

SYNTHESE D'AZIDES TERTIAIRES—V¹

FORMATION D'AZIDO- ET D'AMINO-8 α ET 8 β DANS LA SERIE DU LABDAN

A. PANCRAZI, Q. KHUONG-HUU* et M.-M. JANOT

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Received in France 16 June 1975; Received in the UK for publication 26 August 1975)

Résumé—Le réactif $N_3H/BF_3\text{-OEt}_2$ est utilisé dans la synthèse d'azides tertiaires à partir du sclaréol et du dihydroscclaréol. Un mécanisme par paire d'ions est observé. Des conditions expérimentales choisies permettent l'introduction stéréosélective du groupe azide en position 8. A partir des oxydes de manoyle et de 13-épimanoyle, la réaction procède par rupture de la liaison C-C vinylique et formation d'azido-cétone, avec perte des carbones 14 et 15.

Abstract— $N_3H/BF_3\text{-Et}_2O$ was used in the synthesis of tertiary azides from sclareol and dihydroscclareol. An ion-pair mechanism was observed. Under appropriate conditions, stereoselective introduction an azido-group at C-8 was observed. Manoyl-oxide and 13-epimanoyl oxide provided azido-ketones by C-C vinylic fragmentation with loss of C₁₄ and C₁₅.

Il a été précédemment montré^{2,3} que le traitement d'oléfines tri et tétrasubstituées, ainsi que d'alcools tertiaires axiaux, par le réactif $N_3H/BF_3\text{-OEt}_2/C_6H_6$, conduit avec de bons rendements à des azides tertiaires.

Dans le cas d'un hydroxyle secondaire équatorial situé en α d'un carbone sp^3 , l'attaque du nucléophile N_3H , sur le carbocation créé après le départ de la fonction alcool, est plus rapide que la formation d'oléfine par perte d'un proton,⁴ cependant, dans le cas précis étudié, il n'avait pas été possible d'isoler les azides, mais leurs dérivés de transposition acido-catalysée.⁴

Ces résultats nous ont conduits à envisager une voie d'accès aux azides tertiaires par action de $N_3H/BF_3\text{-OEt}_2/C_6H_6$ sur des dérivés présentant une fonction alcool tertiaire équatoriale, comme le sclaréol 7 et le dihydroscclaréol 1.

Le traitement du dihydroscclaréol 1⁵ par une solution benzénique d'acide azothydrique⁶ en présence de $BF_3\text{-OEt}_2$, conduit aux azides 2, 3, 4 ainsi qu'à l'oxyde de dihydromanoyle 5⁷ (Schéma 1).

Les structures des différents composés 2, 3 et 4 ont été déterminées par l'étude de leurs données spectrales et notamment par une analyse de leurs spectres de RMN du ¹³C.⁸ La déshydratation de 1 par $BF_3\text{-OEt}_2$ conduit au seul oxyde de dihydromanoyle 5, aucune trace de l'isomère 13 épi 6⁹ n'a pu être décelée.

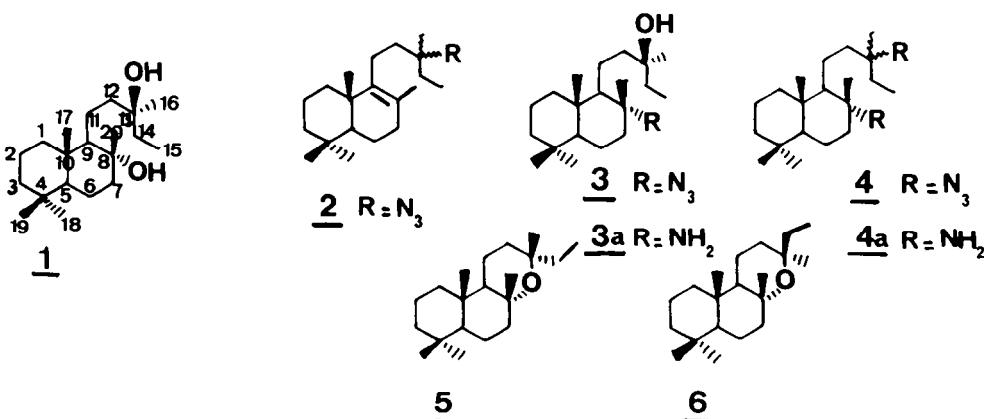
Le sclaréol 7,¹⁰ traité par $N_3H/BF_3\text{-OEt}_2/C_6H_6$ fournit les azides 8-13, l'oxyde de manoyle 14,^{7,11} l'oxyde de 13-épimanoyle 15¹¹ et le manool 16^{5,7,12} (Schéma 2).

Le dérivé cinétique de déshydratation du sclaréol 7 par $BF_3\text{-OEt}_2$ a été vérifié comme étant l'oxyde de manoyle 14, ce dernier subit ensuite une épimerisation pour conduire à l'oxyde de 13-épimanoyle 15.

Les oxydes 14 et 15 d'une part, et 5 d'autre part se comportent de façons différentes vis-à-vis de $N_3H/BF_3\text{-OEt}_2$. A partir de 14 et 15, l'azido-cétone 17 (perte des carbones 14 et 15) est obtenu avec un rendement de 35%, alors que l'on observe à partir de l'oxyde de dihydromanoyle 5, la formation de deux diazides épimères en C-8, 4 et 18, dont les structures ont été établies par spectrométrie de RMN du ¹³C⁸ (Schéma 3).

La formation des deux diazides épimères en C-8, 4 et 18, à partir de 5 semblait être en contradiction avec l'obtention du seul épimère 4 à partir de 1, ceci nous a conduits à modifier la concentration des réactifs N_3H et $BF_3\text{-OEt}_2$, ainsi que celle du substrat utilisé.

