

ETUDE STRUCTURALE EN SERIE DIHYDRO ISO-INDOLE PAR SPECTROGRAPHIE.

DE L'UTILISATION DES BANDES DE BOHLMANN EN IR

D. OLLIERO, A. SOLLADIE-CAVALLO et G. SOLLADIE*

Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8,
1 Rue Blaise Pascal, Strasbourg, France

(Received in France 11 October 1974; Received in the UK for publication 10 February 1975)

Résumé—Il a été possible d'attribuer la structure dihydro isoindole 3 (trans ou cis) aux produits non-fluorescents issus de la réduction par le diborane de diphenyl-6,11 dibenzo[b,f] diazocine [1,4] substituées. Cette attribution a été réalisée grâce à la présence de bandes de Bohlmann associées ou non à un massif correspondant à un C-H non perturbé, et après avoir déterminé par spectre de masse le nombre de molécules d'hydrogène introduites. De la même façon une structure isoindole a été attribuée aux produits fluorescents.

Abstract—Reduction of substituted 6,11-diphenyldibenzo[b,f] diazocine [1,4] with diborane gave two non-fluorescent products identified as cis or trans dihydroisoindole 3. This structure was based on IR Bohlmann bands, and on mass-spectrometric data. An isoindole structure was attributed to fluorescent products.

Par réduction au moyen du diborane[†] de la diphenyl-6,11 dibenzo [b,f] diazocine [1,4], 1a (décrise dans un autre travail¹) nous pensions obtenir la tétrahydro - 5,6,11,12 diphenyl-6,11 dibenzo [b,f] diazocine [1,4], 2a (Schéma 1). Lors de cette réduction trois composés ont été obtenus dont l'un est fluorescent. Or, dans les trois cas, la structure 2 attendue est mise en doute (mais non

éliminée[‡]) par le fait que ces composés ne donnent que des dérivés mono-acétylés. L'utilisation conjointe de la spectrométrie de masse (SM) et des spectrographies IR et RMN nous a permis de déterminer la structure des trois produits obtenus.

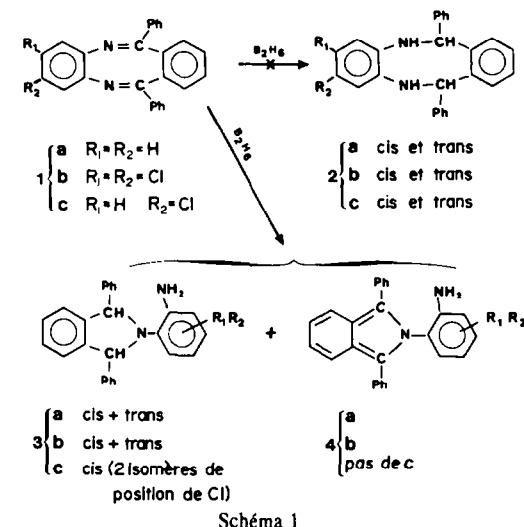
Nous avons mis en évidence d'une part que les trois composés contiennent une fonction NH₂ et un azote tertiaire; d'autre part que l'un d'entre eux ne contient que des liaisons C_(sp²)-H alors que les deux autres contiennent des liaisons C_(sp³)-H à côté des liaisons C_(sp²)-H.

Seules des structures de type iso-indole 4 et dihydro iso-indole 3 peuvent alors rendre compte de ces résultats.

Par ailleurs la structure 3 a été confirmée et l'isomérie cis-trans prouvée grâce à l'étude IR dans le domaine des liaisons C_(sp³)-H où l'on note, en effet, que cette liaison est parfois fortement perturbée (affaiblie). Le phénomène est très net (abaissement $\Delta\nu_{CH}$ de $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ vers les basses fréquences); il est connu dans certains cas sous le nom de "bandes de Bohlmann" et facilement explicable par une interaction entre le doublet libre de l'azote et la (ou les) liaison(s) C-H en α .³

Bandes de Bohlmann. On désigne sous le nom de "bandes de Bohlmann", les absorptions dues à des liaisons C_(sp³)-H tertiaires lorsque, fortement affaiblies, les fréquences sont abaissées de 100 cm^{-1} et plus et se trouvent dans le domaine 2820 – 2700 cm^{-1} . Cette appellation semble se généraliser quoique le phénomène ait été mis en évidence par Wenkert et coll.⁴ en 1956. Très étudié par Bohlmann et coll. ces auteurs lui avaient donné le nom de "bandes-trans" ou "T-bands".⁵ L'affaiblissement de ces liaisons est relié à la présence d'un hétéroatome en α (c'est-à-dire de doublets libres) et trois mécanismes ont été envisagés jusqu'à présent pour expliquer ce phénomène.

