneur par résonance) ou au contraire à se disposer dans le plan de la double liaison lorsque l'atome de carbone oléfinique voisin est pauvre en électron (X électro-attracteur). Nous proposons ci dessous un traitement plus détaillé du phénomène, établi à la lumière des développements récemment intervenus dans l'analyse des effets orbitalaires^{3,4}.

Nous avons utilisé comme modèle simple des sucres **9–20**, le 3-méthoxy-1-butène (**21**, X = H) que nous représentons ci-dessous dans ses deux conformations (au niveau de la liaison C-2–C-3) (voir Schéma 3), le plan de la double liaison coïncidant avec le plan xy et la liaison C-2–C-3 étant située sur l'axe des abscisses.

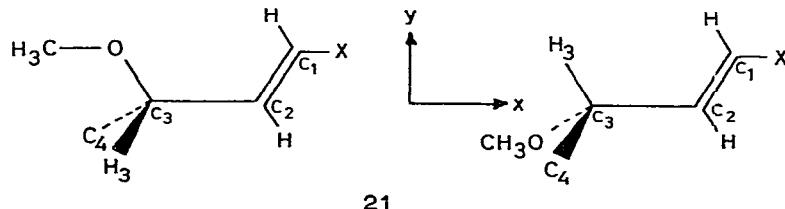


Schéma 3.

Les interactions intramoléculaires sont décomposées en trois composantes dirigées^{4,18} selon les axes x, y et z. Par exemple, les orbitales liantes du groupe C-3–C-4–O–H-3 disposé dans l'espace cartésien selon le Schéma 4 sont représentées par trois orbitales élémentaires de symétrie locale e: π^z , π^y et π^x . L'orbitale 2s du carbone C-3 est

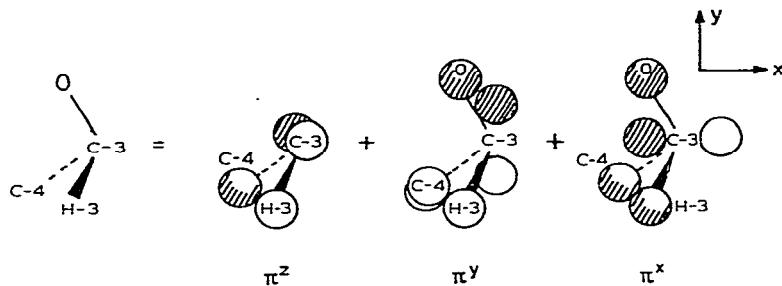


Schéma 4.

négligée du fait de sa basse énergie et de son faible recouvrement. La discussion ci-dessous sera basée sur les résultats de la théorie des perturbations^{19,20}. Dans les Figures 1, 2 et 3, nous avons reporté à gauche les interactions de la conformation *cis* et à droite celles de la conformation *gauche*, respectivement selon les axes z, y et x.

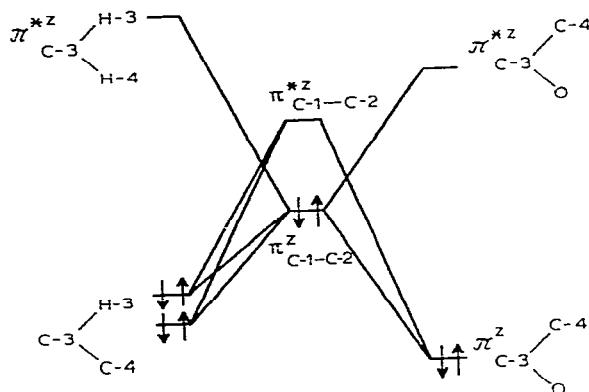


Fig. 1. Interactions hors du plan xy: à gauche conformation *cis*, à droite conformation *gauche*.