A l'examen des résultats exprimés dans le Tableau 1, on constate pour le dihydroscclaréol 1 que l'épimère diazido-8 α , 13 4 est obtenu de façon prépondérante pour une concentration en produit de départ voisine de 90 mmole l⁻¹ et un rapport $([N_3H]/[1]) = 1.5$ à 3(b); au contraire, l'épimère majoritaire 8 β 18 est observé pour $[1] = 26$



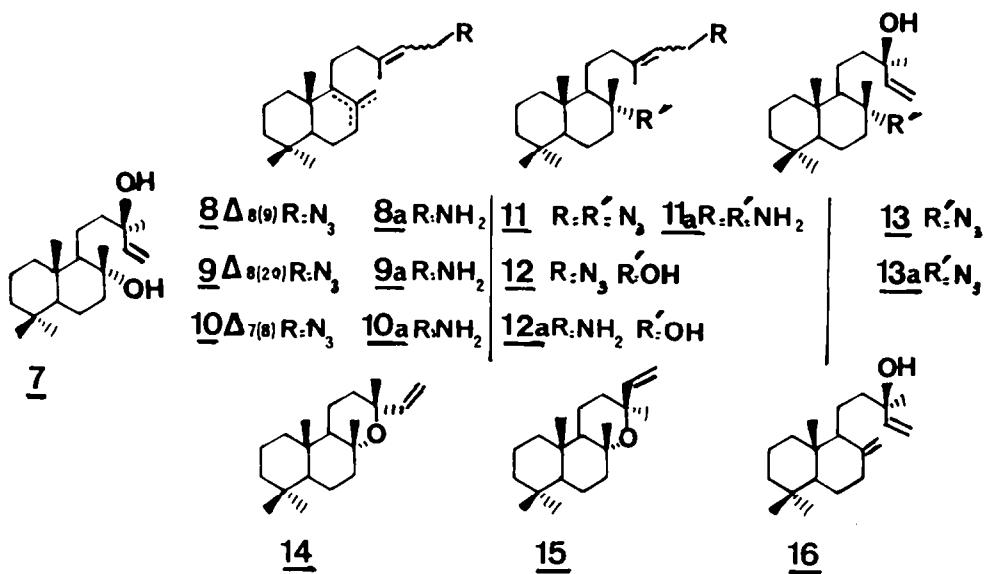


Schéma 2.

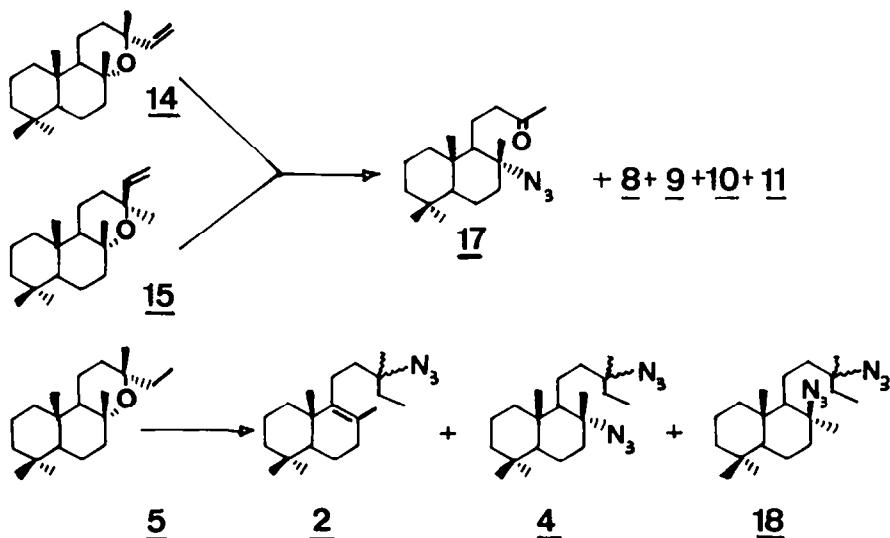


Schéma 3.

Tableau 1.

Départ	[C]*	[N,H]*	[BF ₃ -OEt ₂]*	[N ₃ ,H] [C]	[C] [BF ₃ -OEt ₂]*	t (mn)	2	4	18
dihydrosclaréol 1	(a) 89	125-250	18	1.4-2.8	5	20	8%	12%	<1%
dihydrosclaréol 1	(b) 82	125-250	88	1.5-3	1	20	16%	47%	<2%
dihydrosclaréol 1	(c) 26	125-250	89	5-10	0.3	20	6%	<1%	26%
dihydrosclaréol 1	(d) 26	12.5-25	90	0.5-1	0.3	20	26%	21%	11%
oxyde de dihydromanoyle 5	91	125-250	78	1.4-2.8	1.1	20	16%	36%	10%
oxyde de dihydromanoyle 5	53	125-250	40	2.5-5	1.3	20	10%	31%	6%
azido-13 ξ labdène 8-(9) 2	23	125-250	70	5-10	0.3	90	15%	<2%	45%
azido-13 ξ labdène 8-(9) 2	23	125-250	80	5-10	0.3	20	45%	<2%	30%
azido-8 β ,13 ξ 4	12	125-250	14	10-20	1	30	5%	85%	0%
azido-8 β ,13 ξ 18	18	125-250	71	7-14	0.3	60	21%	0%	63%
azido-8 β ,13 ξ 18	69	125-250	89	1.8-3.8	0.8	30	5%	0%	85%

*Les concentrations sont toutes exprimées en mmole l⁻¹ de solution benzénique

mmole l⁻¹ et ([N₃H]/[C]) = 5 à 10(c). Dans ce dernier cas, si le rapport ([N₃H]/[I]) est ramené à 0,5-1, les deux diazides épimères **4** et **18** sont obtenus (d).

La concentration de BF₃-OEt₂ ne semble pas jouer de rôle quant à la stéréochimie des produits finaux, mais intervient dans le rendement global de la réaction; ce dernier est maximal pour une concentration de BF₃-OEt₂ au moins équimolaire. De plus, il a été vérifié que l'action de N₃H/BF₃-OEt₂ sur l'azido-13ξ labdène-8(9) 2 conduit à l'épimère diazido-8β,13ξ **18** préférentiellement, et que les diazides 8α,13ξ **4** et 8β,13ξ **18**, traités séparément par N₃H/BF₃-OEt₂ ne subissent aucune épimérisation N₃-8α ⇌ N₃-8β, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des azido-5α et 5β pregnanes.²³ Dans ces conditions, l'élimination de la fonction azide en 8 conduisant à l'azido-13ξ labdène-8(9) 2 peut être interprétée comme le départ nucléofuge du complexe formé entre la fonction azide et le BF₃/OEt₂ (Schéma 4).

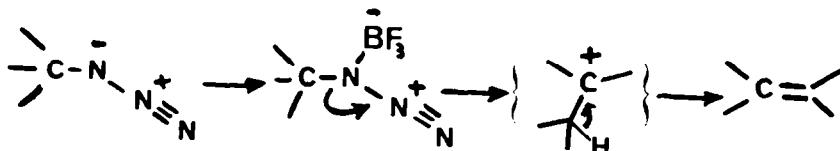


Schéma 4.