Wiewiorowski et coll. envisagent en 1968² un transfert de charges; mais nous lui préférons le mécanisme proposé par Hamlow et coll. en 1964³ qui rend mieux compte des exigences géométriques. Ces auteurs envisagent une interaction orbitalaire entre le doublet libre de l'azote et l'orbitale antiliante σ^* de la liaison CH, interaction qui nécessite, pour être maximale, une relation trans-coplanaire entre le doublet et la liaison (Note).



*Auteur à qui la correspondance doit être adressée.

[†]D'autres agents réducteurs ont été étudiés. L'étude de ces réactions de réduction ainsi qu'une discussion des mécanismes envisageables font l'objet d'un autre travail.

[‡]Elle n'est pas éliminée car la mono-acétylation peut avoir d'autres origines comme une réactivité moindre après la première étape ou un encombrement trop important.

Note: Grâce à un calcul ab-initio des constantes de forces correspondant aux vibrations d'elongation de liaisons CH anti et gauches dans la méthylamine, Wolfe, Bernardi et coll.¹⁷ ont montré que le facteur prépondérant était probablement d'origine nucléaire et non électronique. Mais l'exigence géométrique de trans-coplanarité étant la même, ce nouveau mécanisme ne change rien en ce qui concerne l'utilisation du phénomène pour des déterminations de structures.

Par ailleurs il a été montré que l'intensité du massif est, grossièrement, proportionnelle au nombre de CH en position favorable.^{6,7}

De plus le signal de RMN des protons est plus blindé dans le cas où la géométrie trans-coplanaire est respectée en accord avec les deux mécanismes (interaction doublet- σ_{CH}^* et transfert de charges) qui prévoient dans ce cas, une augmentation de la densité électronique au niveau des H.³

Le facteur géométrique qui conditionne la présence de ce phénomène en fait un outil précieux pour les études structurales. Les "bandes de Bohlmann" sont, en effet, très utilisées dans ce sens essentiellement dans le cas de composés cycliques comportant un azote tertiaire situé en jonction de cycle⁴⁻⁸ ou un azote secondaire.⁹

Dans ce travail nous utilisons les "bandes de Bohlmann" pour confirmer la structure dihydro iso-indole 3, c'est-à-dire dans le cas d'amines tertiaires cycliques.

RESULTATS ET DISCUSSION

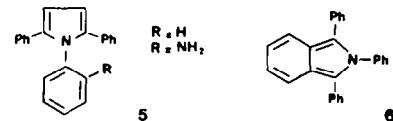
Etude du composé fluorescent 4a

Une structure du type iso-indole 4 a été attribuée au composé fluorescent 4a F = 201-2°C isolé lors de la réduction de 1a (cf. Schéma 1). Le spectre de masse met en évidence l'addition d'une seule molécule d'hydrogène en donnant comme ions-moléculaires: $m/e = 360$, et confirme la formule brute $C_{26}H_{20}N_2$. Sur le spectre IR (Fig. 1) on note la présence de deux vibrations d'elongation N-H (3480 et 3380 cm^{-1}). L'aspect des bandes, le solvant (CHCl_3) et l'effet de la dilution conduisent à attribuer la multiplicité à la présence de groupements NH_2 et non à des liaisons-H.

Le spectre de RMN met en évidence 2H échangeables ($\delta = 3.3$ ppm) pour 18H aromatiques ($\delta = 6.5 \rightarrow 7.9$ ppm). La molécule contient donc une fonction NH_2 et un azote tertiaire. Par ailleurs les bandes d'absorption des vibrations d'elongation des liaisons C-H sont situées dans la

zone des insaturations[†] ($\geq 3000 \text{ cm}^{-1}$, $C_{(\text{sp}^2)}-\text{H}$). Seule la structure iso-indole 4 proposée rend compte de ces résultats.

Signalons que la structure 4a est également en accord avec la fluorescence constatée; il est en effet connu que les triphényl-pyrroles tels que 5 d'une part et le triphényl iso-indole 6 sont fluorescents.^{10,11}



Notons que le composé fluorescent 4a a déjà été obtenu et isolé lors de la synthèse directe (dans des conditions particulières) de la diazocine de départ 1a.¹

Etude des composés non-fluorescents, 3a cis, et 3a trans

Les variations d'intensité relative des signaux étant trop faibles pour être significatives (<5%) il apparaît que les deux composés ont des spectres de masse qui peuvent être considérés identiques (Fig. 2). Les ions moléculaires obtenus ont la même valeur: $m/e = 362$, ils mettent en évidence l'addition de deux molécules d'hydrogène et confirment, dans les deux cas, la formule brute $C_{26}H_{22}N_2$.

Remarquons cependant que malgré la compléxité de ces spectres de masse et malgré la présence du fragment $m/e = 195$, auquel nous attribuons la structure 7a, l'étude de ces spectres ne permettrait pas de trancher entre une structure de type 2 et une structure de type 3. En effet, une interconversion par des mécanismes plausibles^{12,13} entre les ions moléculaires correspondants aux deux structures 2 et 3 est possible (Schéma 2).