Interactions hors du plan xy (Fig. 1). Dans la conformation *cis*, la composante de caractère p (p_z) des doublets libres de l'atome d'oxygène se combine avec le groupe orbital π^z de C-3-C-4-H-3 pour donner les orbitales moléculaires localisées π_O^z (centrée sur l'atome d'oxygène) et $\pi_{C-3-C-4-H-3}^z$ (centrée sur C-3), abaissant ainsi l'énergie de cette dernière orbitale. L'interaction répulsive à 4 électrons entre $\pi_{C-3-C-4-H-3}^z$ et l'orbitale $\pi_{C-1-C-2}^z$ se trouve de ce fait diminuée. De même ces orbitales localisées π_O^z et $\pi_{C-3-C-4-H-3}^z$ peuvent réagir avec l'orbitale anti-liante $\pi_{C-1-C-2}^{*z}$, diminuant donc la densité électronique de l'orbitale $\pi_{C-1-C-2}^z$. La rotation de l'atome d'oxygène hors du plan conduisant à la conformation *gauche* a pour conséquence d'amener dans la direction z les orbitales de basse énergie $\pi_{C-4-C-3-O}^{*z}$ et $\pi_{C-4-C-3-O}^z$; en outre l'orbitale occupée $\pi_{C-4-C-3-O}^z$ est centrée sur l'atome d'oxygène et l'orbitale anti-liante $\pi_{C-4-C-3-O}^{*z}$ est centrée sur C-3. De ce fait, le bilan des interactions à quatre et à deux électrons favorise la conformation *gauche* (cf. Tableau III).

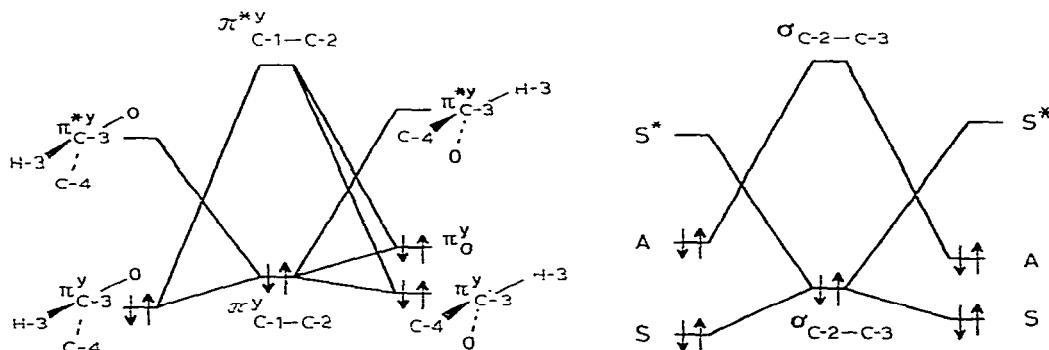
TABLEAU II

INFLUENCE DE LA NATURE DU GROUPE X SUR L'ÉNERGIE^a DE L'ORBITALE MOLÉCULAIRE $\pi_{C-1-C-2}$

X	EHMO		CNDO/2	
	Forme cis	Forme gauche	Forme cis	Forme gauche
CHO	-13,1045	-13,2374	-13,0449	-13,0612
CN	-12,8153	-12,8178	-13,0503	-13,2653
H	-12,803	-12,850	-13,5047	-13,5619
CH=CH ₂	-12,2914	-12,3522	-12,1932	-12,4136
OCH ₃	-12,3564	-12,4575	-12,3020	-12,5578

^aEn eV.

Interactions selon l'axe y (Fig. 2). Dans la conformation *cis* la présence de l'atome d'oxygène dans le plan xy abaisse les deux orbitales $\pi_{O-C-3-H-3-C-4}^{*y}$ et $\pi_{O-C-3-H-3-C-4}^y$, ce qui minimise les interactions à 4 électrons et maximise les interactions à 2 électrons. Par contre dans la conformation *gauche*, les doublets libres de

Fig. 2. (gauche) Interactions selon l'axe y : à gauche conformation *cis*, à droite conformation *gauche*.Fig. 3. (droite) Interactions selon l'axe x : à gauche conformation *cis*, à droite conformation *gauche*.

l'atome d'oxygène (composante p) sont dirigés principalement selon l'axe y, l'interaction de ces doublets libres avec l'orbitale C-3-C-4-H-3 conduit à deux interactions à quatre électrons. Ainsi, contrairement aux interactions dirigées selon l'axe z, les interactions à 4 électrons sont plus nombreuses dans la conformation *gauche* que dans la conformation *cis*. La proximité entre H-1 et l'atome d'oxygène (2,24 Å) permet de postuler une liaison hydrogène qui stabiliserait la conformation²⁶ *cis*. Donc, les interactions selon l'axe y favoriseraient la conformation *cis*.