Interprétation des résultats

La formation des azides épimères **4** et **18** à partir du dihydroscclaréol **1** dépendant essentiellement du rapport [N₃H]/[I] permet d'envisager l'hypothèse de la présence intermédiaire du complexe **19**¹³ et de la paire d'ions **20**, d'autant que la réaction est pratiquée dans un solvant peu dissociant comme le benzène^{14,15} (Schéma 5).

Dans le Schéma 5, on peut considérer qu'en solution

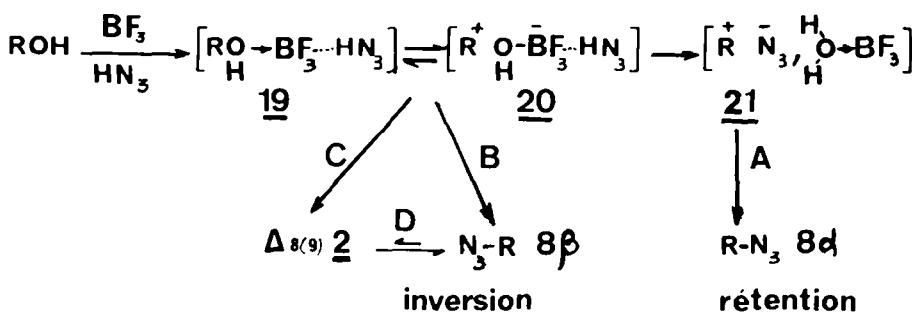


Schéma 5.

molaire de N₃H, l'azide est formé avec rétention de configuration à partir de **21(A)**. En présence d'un large excès de N₃H ([N₃H]/[ROH]) = 5 à 10 la réaction procède alors par inversion de configuration à partir de l'équilibre **19** ⇌ **20** (B). Cependant, dans le cas où [I] = 26 mmole l⁻¹ et ([N₃H]/[I]) = 0,5 à 1 les deux azides **4** et **18** sont obtenus. Ce résultat n'est pas incompatible avec l'hypothèse précédemment proposée; en effet, il faut envisager la formation de diazido-8β,13ξ **18**, également à partir de l'azido-13ξ labdène-8(9) 2 formé au cours de la réaction, il apparaît précisément que le pourcentage de **2** croît effectivement avec la concentration de BF₃-OEt₂ (Tableau 1, a et b) et avec la dilution de N₃H (Tableau 1, c et d).

En conclusion, si le mécanisme par paire d'ions reste acceptable, il faut également envisager dans certaines conditions expérimentales (cf. Tableau 1) la formation de

diazido-8β,13ξ **18**, non pas par inversion de configuration, mais par addition de N₃H sur l'azido-13ξ labdène-8(9) 2 formé au cours de la réaction (Schéma 5, voie C).

A partir de l'oxyde de dihydromanoyle **5**, la formation des diazides **4** et **18** ne dépend plus des conditions de concentration et par conséquent, un mécanisme par paire d'ions est à exclure, d'autant que l'ouverture de l'oxyde **5** en carbocation **22** est peu probable, l'épimérisation de **5** en **6** ne se produisant pas en présence de BF₃-OEt₂. L'obtention des diazides **4** et **18** proviendrait essentiellement de l'attaque par N₃H du carbocation **23**, la formation majoritaire du diazide-8α,13ξ **4** s'expliquant par des considérations stériques au niveau du carbone C-8 (Schéma 6).

L'obtention d'azido-cétone **17** à partir de l'oxyde de manoyle **14** et de l'oxyde de 13-épimanoyle **15** est le résultat d'une fragmentation qui conduit à la perte des carbones 14 et 15; le mécanisme proposé fait intervenir

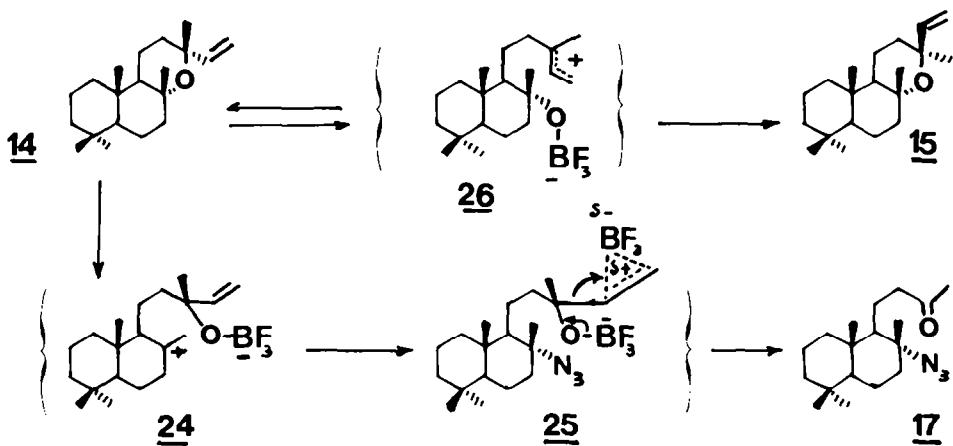
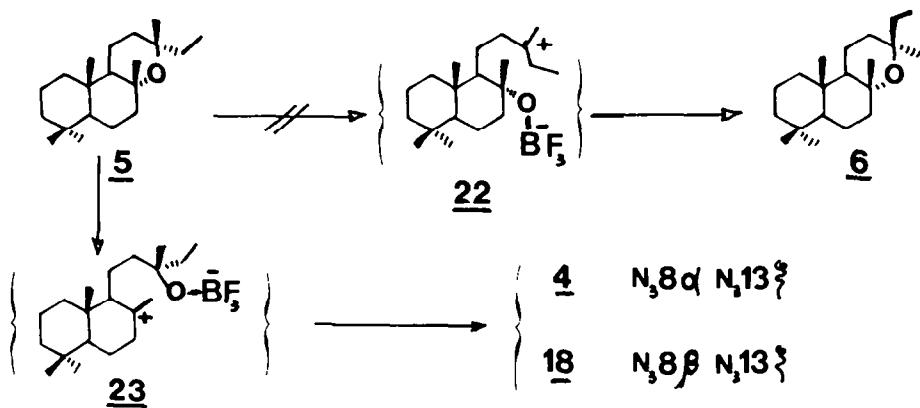
l'intermédiaire **24** (Schéma 7), le complexe π formé entre le BF₃ et la double liaison 14-15 joue un rôle d'attracteur d'électrons qui permet une rupture de la liaison C₁₅-C₁₄ avec formation d'une cétone en **13**.