De plus les cinq principaux fragments (Fig. 2) peuvent être rationalisés aussi bien en partant d'un ion-moléculaire de type 2 (2^+) que d'un ion moléculaire de type 3 (3^+), cf. Schémas 3 et 4, et cela en ne faisant intervenir que des processus classiques, i.e. localisation du radical-cation sur un azote, coupures α et β , et transfert de H.

[†]Il n'y a en effet aucune possibilité de liaison C-H cyclopropanique ou de type halogène-C-H.

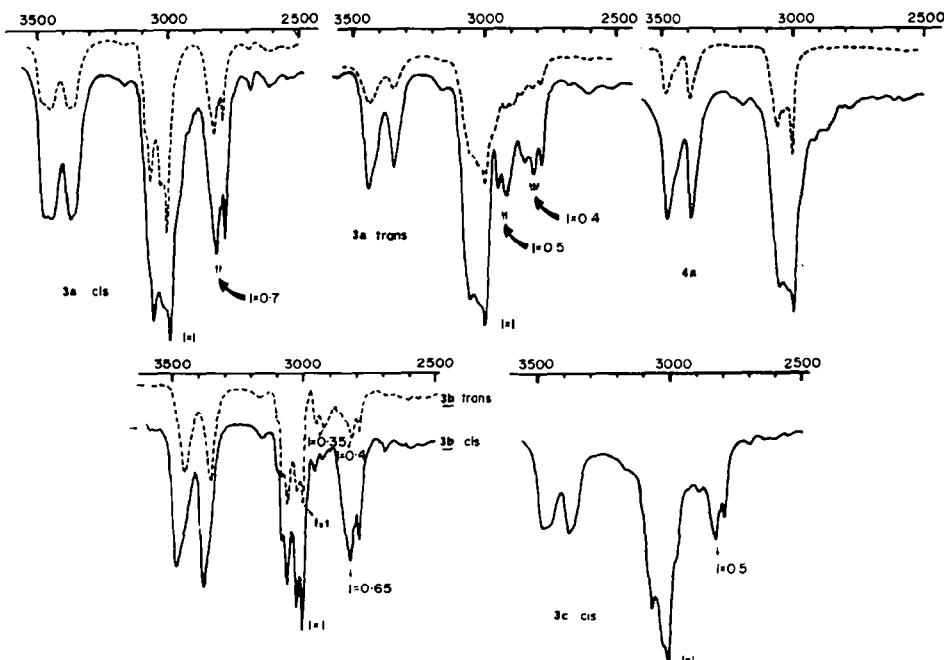


Fig 1.