Interactions selon l'axe x (Fig. 3). Considérons les orbitales 2p_x de l'atome d'oxygène et de C-1 dans la conformation *cis*. Comme ces atomes sont proches l'un de l'autre, leur interaction donne une orbitale liante et une orbitale non-liante. Par rapport au plan médian de la liaison C-2-C-3, l'orbitale liante est symétrique, tandis que l'orbitale non-liante est antisymétrique (voir Schéma 5). Cette interaction à travers l'espace dépend du recouvrement des deux orbitales, elle est plus forte dans la conformation *cis* que dans la conformation *gauche* ($S_{O_{2p_x}-C_{2p_x}}$: *cis* = -0,0425, *gauche* = 0,0044). L'orbitale S va réagir avec l'orbitale $\sigma_{C_2-C_3}$ tandis que l'orbitale A va réagir avec l'orbitale²¹ $\sigma_{C_2-C_3}^*$. Seule l'interaction à deux électrons entre l'orbitale antisymétrique et $\sigma_{C_2-C_3}^*$ stabilise²² la molécule, cette interaction est plus forte dans la conformation *cis* que dans la conformation *gauche*.

Pour vérifier la validité de nos conclusions, nous avons effectué des calculs CNDO/2 (réf. 24) et EHMO (réf. 25) [conditions de calcul pour l'exposant de Slater: (H) 1,30, (C) 1,625, (N) 1,95, (O) 2,275; H_{ii} (eV): (H) -13,6, (C_{2s}) -21,4, (C_{2p}) -11,4, (N_{2s}) -26,0, (N_{2p}) -13,4, (O_{2s}) -32,3, (O_{2p}) -14,8] sur la molécule de (*E*)-3-méthoxy-1-butène en utilisant des longueurs de liaison et des angles de valence standard à l'exception de l'angle de valence C-3-O-C qui est de 112,5°.

Les résultats (Tableau III) montrent que: (a) Les orbitales $\pi_{C_1=C_2}^{*z}$ et $\pi_{C_1=C_2}^z$ sont déstabilisées dans la conformation *cis* et que l'affaiblissement de l'indice de liaison²³ ou de la population de recouvrement^{24,25} entre C-1 et C-2 est dû à leurs composantes z. (b) L'indice de liaison et la population de recouvrement entre C-1(2p_y) et C-2(2p_y) sont plus grands dans la conformation *cis* que dans la conformation *gauche*. La liaison C-1-H-1 est plus faible dans la conformation *cis*. (c) L'indice de liaison et la population de recouvrement entre C-1(2p_x) et C-2(2p_x) sont plus grands dans la conformation *cis*.

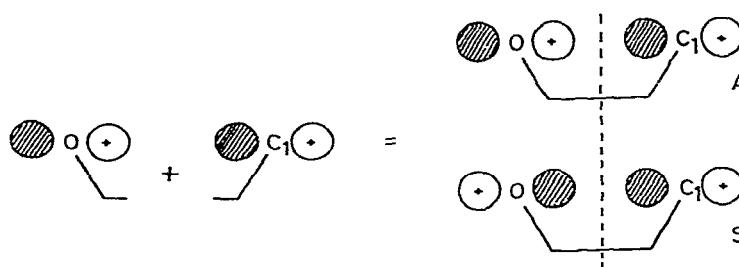


Schéma 5.

TABLEAU III

ÉNERGIES, INDICES DE LAISON ET POPULATION DE RECOUVREMENT POUR LE *E*-(3)-MÉTHOXY-1-BUTÈNE

Données	EHMO		CNDO/2	
	Forme cis	Forme gauche	Forme cis	Forme gauche
$E(\pi_{C_1=C_2}^{*z})$ (eV)	-7,861	-7,970	5,1945	5,0286
$E(\pi_{C_1=C_2}^z)$ (eV)	-12,803	-12,850	-13,5047	-13,5619
$q_{C_1-C_2}$	1,3170	1,3214	2,2642 ^a	2,2667 ^a
$q_{C_1-C_2}(2s-2s)$	0,1967	0,1969	0,3615 ^b	0,3616 ^b
$q_{C_1-C_2}(2p_x-2p_x)$	-0,0307	-0,0310	0,0195 ^b	0,0200 ^b
$q_{C_1-C_2}(2p_y-2p_y)$	0,1168	0,1174	-0,3723 ^b	-0,3725 ^b
$q_{C_1-C_2}(2p_z-2p_z)$	0,4285	0,4303	0,9769 ^b	0,9785 ^b
$q_{C_1-H_1}$	0,7896	0,7901	1,3762 ^a	1,3770 ^a