L'attaque du carbocation **24** conduit à l'azide intermédiaire **25** qui fournit l'azido-8α oxo-13 bis nor-14,15 labdane **17**, l'épimère 8β azido correspondant n'a pu être isolé du milieu réactionnel.

Pour le mode de formation des azido-15 labdène-13(14) **E** et **Z**, **11** à partir d'un hydroxy-13 labdène-14(15) **7**, l'hypothèse d'un intermédiaire azido-13ξ labdène-14(15) ne peut être écartée dans la mesure où il a été constaté que les azides allyliques pouvaient subir une telle isomérisation.¹⁶

En conclusion, il a été montré que le réactif N₃H/BF₃-OEt₂/C₆H₆ conduit, à partir d'un hydroxy-13 labdène-14(15) équatorial à une paire d'ions intermédiaire, des conditions expérimentales choisies permettent d'orienter la formation d'azides tertiaires de façon stéréosélective.

Les réactivités des oxydes de manoyle **14**, de 13-épimanoyle **15** et de dihydromanoyle **5** se sont révélées différentes vis-à-vis du réactif N₃H/BF₃-OEt₂, la présence d'une insaturation dans les dérivés **14** et **15** oriente la réaction vers une fragmentation avec perte des carbones 14 et 15.



PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion non corrigés, sont pris en tubes capillaires avec un appareil Buchi. Les pouvoirs rotatoires ont été effectués (CHCl_3 , RP, 0-5% éthanol, $c = 1$) avec le polarimètre électronique Perkin Elmer 141 MG, à la température moyenne de 20°. Les spectres IR ont été réalisés sur spectromètre Perkin-Elmer 257 (en suspension dans le Nujol). Les spectres de RMN ont été réalisés sur des spectrographes Varian A-60, T-60 (en solution dans le chloroforme deutérié), le tétraméthylsilane étant pris comme zéro de référence, les déplacements chimiques (δ) sont évalués en ppm, les constantes de couplage en Hz. Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectrographes Atlas CH4 ou AEI MS9; les pourcentages des différents ions sont exprimés en % de $\Sigma 40$. Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats microanalytiques à $\pm 0.3\%$ de la théorie, pour les éléments indiqués. Les chromatographies en couches minces (CCM) ont été réalisées à l'aide de silice Kieselgel G Merck, neutre ou alcalinisée à la soude 0.5N. Les chromatographies sur colonne sont réalisées sur alumine standard activité II-III ou silice Mallinkrodt CC4.

Action du réactif $\text{N}_3\text{H}/\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ sur le sclaréol 7. Le sclaréol 7 (5 g) dans 200 cm³ d'une solution benzénique d'acide azothydrinique, est additionné de 1 cm³ de $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$. Après 15 min de contact à température ambiante, la solution est alcalinisée à 0° et extraite au benzène. Le résidu brut est chromatographié sur 180 g de silice. L'élution au mélange cyclohexane/benzène (90/10)

conduit à 821 mg d'une huile incolore (f 6-13). La purification de ce lot sur CCM à 20% de NO_2Ag (éluant: cyclohexane/ CH_2Cl_2 -3/65) permet d'isoler:

(a) 270 mg d'azido-15, labdadiène-8(9), 13(14), 8 (*E* et *Z*) 50/50; $[\alpha]_D = -54^\circ$ ($c = 1, 12$); IR: $\nu(\text{N}_3)$ à 2100 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1670 et 880 cm⁻¹; RMN: (CH_3 -20) s élargi à 1.58, (CH_3 -19) s à 0.85, (CH_3 -18) s à 0.88, (CH_3 -17) s à 0.95, (CH_3 -16) s à 1.85 et à 1.75 (*E* et *Z*), (CH_2 -15) d à 3.8 ($J = 7$ Hz), (H -14) t à 5.33 ($J = 7$ Hz); SM: M^- 315, M-28, M-43, M-43-15, *m/e* 205, 204, 191, 163, 149; Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_3$ ($\text{C}, \text{H}, \text{N}$).

(b) 81 mg d'azido-15, labdadiène-7(8), 13(14), 10 (*E* et *Z*) 50/50; $[\alpha]_D = +3^\circ$ ($c = 1, 0$); IR: $\nu(\text{N}_3)$ à 2100 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1670 cm⁻¹; RMN: (CH_3 -19) s à 0.78, (CH_3 -18) s à 0.86, (CH_3 -17) s à 0.86, (CH_3 -16) s à 1.75 et à 1.85 (*E* et *Z*), (CH_2 -20) s à 1.75, (CH_2 -15) d à 3.86 ($J = 7$ Hz), (H -14 et H -17) m à 5.46; SM: M^- 315, M-28, M-43, *m/e* 204 pic de base, 191 et 163; analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_3$ ($\text{C}, \text{H}, \text{N}$).

(c) 134 mg d'azido-15, labdadiène-8(20), 13(14), 9 (*E* et *Z*) 50/50; huile, $[\alpha]_D = +12^\circ$ ($c = 0.93$); IR: $\nu(\text{N}_3)$ à 2100 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 3080, 1670, 1645 et 890 cm⁻¹; RMN: (CH_3 -19) s à 0.80, (CH_3 -18) s à 0.86, (CH_3 -17) s à 0.68, (CH_3 -16) s à 1.71 et 1.80 (*E* et *Z*), (CH_2 -20) m à 4.55 et 4.86, (CH_2 -15) d à 3.78 ($J = 7$ Hz); SM: M^- 315, M-28, M-28-15, *m/e* 137 pic de base, 150, 136.

(d) L'élution au mélange cyclohexane/benzène (70/30) conduit à 1 g (f 17-17) de diazido-8 α , 15 labdène-13(14), 11 (*E* et *Z*, 50/50); $[\alpha]_D = -12^\circ$ ($c = 1, 2$); IR: $\nu(\text{N}_3)$ à 2100 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1670, 970,

930 et 880 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-8, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-88, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-83, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-75 et 1-85 (*E* et *Z*), $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-2, $(\text{CH}_2\text{--}15)$ d à 3-8 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ t à 5-33 ($J = 7$ Hz); SM: $\text{M}^+ 358$, M-28-15 , M-28-28 , M-28-42 , M-124 , M-124-28 , M-124-42 pic de base, M-124-42-15 ; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_6$ (C , H , N).