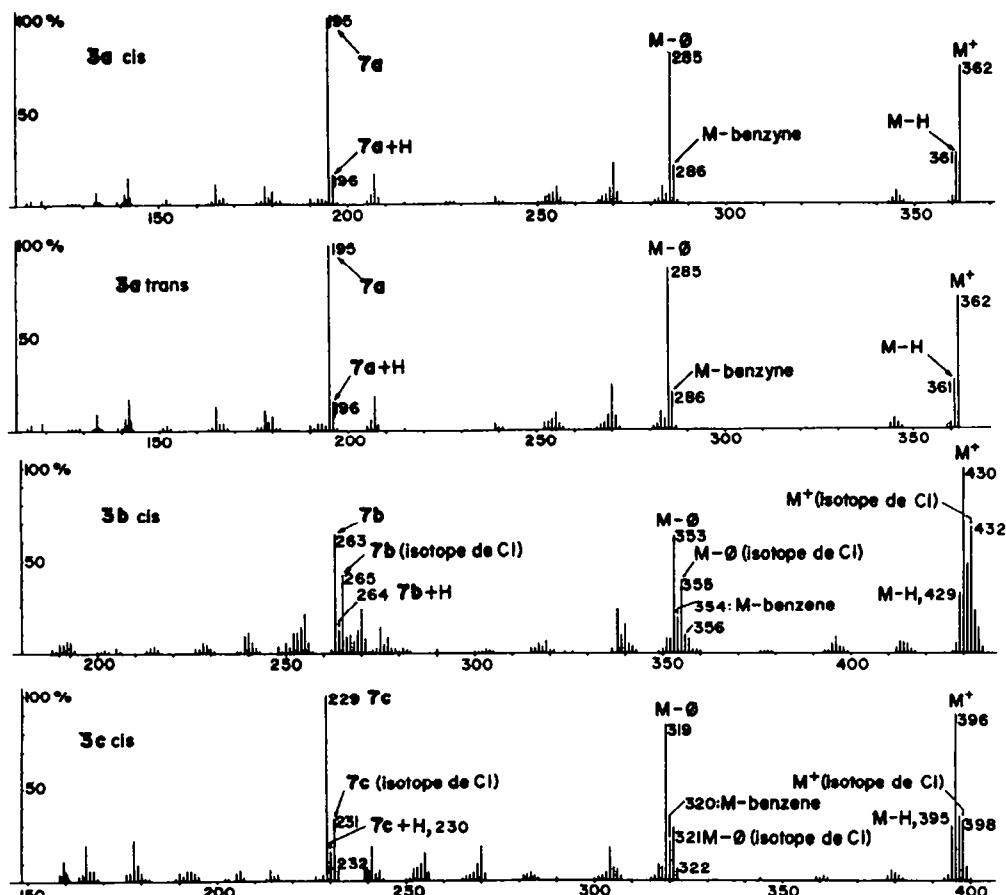
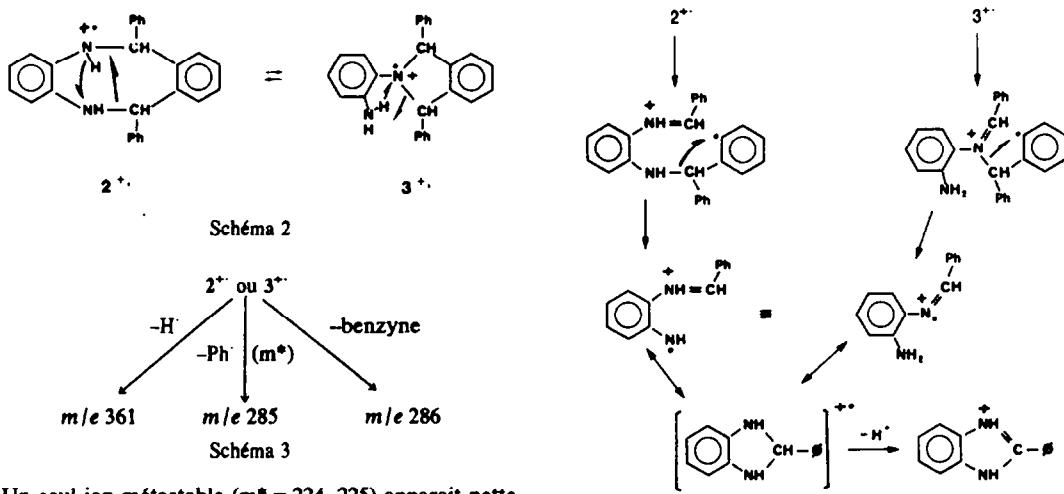


Fig. 2



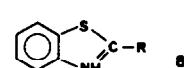
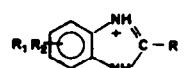
Un seul ion métastable ($m^* = 224-225$) apparaît nettement sur les deux spectres et confirme le départ de Ph; mais l'absence d'autres métastables n'infirme évidemment pas les processus proposés.¹³

La structure 7a, Schéma 4, proposée pour le fragment $m/e = 195$ met en évidence une conjugaison importante (affectant tous les atomes); il n'est donc pas surprenant que ce fragment très stable soit majoritaire.

Des fragments du même type, 7b à 7e et 8, ont d'ailleurs été mis en évidence lors de l'étude des autres composés non-fluorescents d'une part et de tétrahydro-1,5 benzo diazépines et thiazépines¹⁴ d'autre part.

b $R_1 = R_2 = Cl$ $R = \Phi$
 c $R_1 = H$ $R_2 = Cl$ $R = \Phi$
 d $R_1 = R_2 = H$ $R = H$
 e $R_1 = R_2$ H $R = R = CH_3$ } (Réf 6)

$R = H, CH_3$ (Réf 6)



Spectres IR et ^1H -RMN

Les spectres IR des deux composés non-fluorescents **3a** (Fig. 1) montrent deux vibrations d'elongation NH. L'aspect des bandes, le solvant (CHCl_3) et l'effet de la dilution (courbes en trait-plein et en pointillé) permettent de rejeter l'hypothèse de la présence de liaisons-H. Par ailleurs vu l'éloignement, et malgré leur identité, il n'est pas possible d'envisager un couplage vibrationnel entre les deux liaisons N-H dans une structure de type 2, si telle était la structure des composés.

Cette multiplicité est donc attribuable à un (ou des) groupement(s) NH₂. Or, les spectres RMN (CDCl_3) de ces deux composés ne comportent que 2 H échangeables (Fig. 3). Nous en déduisons la présence dans ces deux molécules d'une fonction NH₂ et d'un azote tertiaire (comme dans le cas du composé **4a**).