^aLa population de recouvrement est calculée selon l'équation: $q_{C_1-C_2} = 2 \sum_{\text{occ}}^{\text{occ}} [\sum_i^{\text{occ}} \sum_{\mu}^{\text{occ}} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}]$
ou $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$. ^bIndice de liaison $P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i} c_{\nu i}$.

Ces résultats sont en bon accord avec notre analyse. L'énergie relative des deux conformères *cis* et *gauche* est déterminée par une compensation délicate des trois effets précités. Les calculs EHMO et CNDO/2 sur la molécule de (*E*)-3-méthoxy-1-butène indiquent que la conformation *cis* est favorisée de 0,269 kcal/mol et 1,823 kcal/mol respectivement. Pour estimer l'effet du groupement X sur la stabilité des conformations *cis* et *gauche*, nous avons calculé les énergies des conformères pour les molécules (voir Schéma 3) de (*E*)-4-méthoxy-2-pentènenitrile (21, X = CN), de (*E*)-4-méthoxy-2-pentenal (21, X = CHO), de (*E*)-4-méthoxy-1,3-hexadiène (21, X = CH=CH₂) et de (*E*)-1,3-diméthoxy-1-butène (21, X = OMe). Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux II et IV. L'examen de ces tableaux montre que sauf pour X = OCH₃, l'indice de liaison et la population de recouvrement de C-1-C-2 sont constants pour les orbitales 2p_x et 2p_y, et que l'influence du groupement X se manifeste principalement au niveau des orbitales 2p_z. La présence d'une orbitale anti-liante de basse énergie π_{C-X}^{*z} permet de diminuer les interactions à quatre électrons dans la conformation *cis* et, de ce fait, favorise cette conformation.

Pour X = OCH₃, le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'oxygène centre l'orbitale liante sur l'atome d'oxygène, ce qui diminue l'interaction à travers l'espace selon l'axe x. La présence du doublet libre dirigé selon l'axe z de l'atome d'oxygène défavorise l'interaction hors du plan.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Centre Universitaire d'Informatique (Prof. B. Levrat) de l'accès à l'Univac 1108, le Dr. Francois Barbalat-Rey de l'enregistrement de certains des spectres de r.m.n. et le Dr. Jeannine Tronchet du don des composés 2, 5 et 7.

TABLEAU IV
INFLUENCE DE LA NATURE DU GROUPE X SUR LES INDICES DE LIASION, LES POPULATIONS DE RÉCOURVREMENT ET L'ÉNERGIE TOTALE

X	$\Delta q_{\text{gauche}-\text{cis}}^{\text{c}_1-\text{c}_2}$		$\Delta q_{\text{gauche}-\text{cis}}^{\text{c}_1-\text{c}_2-\text{c}_3}$		$\Delta q_{\text{gauche}-\text{cis}}^{\text{c}_1-\text{c}_2-\text{c}_3-(2p_x-2p_z)}$		$\Delta q_{\text{gauche}-\text{cis}}^{\text{c}_1-\text{c}_2-\text{c}_3-(2p_y-2p_z)}$		$\Delta q_{\text{gauche}-\text{cis}}^{\text{c}_1-\text{c}_2-\text{c}_3-(2p_z-2p_y)}$		$\Delta H_{\text{gauche}-\text{cis}}$ totale (kcal/mol)	
	<i>EHMO</i>	<i>CNDO/2^a</i>	<i>EHMO</i>	<i>CNDO/2^b</i>	<i>EHMO</i>	<i>CNDO/2^b</i>	<i>EHMO</i>	<i>CNDO/2^b</i>	<i>EHMO</i>	<i>CNDO/2^b</i>	<i>EHMO</i>	<i>CNDO/2^b</i>
CHO	0,0095	0,0033	-0,0142	-0,0052	-0,0019	0,0019	-0,0044	-0,0008	-0,0104	-0,0120	1,138	2,317
CN	0,0075	0,0028	-0,0112	-0,0047	-0,0016	0,0018	-0,0047	-0,0012	-0,0072	-0,0112	0,767	2,301
H	0,0044	0,0026	-0,0071	-0,0040	-0,0017	0,0016	-0,0045	-0,0014	-0,0031	-0,0084	0,269	1,823
CH=CH ₂	0,0040	0,0024	-0,0062	-0,0040	-0,0018	0,0017	-0,0046	-0,0010	-0,0022	-0,0093	0,171	2,039
OCH ₃	0	0,0021	-0,0024	-0,0025	-0,0011	0,0015	-0,0053	-0,0002	0,0026	-0,0057	-0,365	1,635