(e) L'élution au benzène pur (*f* 20-23) conduit à 1-59 g d'un résidu, qui purifié par CCM à 20% de NO_3Ag livre 180 mg de l'oxyde de 13-épimanoyle **15** $\text{F} = 100^\circ$, $[\alpha]_D = +30^\circ$ ($c = 0-91$) (litt. $\text{F} 100$, 5-101-5°, $[\alpha]_D = +35^\circ$); RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-78, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-85, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-71, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-13, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-21, $(\text{H}\text{--}15\text{a})$ dd à 5-0 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}15\text{b})$ dd à 4-9 ($J_1 = 10-5$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ dd à 6-06 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 10$ Hz); SM: 290, M-15. Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ (C , H , O). La purification sur CCM à 20% NO_3Ag livre également 1-41 g de l'oxyde de manoyle **14**: $\text{F} = 28^\circ$; $[\alpha]_D = +21^\circ$ ($c = 2-5$) (litt. $\text{F} = 29^\circ$, $[\alpha]_D = +20^\circ$); IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 3070, 1645 et 920 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-77, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-85, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-77, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-26, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-23, $(\text{H}\text{--}15\text{a})$ dd à 5-13 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}15\text{b})$ dd à 4-9 ($J_1 = 10-5$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ dd à 5-93 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 10$ Hz); SM: 290, M-15. Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ (C , H , O).

(f) L'élution au mélange benzène/ CH_2Cl_2 (1/1) conduit à 410 mg d'un résidu dont la purification sur CCM à 20% de NO_3Ag livre 231 mg de manoylo **16**: $\text{F} = 49^\circ$; $[\alpha]_D = +32^\circ$ (litt. $\text{F} = 53^\circ$, $[\alpha]_D = +37^\circ$); RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-8, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-88, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-68, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-28, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ m à 4-52 et 4-83, $(\text{H}\text{--}15\text{a})$ dd à 5-22 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}15\text{b})$ dd à 5-08 ($J_1 = 10-5$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ dd à 5-92 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 10-5$ Hz).

(g) Les fractions 30 et 31 (CH_2Cl_2) conduisent après purification à 290 mg d'azido-8 α hydroxy-(13*R*) labdène-14(15), **13**: $[\alpha]_D = -26^\circ$ ($c = 1-00$); IR: $\nu(\text{OH})$ à 3450 cm^{-1} , $\nu(\text{N}_3)$ à 2100 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 3080, 1645, 995 et 920 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-77, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-85, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-81, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-26, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-18, $(\text{H}\text{--}15\text{a})$ dd à 5-2 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}15\text{b})$ dd à 5-06 ($J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ dd à 5-96 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 10-5$ Hz). Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$ (C , H , N , O).

(h) Les fractions f 32-33 (CH_2Cl_2) pures en CCM contiennent 915 mg d'hydroxy-18 α azido-15 labdène-13(14), **12** (*E* et *Z*, 50/50): $[\alpha]_D = -2^\circ$ ($c = 0-86$); IR: $\nu(\text{OH})$ à 3450 cm^{-1} , $\nu(\text{N}_3)$ à 2100 cm^{-1} et $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1670 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-77, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-85, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-77, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-75 et à 1-85 (*E* et *Z*), $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-13, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-8 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ t à 5-4 ($J = 7$ Hz). Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$ (C , H , N , O).

Amino-15 labdadiène-8(9), 13(14), **8a** *E* et **8b** *Z*

La réduction de 105 mg d'azide **8** par LiAlH_4 (100 mg) dans l'éther (40 cm^3) en 3 h à température ambiante conduit après purification sur CCM alcaline à 40 mg des deux amines isomères *E* et *Z*.

(a) $[\alpha]_D = +61^\circ$ ($c = 0-66$); IR: ν à 3360, 3280, 1670 et 1580 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-83, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-88, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-95, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-75, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-60, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-31 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ t à 5-3 ($J = 7$ Hz); SM: $\text{M}^+ 289$, M-17 (5%), M-17-15 (1%), m/e 204 (10%) pic de base. Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}$ (C , H , N).

(b) $[\alpha]_D = -65^\circ$ ($c = 1-4$); IR: ν à 3360, 3280, 1670 et 1580 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-83, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-88, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-95, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-66, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-56, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-31 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ t à 5-3 ($J = 7$ Hz); SM: $\text{M}^+ 289$, M-17, M-17-15, m/e 204 (10%) pic de base. Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}$ (C , H , N).

Amino-15 labdadiène-7(8), 13(14), **10a**, *E* et **10b**, *Z*

La réduction de 40 mg de l'azide **10** conduit après purification sur CCM à 15 mg de chacune des deux amines isomères *E* et *Z*.

(a) $[\alpha]_D = +2^\circ$ ($c = 0-6$); IR: ν à 3360 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-78, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-86, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-86, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-76, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-76, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-26 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ et $(\text{H}\text{--}17)$ m à 5-43; SM: $\text{M}^+ 289$ (1%), M-15 (1%), M-15-17 (1%), m/e 204 (10%) pic de base.

(b) $[\alpha]_D = +7^\circ$ ($c = 0-6$); IR: ν à 3360 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-78, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-86, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-86, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-70, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-76, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-26 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ et $(\text{H}\text{--}17)$ m à 5-40; SM: $\text{M}^+ 289$ (1%), M-15 (1%), M-15-17 (1%), m/e 204 (10%) pic de base.

Amino-15, labdadiène-8(20), 13(14), **9a** *E* et **9b** *Z*

La réduction de 50 mg d'azide **9** conduit après purification à 20 mg des deux amines isomères *E* et *Z*.

(a) $[\alpha]_D = +10^\circ$ ($c = 0-8$); IR: ν à 3350, 3080, 1695, 1580 et 890 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-81, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-88, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-68, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-71, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ m à 4-56 et 4-86, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-2 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ t à 5-26 ($J = 7$ Hz); SM: $\text{M}^+ 289$ (1-5%), M-17 (1-5%), M-17-15 (2%), m/e 204, 189, 137 (4%), 95, 81 (4%), 70 (7%); analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}$ (C , H , N).

(b) $[\alpha]_D = +26^\circ$ ($c = 1-08$); IR: ν à 3350, 3080, 1645, 1580 et 890 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-81, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-88, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-68, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-63, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ m à 4-56 et 4-86, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-31 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ t à 5-28 ($J = 7$ Hz); SM: $\text{M}^+ 289$, M-17, M-17-15, m/e 204, 189, 137, 95, 81, 70.