Par ailleurs les spectres IR comportent de fortes absorptions dans le domaine des liaisons C-H insaturées ($3150 \rightarrow 3000 \text{ cm}^{-1}$) et dans le domaine des liaisons C-H saturées[†] ($3000 \rightarrow 2750 \text{ cm}^{-1}$); quant aux spectres RMN (CDCl_3) ils comportent 2H benzyliques pour 18H aromatiques (Fig. 3). Tous ces résultats ainsi que ceux de la spectrométrie de masse conduisent à la structure dihydro iso-indole **3** (Schéma 1) pour les deux composés envisagés, soit **3a**.

L'examen plus approfondi du domaine $3000\text{--}2750 \text{ cm}^{-1}$ apporte une confirmation éclatante de cette attribution de structure et permet d'attribuer à l'isométrie cis-trans les quelques différences existant entre les deux composés **3a**.

La structure dihydro iso-indole **3 cis** dont la conforma-

tion préférentielle est représentée sur le Schéma 5 autorise la trans-coplanarité du doublet de l'azote avec les deux liaisons C-H en α , une interaction entre le doublet libre de l'azote et les orbitales antiliantes (σ_{CH}^*) des liaisons C-H est donc possible; elle est également forte, en accord avec ce que l'on sait du phénomène (cf. ci-dessus).

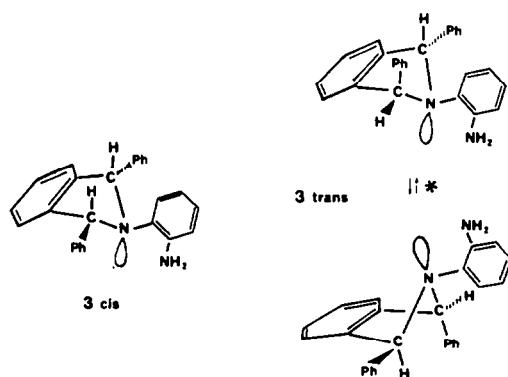


Schéma 5. *Inversion d'azote + inversion de cycle.

L'absence d'absorption dans le domaine $2950\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ et la présence d'un massif de Bohlmann à $2820\text{--}2780 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire fortement abaissé ($\Delta\nu_{\text{CH}} 100 \text{ cm}^{-1}$), dans le composé de point de fusion $113\text{--}5^\circ$ (Fig. 1) permet donc de confirmer que sa structure est **3a** et de dire que c'est l'isomère cis.

La conformation préférentielle de la structure dihydro iso-indole trans **3** (Schéma 5), par contre, n'autorise la trans-coplanarité du doublet de l'azote qu'avec une liaison C-H. On peut donc s'attendre à la présence dans le spectre IR d'un massif de Bohlmann d'intensité moindre et d'un

[†]Comme nous le verrons plus loin la position des absorptions dans ce domaine est significative et sera utilisée pour confirmer la structure dihydro iso-indole et déterminer l'isométrie cis-trans.

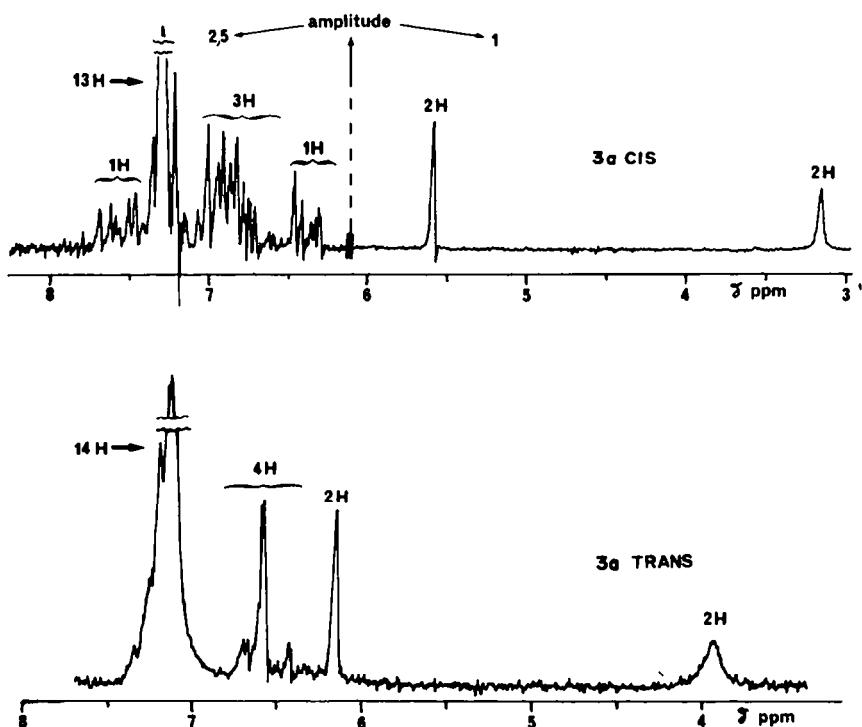


Fig. 3

massif correspondant à la vibration d'elongation (ν_{CH}) d'une liaison CH non perturbée.