^{a,b} Voir notes au bas du Tableau III.

REFERENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY ET J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, 41 (1975) 1-6.
- 2 J. E. STODDART, *Stereochemistry of Carbohydrates*, Wiley-Interscience, New-York, 1971.
- 3 NGUYEN TRONG ANH, *Actual. Chim.*, (1974) 9-19; O. EISENSTEIN, NGUYEN TRONG ANH, Y. JEAN, A. DEVAQUET, J. CANTACUZÈNE ET L. SALEM, *Tetrahedron*, 30 (1974) 1717-1723; W. J. HEHRE ET L. SALEM, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 754-755; N. D. EPIOTIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 087-3096; R. C. BINGHAM, *ibid.*, 98 (1976) 535-540; S. DAVID, O. EISENSTEIN, W. J. HEHRE, L. SALEM ET R. HOFFMANN, *ibid.*, 95 (1973) 3806-3807.
- 4 MYUNG-HWAN WHANGHO ET S. WOLFE, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 949-962; 54 (1976) 963-968.
- 5 J. M. J. TRONCHET ET B. BAELER, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 546-553.
- 6 A. A. BOTHNER-BY, S. CASTELLANO, S. J. EBERSOLE ET H. GÜNTHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2466-2468.
- 7 J. M. J. TRONCHET ET J. TRONCHET, résultats non publiés.
- 8 A. A. BOTHNER-BY, C. N. COLIN ET H. GÜNTHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2748-2751.
- 9 A. A. BOTHNER-BY ET C. N. COLIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 231-236.
- 10 J. M. J. TRONCHET, B. BAELER, A. JOTTERAND ET F. PERRET, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1660-1676.
- 11 J. M. J. TRONCHET ET T. NGUYEN XUAN, résultats non publiés.
- 12 F. PERRET, Thèse de Doctorat ès Sciences No 1668, Université de Genève, 1974.
- 13 J. M. J. TRONCHET ET O. MARTIN, résultats non publiés.
- 14 J. M. J. TRONCHET ET E. MIHALY, *Carbohydr. Res.*, 46 (1976) 127-32.
- 15 G. J. KARABATSOS ET D. J. FENOGLIO, *Top. Stereochem.*, 5 (1970) 167-203; J. P. LOWE, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 6 (1968) 1-80.
- 16 M. BARFIELD, R. J. SPEER ET S. STERNHELL, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 593-624.
- 17 R. HOFFMANN, Communications personnelles et lettre du 12 janvier 1972.
- 18 W. L. JORGENSEN ET L. SALEM, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New-York, 1973, pp. 10-45.
- 19 K. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1112-1128; N. C. BAIRD ET R. M. WEST, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4427-32; C. C. LEVIN, *ibid.*, 97 (1975) 5649-5655.
- 20 L. LIBIT ET R. HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1370-1383; A. IMAMURA, *Mol. Phys.*, 15 (1968) 225-237.
- 21 R. HOFFMANN, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 1-9.
- 22 R. GLEITER, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 696-701.
- 23 J. A. POPLE ET D. L. BEVERIDGE, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New-York, 1970.
- 24 R. HOFFMANN, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397-1412.
- 25 R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1833-1840.
- 26 A. A. BOTHNER-BY, S. CASTELLANO ET H. GÜNTHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2439-2442.