Diamino-8 α , 15 labdène-13(14), **11a** (*E* et *Z*; 50/50)

La réduction de 54 mg du diazide **11** par LiAlH_4 (50 mg) dans l'éther (30 cm^3) conduit à 31 mg de la diamine **11a**: $[\alpha]_D = +2^\circ$ ($c = 1$); IR: ν à 3350, 3260, 1670 et 1580 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-81, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-88, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-81, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-66 et 1-75 (*E* et *Z*), $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-01, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-31 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ t à 5-3 ($J = 7$ Hz); SM: $\text{M}^+ 306$, M-17 (2%), M-17-15 (1%), m/e 220 (1%), 192 (1%), 95 (4%), 70 (40%) pic de base; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2$ (C , H , N).

Amino-8 α hydroxy-(13*R*) labdène-14(15), **13a**

L'azide **13** (100 mg) est réduit par LiAlH_4 (100 mg) dans l'éther (40 cm^3) et conduit à 80 mg de l'amine **13a**: $[\alpha]_D = -6^\circ$ ($c = 0-7$); IR: ν à 3350, 3080, 1645, 1580, 995 et 940 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-80, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-86, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-8, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-26, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-01, $(\text{H}\text{--}15\text{a})$ dd à 5-18 ($J = 18$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}15\text{b})$ dd à 5-0 ($J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ dd à 5-83 ($J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 10$ Hz); SM: $\text{M}^+ 307$ (7%), M-15 (3%), M-18 (2%), M-18-15 (2%), M-71 (2%), M-70 (2%), M-84 (2%), M-84-15 (2%). m/e 70 (40%) pic de base; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NO}$ (C , H , N , O).

Hydroxy-8 α , amino-15, labdène-13(14), **12a** (*E* et *Z*; 50/50)

La réduction de 100 mg de l'azide **12** conduit à 70 mg de l'amine **12a**: $[\alpha]_D = -2^\circ$ ($c = 0-8$); IR: ν à 3350, 3280, 1670, 1580, 1130, 1090, 940 et 910 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-78, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 1-65 et 1-73 (*E* et *Z*), $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-13, $(\text{CH}_3\text{--}15)$ d à 3-23 ($J = 7$ Hz), $(\text{H}\text{--}14)$ t à 5-23 ($J = 7$ Hz); SM: $\text{M}^+ 307$ (1%), M-18 M-18-17, m/e 204, 192, 177, 124, 96, 83 (11%) et 70 (13%) pic de base; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NO}$ (C , H , N , O).

Action du réactif $\text{N}_3\text{H}/\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ sur l'oxyde de manoyle **14** et l'oxyde de 13-épimanoyle **15**. (a) L'oxyde de manoyle **14** (1-3 g) en solution dans 75 cm^3 de $\text{N}_3\text{H}/\text{C}_6\text{H}_6$ est traité par 1 cm^3 de $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ pendant 3 h à température ambiante. Après extraction et purification, on peut isoler 57 mg d'un mélange d'azides **8**, **9** et **10** (5%), 126 mg du diazide **11** (10%), 61 mg d'oxyde de 13-épimanoyle (5%) et 400 mg (35%) d'azido-8 α , o xo-13 bis nor-14, 15 labdane **17**: $[\alpha]_D = -27^\circ$ ($c = 1$); IR: ν à 2100 et 1720 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-80, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-88, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-83, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ s à 2-13, $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-21; SM: $\text{M}^+ 305$, M-28, M-28-15, m/e 245, 234 et 192; analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$ (C , H , N , O).

La réduction de l'azido-cétone **17** (330 mg) par LiAlH_4 (300 mg) dans l'éther (50 cm^3) conduit en 3 h à température ambiante à 300 mg de l'aminoo-alcool **17a**: $[\alpha]_D = -10^\circ$ ($c = 1-4$); IR: ν à 3300 et 1580 cm^{-1} ; RMN: $(\text{CH}_3\text{--}19)$ s à 0-8, $(\text{CH}_3\text{--}18)$ s à 0-86, $(\text{CH}_3\text{--}17)$ s à 0-80, $(\text{CH}_3\text{--}16)$ d à 1-15 ($J = 6$ Hz), $(\text{CH}_3\text{--}20)$ s à 1-01, $(\text{H}\text{--}16)$ m à 3-75; SM: $\text{M}^+ 281$ (5%), M-15 (2%), M-17 (2%), M-17-15 (2%), M-61 (2%), M-90 (2%), m/e 70 (50%) pic de base.

(b) L'action du réactif $\text{N}_3\text{H}/\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ sur l'oxyde de 13-épimanoyle **15** conduit aux mêmes résultats qu'à partir de l'oxyde de manoyle **14**.

Action du réactif $\text{N}_3\text{H}/\text{BF}_3\text{-OEt}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ sur le dihydroscclarol **1**.

(a) Le dihydroscclarol **1** (5-5 g), obtenu par hydrogénéation du scclarol, $\text{F} = 115^\circ$ (cyclohexane); $[\alpha]_D = +4-5^\circ$ ($c = 10$); Litt. $\text{F} 113-114^\circ$ $[\alpha]_D = +5-3^\circ$ ($c = 10$), en solution dans 200 cm^3 de $\text{N}_3\text{H}/\text{C}_6\text{H}_6$ est traité par 1 cm^3 de $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ pendant 30 min à température ambiante. Après extraction, le résidu est purifié par chromatographie sur 190 g de silice.

L'élation au cyclohexane (fractions 4-6) conduit à 388 mg de l'azido-13 ξ labdène-8(9) 2: $[\alpha]_D = +21^\circ$ ($c = 1.27$); IR: ν à 2100 cm^{-1} ; RMN: (CH_3 -19) s à 0.81, (CH_3 -18) s à 0.86, (CH_3 -17) s à 0.95, (CH_3 -16) s à 1.23, (CH_3 -20) s à 1.56; SM: M^+ 317, M-15, M-28; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3$ (C , H , N).

Les fractions 9-12 (cyclohexane/benzène, 90/10) sont pures en CCM et contiennent le diazido-8 α ,13 ξ labdane 4 (R) + (S). $[\alpha]_D = -26^\circ$ ($c = 1.34$); IR: ν à 2100 cm^{-1} ; RMN: (CH_3 -19) s à 0.80, (CH_3 -18) s à 0.88, (CH_3 -17) s à 0.85, (CH_3 -16) s à 1.21, (CH_3 -20) s à 1.21; SM: M^+ 360, M-28, M-28-15, M-28-29, M-28-42, M-28-42-29, m/e 234, 192; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6$ (C , H , N).