Or le spectre IR du composé de point de fusion 194-7° présente, en effet, un massif à 2950-2920 cm^{-1} attribuable à la vibration d'une liaison CH normale et un massif de Bohlmann à 2850-2870 cm^{-1} ce qui permet donc de lui attribuer la structure de type 3a trans soit 3a trans.

Un certain nombre de remarques s'imposent, qui confirment cette attribution.

L'intensité des massifs de Bohlmann, en se référant à l'absorption des CH aromatiques qui ne changent pas, est 0.7 dans l'isomère cis et 0.4 dans l'isomère trans, c'est-à-dire dans le même rapport, 2:1, que le nombre de liaisons CH en position favorable, comme on pouvait s'y attendre (cf. ci-dessus).

Le déplacement chimique des CH benzyliques tertiaires dans l'isomère cis ($\delta = 5.6 \text{ ppm}$) est inférieur au déplacement chimique de ces mêmes protons dans l'isomère trans ($\delta = 6.15 \text{ ppm}$). Fig. 3. Le blindage de 0.55 ppm des CH benzyliques dans l'isomère cis est compatible avec l'interaction doublet- $\sigma^*\delta_{\text{H}}$ (Ref. 3, et cf. ci-dessus.)

L'équilibre existant dans le composé trans (Schéma 5) entraîne l'équivalence des CH benzyliques tertiaires et le déplacement chimique du signal est donné par la relation [1], ce qui explique pourquoi la valeur que nous avons trouvée (0.55 ppm) est inférieure à celle de Hamlow (0.9 ppm). Dans l'isomère cis, seul, le conformère indiqué sur le Schéma 5 est peuplé.

$$\langle \delta \rangle = 0.5 (\delta_{\text{axial}} + \delta_{\text{équat}}) \quad [1]$$

où δ_{axial} (H perturbé) $< \delta_{\text{équat}}$ (H normal)

L'examen sur des modèles Dreiding des composés cis et trans de structure 2 conduit à envisager comme conformations préférentielles possibles de l'isomère cis la conformation x "escalier" et la conformation y "bateau" où les deux phényles sont en position équatoriale (Schéma 6). De même la conformation préférentielle de l'isomère trans est probablement la conformation z "twist" où les deux phényles sont également en position équatoriale.

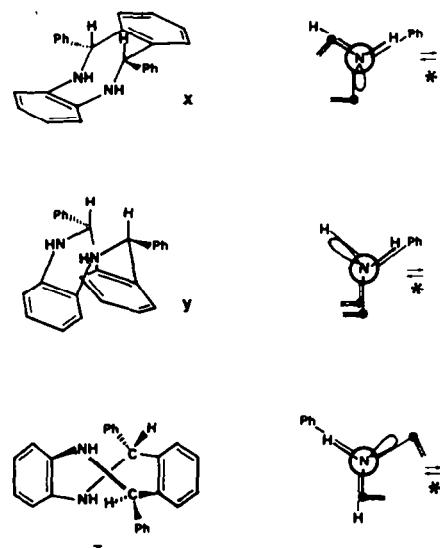


Schéma 6. x = y = 2 cis, z = 2 trans *Inversion d'azote.

Tableau I

	SM (70 eV)	IR cm^{-1}	RMN ppm CDCl_3	IR cm^{-1}	3000 \downarrow 2700	attribution
Fluorescent 229-32°C	paramètres spectraux	$m/e = 428$ isotop. = 430 (dans le rapport 3/2)	$2\nu_{\text{NH}}$ { 3480 3380	2H échangeables ($\delta = 3.3$)	rien	4b
	conclusions	ν_{CH} { 3100 ↓ 3000	16H aromatiques ($\delta = 6.7 \rightarrow 7.9$)			
179-82°C	paramètres spectraux	$m/e = 430$ isotop. = 432 (dans le rapport 3/2)	$2\nu_{\text{NH}}$ { 3480 → 50 3380 → 50	2H échangeables ($\delta = 3.20$)	massif de Bohlmann (2820 → 2780) $I_{\text{arom.}} = 0.65^*$	3b cis
		$\nu_{\text{CHinsatur.}}$ 3100 → 3000	2H benzyliques ($\delta = 5.50$)			
163-6°C	paramètres spectraux	$7b \quad m/e = 263$ isotop. = 265 (dans le rapport 3/2)	$\nu_{\text{CHsatur.}}$ 3000 → 2700	16H aromatiques ($\delta = 6.4 \rightarrow 7.6$)	2H échangeables ($\delta = 3.95$)	3b trans
				2H benzyliques ($\delta = 6.10$)		
	conclusion	$\rightarrow 1 \text{ mol. de H}_2$ en plus		16H aromatiques ($\delta = 6.6 \rightarrow 7.5$)	16H aromatiques ($\delta = 6.6 \rightarrow 7.5$)	3b
		$\rightarrow \text{Cl}_2\text{N}_2\text{C}_{26}\text{H}_{20}$				

* $I_{\text{arom.}}$ = intensité par rapport aux aromatiques.

Tableau 2

	SM (70 eV)	IR cm ⁻¹ CHCl ₃	RMN ppm Acét.d6	IR cm ⁻¹ 2700	3000 ↓	attribution
178-9°C	paramètres spectraux	<i>m/e</i> = 396 isotop. = 398, dans le rapport 3/1	2 <i>ν</i> _{NH} {3480 3380 <i>ν</i> _{CH} satur. 3100-3000	2H échangeables (δ = 3-83) 2H benzyliques (δ = 5-68) 17H aromatiques (δ = 6-4-7-5)	massif de Bohlmann (2820-2780) I/ _{arom} = 0-5*	3c cis†
160-1°C		7c <i>m/e</i> = 229 isotop = 231, dans le rapport 3/1	<i>ν</i> _{CH} satur. 2820-2780	2H échangeables (δ = 4-18) 2H benzyliques (δ = 5-65) 17H aromatiques (δ = 6-4-7-5)	massif de Bohlmann (2820-2780) I/ _{arom} = 0-5	3c cis†
conclusions		→ 1 mol. de H ₂ en plus → ClN ₂ C ₂₆ H ₂₁		→ 1 fonction NH ₂ → 1 N tertiaire → CH aromatiques → 2CH saturés		3c

*I/_{arom} = intensité par rapport aux aromatiques.

†Ces composés sont probablement des isomères de position du chlore sur le cycle; ce point est en cours d'étude.

La condition de trans-coplanarité doublet liaison C-H n'est pas satisfaite et par conséquent les structures 2 cis et trans ne peuvent pas conduire à la présence de bandes de Bohlmann.

Etude des composés 3b cis et trans, 4b et 3c

La réduction des diazocines 1b et 1c (Schéma 1) a également été réalisée. A partir de 1b trois produits ont été isolés dont l'un est fluorescent. A partir de 1c deux produits (non fluorescents) ont été isolés. L'attribution de structure est faite par spectrographie (SM, IR et RMN) en utilisant le même raisonnement; pour éviter les redites les résultats sont donc réunis dans les Tableaux 1 et 2.

CONCLUSION

Lors de réductions de diazocines 1 par le diborane deux types de composés sont obtenus (cf. Schéma 1), dihydro iso-indole 3 et iso-indole 4. Seul l'examen conjugué des trois spectrométries, de masse, IR et de RMN, a permis de faire une attribution de structure. Dans ce cas particulier l'IR, grâce aux "bandes de Bohlmann", s'est avéré plus efficace que la RMN.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réduction par le diborane de diphenyl-6,11 dibenzo [b,f] diazocine [1,4], 1.

Le diborane est préparé au moment de l'utilisation par action de NaBH₄ sur BF₃-Et₂O.¹⁵ La réduction est effectuée par barbottage de B₂H₆ dans une solution de diazocine (2-10⁻³ mole) dans 100 ml de THF anhydre. La réaction est terminée lorsque la solution de diazocine est totalement décolorée. Le solvant est évaporé et l'huile obtenue est portée à reflux dans l'éthanol. Après évaporation le produit brut est chromatographié sur silice. L'éluant utilisé est composé d'éther éthylique (30%) et d'éther de pétrole (70%). Le rendement est de l'ordre de 90% dans tous les cas.

Produits de la réduction de 1a. Les deux produits 3a cis, 4a migrent ensemble, 4a est séparé du mélange par recristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène. 4a, F = 201-2°C (fluorescent); Spectre de masse: 360 (M⁺; 100%), 283 (M-Ph; 76-5%) IR (Fig. 1). 3a cis F = 113-5°C (éther de pétrole); Spectre

de masse (Fig. 2), IR (Fig. 1), RMN (Fig. 3). 3a trans F = 194-7°C (éthanol). Spectre de masse (Fig. 2), IR (Fig. 1), RMN (Fig. 3).