L'élation au cyclohexane/benzène (90/10) conduit à 1.88 g (fractions 13-24) de l'oxyde de dihydromanoyle 5: F 17°; $[\alpha]_D = +5^\circ$ ($c = 2.1$) (Litt. F 19°) RMN: (CH_3 -19) s à 0.80, (CH_3 -18) s à 0.86, (CH_3 -17) s à 0.8, (CH_3 -16) s à 1.28, (CH_3 -20) s à 1.2; SM: M^+ 292 (0.5%), M-15 (2%), M-29 (7%) M-29-18 (11%) pic de base, m/e 137 (6%).

Les fractions éluées au benzène (fractions 27-29 = 350 mg) sont pures en CCM et le dérivé est identifié à l'hydroxy (13 R) labdène-8(9): $[\alpha]_D = +56^\circ$ ($c = 0.9$); IR: ν à 3400 cm^{-1} ; RMN: (CH_3 -19) s à 0.83, (CH_3 -18) s à 0.88, (CH_3 -17) s à 0.95, (CH_3 -16) s à 1.16, (CH_3 -20) s à 1.58; SM: M^+ 292, M-18, M-18-15, M-18-29, m/e 204, 191, 189.

Les fractions 30-35 (1.767 g) éluées au benzène/CH₂Cl₂ (50/50) sont pures en CCM et le dérivé identifié à l'azido-8 α hydroxy (13 R) labdane 3: $[\alpha]_D = -21^\circ$ ($c = 1.14$); IR: ν à 2100 et 3400 cm^{-1} ; RMN: (CH_3 -19) s à 0.8, (CH_3 -18) s à 0.88, (CH_3 -17) s à 0.85, (CH_3 -16) s à 1.16, (CH_3 -20) s à 1.21; SM: M^+ 335, M-28, M-28-15; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}$ (C , H , N , O).

(b) Le dihydrosclarolé 1 (510 mg) est traité par 20 cm^3 de N₃H/C₆H₆ et 0.5 cm^3 de BF₃-OEt₂ pendant 20 min à température ambiante. Après extraction, on peut isoler 80 mg de l'azido-13 ξ labdène-8(9) 2 et 238 mg du diazido-8 α ,13 ξ labdane 4 (R et S).

(c) Le dihydrosclarolé 1 (160 mg) en solution dans 20 cm^3 de N₃H/C₆H₆ est traité par 0.5 cm^3 de BF₃-OEt₂ pendant 20 min à température ambiante. Après extraction, la purification du résidu brut conduit à 10 mg de l'azido-13 ξ labdène-8(9) 2 et à 42 mg de diazido-8 β ,13 ξ labdane 18: $[\alpha]_D = +20^\circ$ ($c = 1$); IR: ν à 2100 cm^{-1} ; RMN (CH_3 -19) s à 0.81, (CH_3 -18) s à 0.85, (CH_3 -17) s à 0.91, (CH_3 -16) s à 1.20, (CH_3 -20) s à 1.25; SM: M^+ 360, M-28, M-28-15, M-28-29, M-28-42, M-28-42-18, M-28-42-29; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6$ (C , H , N).

(d) Le dihydrosclarolé 1 (160 mg) en solution dans 2 cm^3 de N₃H/C₆H₆ et 18 cm^3 de C₆H₆ pur est traité par 0.5 cm^3 de BF₃-OEt₂ pendant 20 min. Après extraction et purification, on isole 42 mg de l'azido-13 ξ labdène-8(9) 2, 15 mg du diazide 18 et 32 mg du diazide 4.

Action du réactif N₃H/BF₃-OEt₂/C₆H₆ sur le diazido-8 β ,13 ξ labdane 18.

Le diazido-8 β ,13 ξ , 18 (150 mg) en solution dans 6 cm^3 de N₃H/C₆H₆ est traité par 0.15 cm^3 de BF₃-OEt₂ pendant 30 min à température ambiante. Après extraction et purification, on isole 15 mg de l'azido-13 ξ labdène-8(9) 2 et 118 mg du diazide 18 de départ, aucune trace de diazide 4 n'est décelée.

Action du réactif N₃H/BF₃-OEt₂/C₆H₆ sur le diazido-8 α ,13 ξ labdane 4.

Le diazide 4 (219 mg) en solution dans 50 cm^3 de N₃H/C₆H₆ est traité par 0.2 cm^3 de BF₃-OEt₂. Après 30 min on extrait et purifie le résidu qui recèle 5% de l'azido-13 ξ labdène-8(9) 2 et 85% du diazide 4 de départ, aucune trace du diazide 8 n'est décelée.

Action du réactif N₃H/BF₃-OEt₂/C₆H₆ sur l'azido-13 ξ labdène-8(9) 2.

L'azide 2 (73 mg) en solution dans 10 cm^3 de N₃H/C₆H₆ est traité par 0.2 cm^3 de BF₃-OEt₂ pendant 90 min. L'extraction et la purification du résidu conduit à 11 mg de l'azide de départ 2, 33 mg du diazido-8 β ,13 ξ labdane 18 et environ 1 à 2 mg de l'épimère diazido-8 α ,13 ξ labdane 4.

Le traitement de 2 (75 mg) en solution dans 10 cm^3 de N₃H/C₆H₆ par 0.2 cm^3 de BF₃-OEt₂ pendant 20 min conduit à 35 mg de l'azide de départ 2 et 21 mg du diazido-8 β ,13 ξ labdane 18.

Action du réactif N₃H/BF₃-OEt₂/C₆H₆ sur l'oxyde de dihydromanoyle 5

L'oxyde 5 (1.2 g) traité par 1 cm^3 de BF₃-OEt₂ dans 45 cm^3 de N₃H/C₆H₆ pendant 15 min conduit après purification à 190 mg de diazido-13 ξ labdène-8(9) 2, 430 mg de diazido-8 α ,13 ξ labdane 4 et 140 mg de diazido-8 β ,13 ξ labdane 18.

Diamino-8 α ,13 ξ labdane 4a (R + S)^a

Le diazide 4 (200 mg) est réduit par LiAlH₄ (200 mg) dans l'éther (100 cm^3) à température ambiante. Après purification, le résidu livre 170 mg de 4a: $[\alpha]_D = +1^\circ$ ($c = 1$); IR: ν à 3350 et 3280 cm^{-1} ; RMN: (CH_3 -19) s à 0.81, (CH_3 -18) s à 0.88, (CH_3 -17) s à 0.82, (CH_3 -16) s à 1.05, (CH_3 -20) s à 1.01; SM: M^+ 308 (4.5%), M-17 (3%), M-29 (1.5%), M-17-15 (1.5%), M-17-29 (1.5%), M-71-15 (3%), m/e 192 (3%), 72 (12%), 70 (30%) pic de base; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2$ (C , H , N).