Dérivés acetylés¹⁶

La monoacétylation est décelée grâce aux spectres de RMN qui mettent en évidence l'introduction d'un seul CO-CH₃ et grâce aux spectres IR où apparaissent une bande amide I à 1680-90 cm⁻¹ et une absorption *ν*_{NH (amide)} à 3350-3400 cm⁻¹. *Dérivés de 3a cis.* RMN (CDCl₃): CO-CH₃, δ 1-5 ppm (3H, s); CH benzylique δ 5-6 ppm (2H, s), aromatiques + NH δ 6-8-8-2 (19H, m) IR (CHCl₃): *ν*_{NH} 3350 cm⁻¹, amide I 1680 cm⁻¹. *Dérivés de 3a trans.* RMN (CDCl₃): CO-CH₃, δ 2-15 ppm (3H, s large); CH benzylique δ 5-95 ppm (2H, s large) aromatiques + NH δ 6-5-8-2 (19H, m). IR (CHCl₃): *ν*_{NH} 3350 cm⁻¹, amide I 1680 cm⁻¹. *Dérivés de 4a.* RMN (CDCl₃): CO-CH₃, δ 1-8 ppm (3H, s); aromatiques + NH δ 6-5-8-3 ppm (19H, m). IR (CHCl₃): *ν*_{NH} 3410 cm⁻¹, amide I 1690 cm⁻¹.

Produits de la réduction de 1b, 4b F = 229-32°C (fluorescent). Spectre de masse: 430 (M⁺ isotope de Cl; 68%); 428 (M⁺; 100%); 353 (M-Ph isotope de Cl; 30%) 351 (M-Ph; 46%). IR et RMN (cf. Tableau 1). 3b cis F = 179-82°C (pentane). Spectre de masse (Fig. 2), IR (Fig. 1) RMN (Tableau 1). 3b trans F = 163-6°C (éther de pétrole) Spectre de masse: 432 (M⁺ isotope de Cl; 66%); 430 (M⁺; 100%); 429 (M-Ph; 32%) 355 (M-Ph isotope de Cl; 38%); 354 (M-benzyne; 17%); 353 (M-Ph; 61%) 265 (7b isotope de Cl; 34%); 264 (7b + H; 9%); 263 (7b; 53%). IR (Fig. 1), RMN (Tableau 1).

Produits de la réduction de 1c. 3c cis F = 178-9°C (hexane). Spectre de masse (Fig. 2), IR (Fig. 1), RMN (Tableau 2). 3c cis F = 160-1°C (hexane). Spectre de masse: 398 (M⁺ isotope de Cl; 36%); 396 (M⁺; 100%); 395 (M-Ph; 34%); 321 (M-Ph isotope de Cl; 28%); 320 (M-benzyne; 21%); 319 (M-Ph; 81%); 231 (7c isotope de Cl; 29%); 230 (7c + H; 15%); 229 (7c; 88%). IR (Fig. 1), RMN (Tableau 2).

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil LKB 9000 S. L'échantillon de solide est introduit directement dans la sonde et l'énergie d'ionisation utilisée est de 70 eV. Les spectres IR et RMN ont été enregistrés sur des appareils Perkin Elmer, 257 et R12B respectivement.

Remerciements.—Nous adressons nos remerciements au Dr. R. Wolff pour son aide, ainsi qu'à Messieurs G. Teller et R. Hueber du laboratoire de Spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

BIBLIOGRAPHIE

¹D. Olliero et G. Solladie, *Synthesis* **246** (1975).

²J. Skolik, P. J. Krueger et M. Wiewiorowski, *Tetrahedron* **24**, 5439 (1968).

³H. P. Hamlow, S. Okuda et N. Nakagawa, *Tetrahedron Letters* **2553** (1964).

⁴E. Wenkert et D. Roychaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 6417 (1956).

⁵F. Bohlmann et C. Arndt, *Chem. Ber.* **91**, 2167 (1958).

⁶M. Wiewiorowski, O. E. Edwards et M. D. Bratek-Wiewiorowska, *Can. J. Chem.* **45**, 1447 (1967).

⁷T. A. Crabb, R. F. Newton et D. Jackson, *Chem. Rev.* **71**, 109 (1971) et références incluses.

⁸G. W. Gribble et R. B. Nelson, *J. Org. Chem.* **38**, 2831 (1973).

⁹T. Masamune et M. Takasaki, *Chem. Comm.* **625** (1967).

¹⁰R. B. Trattner et H. D. Perlmutter, *J. Heterocyclic Chem.* **11**, 89 (1974).

¹¹W. Theilacker et W. Schmidt, *Ann. Chem.* **605**, 43 (1957).

¹²Budzikiewicz, Djeraissi et Williams, *Mass spectrometry of Organic Compounds*. Holden-Day, San Francisco (1967).

¹³M. C. Hamming et N. G. Foster, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Academic Press, New York (1972).

¹⁴P. W. W. Hunter et G. A. Webb, *Tetrahedron* **28**, 5573 (1972).

¹⁵H. C. Brown, *Org. Reactions*, **13**, 31 Wiley, New York (19??).

¹⁶M. Večera et J. Gasparič, *Detection and Identification of Organic Compounds*, p. 332. Plenum Press, London (1971).

¹⁷S. Wolfe, H. B. Schlegel, M. H. Whangbo et F. Bernardi, *Can. J. Chem.* **52**, 3787 (1974).