Amino-8 α hydroxy-(13 R) labdane 3a

L'azide 3 (1 g) est réduit par 300 mg de LiAlH₄ dans 11 d'éther en 12 h à température ambiante. La purification conduit à 800 mg de l'aminoo-alcool 3a: $[\alpha]_D = +2^\circ$ ($c = 0.96$); IR: ν à 3400 et 3300 cm^{-1} ; RMN: (CH_3 -19) s à 0.81, (CH_3 -18) s à 0.88, (CH_3 -17) s à 0.86, (CH_3 -16) s à 1.13, (CH_3 -20) s à 1.01; SM: M^+ 309 (5%), M-15 (2%), M-29 (2%), m/e 70 (50%) pic de base; analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}$ (C , H , N , O).

Diamino-8 β ,13 ξ labdane 18a

Le diazide 18 (71 mg) conduit après réduction par LiAlH₄ dans l'éther, et purification à 45 mg de diamino 18a: $[\alpha]_D = +2.5^\circ$ ($c = 1$); IR: ν à 3300 cm^{-1} ; RMN (CH_3 -19) s à 0.80, (CH_3 -18) s à 0.85, (CH_3 -17) s à 0.93, (CH_3 -16) s à 1.01, (CH_3 -20) s à 0.98; SM: M^+ 308 (1%), M-17 (1%), m/e 222, 192, 72 (15%), 70 (33%) pic de base.

Action de BF₃-OEt₂/C₆H₆ sur le sclarolé 7

Le sclarolé 7 (1 g) en solution dans 50 cm^3 de benzène est additionné de 0.2 cm^3 de BF₃-OEt₂. Après 15 min à température ambiante, l'extraction conduit à un résidu dont la purification par CCM à 20% de NO₂Ag conduit à 455 mg d'oxyde de manoyle 14 et à 240 mg de l'oxyde de 13-épimanoyle 15.

Action de BF₃-OEt₂/C₆H₆ sur l'oxyde de manoyle 14

L'oxyde de manoyle 14 (1 g) est traité par 0.2 cm^3 de BF₃-OEt₂ dans 50 cm^3 de C₆H₆ pendant 15 min. Après extraction, la purification du résidu conduit à 120 mg d'oxyde de manoyle de 14 et 280 mg de l'oxyde de 13-épimanoyle 15.

Action de BF₃-OEt₂/C₆H₆ sur le dihydrosclarolé 1

Le dihydrosclarolé 1 (2 g) traité par 0.4 cm^3 de BF₃-OEt₂ dans 50 cm^3 de benzène conduit après 30 min à 1.3 g (68%) de l'oxyde de dihydromanoyle 5, aucun trace de l'oxyde de dihydro-13-épimanoyle 6 n'est décelée.

Action de BF₃-OEt₂/C₆H₆ sur l'oxyde de dihydromanoyle 5

L'oxyde 5 (700 mg) en solution dans 25 cm^3 de benzène est traité par 2 cm^3 de BF₃-OEt₂ pendant 10 min; l'extraction et la purification du résidu brut conduisent à 350 mg de l'oxyde 5 de départ, aucun trace de l'épimère 13-épi 6 n'est observée dans le produit brut de réaction.

Oxyde de dihydro-13 épimanoyle 6^{5,9}

L'oxyde de 13-épimanoyle (100 mg) en solution dans 15 cm^3 d'acide acétique et 50 mg de charbon palladié à 5% est placé sous atmosphère d'hydrogène pendant 2 h. La purification du résidu conduit à 80 mg de 6: F 290°; $[\alpha]_D = +18^\circ$; RMN: (CH_3 -19) s à 0.85, (CH_3 -18) s à 0.78, (CH_3 -17) s à 0.78, (CH_3 -16) s à 1.06, (CH_3 -20) s à 1.25 (Litt. F = 31°; $[\alpha]_D = +21.9^\circ$).

Remerciements—Nous remercions le Dr. R. Goutarel pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches.

REFERENCES

- ^aSynthèse d'azides tertiaires—IV. A. Astier, A. Pancrazi et Q. Khuong-Huu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1974) pli cacheté No. 1870.

- ²A. Pancrazi et Q. Khuong-Huu, *Tetrahedron* **30**, 2337 (1974).
³Q. Khuong-Huu, A. Pancrazi et I. Kaboré, *Ibid.* **30**, 2579 (1974).
⁴A. Pancrazi et Q. Khuong-Huu, *Tetrahedron*, sous presse.
⁵G. Ohloff, *Liebigs Ann.* **617**, 134 (1958).
⁶*Organic Reactions*, Vol. III, p. 327, Wiley, New York.
⁷P. K. Grant, *J. Chem. Soc.* 860 (1959).
⁸A. Pancrazi, Q. Khuong-Huu et G. Lukacs, résultats non publiés.
⁹J. A. Giles, N. J. Schumacher, S. S. Mims et E. Bernasek, *Tetrahedron* **18**, 169 (1962).
¹⁰J. A. Barltrop, D. B. Bigley et N. A. J. Rogers, *Chem. and Ind.* 400 (1959); ^bD. B. Bigley, N. A. J. Rogers et J. A. Barltrop, *J. Chem. Soc.* 4613 (1960); ^cM. Soucek et P. Vlad, *Chem. and Ind.* 1946 (1962); ^dM.-M. Janot, *C.R. Acad. Sci., Paris* **191**, 847 (1930).
¹¹V. E. Sibirtseva et S. D. Kustova, *Zhur. Obsch. Khimii* **40**, 2514 (1970).
¹²G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **97**, 845 (1958).
¹³G. A. Olah, *Friedel Crafts and Related Reactions*, Vol. I, p. 406, 422. Interscience, New York (1963).
¹⁴C. K. Ingold, *Proc. Chem. Soc.* 279 (1957).
¹⁵E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. F. Mok, S. Patai et Y. Pocker, *J. Chem. Soc.* 1265 (1957).
¹⁶S. Julia et R. J. Ryan, *C.R. Acad. Sci., Paris* **276C**, 1565 (1973); A. Hassner et J. S. Teeter, *J. Org. Chem.* **35**, 3397 (1970); A. Gagneux, S. Winstein et W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5956 (1960); H. L. Herzog, J. Korpi, E. L. Shapiro, G. Teutsh et L. Weler, *Chem. Comm.* 72 (1973).