

OBTENTION DE DERIVES ARYL BUTADIENIQUES, ORTHO AMINES OU NON, PAR COUPURE CARBONE-AZOTE, EN MILIEU BASIQUE FORT

P. URIAC,* J. BONNIC et J. HUET

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, U.E.R. Médico-Pharmaceutiques,
Avenue du Professeur Léon Bernard, 35043 Rennes Cédex, France

(Received in France 6 March 1984)

Abstract—Eliminative C—N cleavages are observed upon treatment of 2,5-dihydro-1H-1-benzazepines, of their linear analogs 4-phenyl-1-phenylamino-2-butenes and of 2,3-dihydro-1H-1-benzazepines, in the presence of strong bases (BuLi, NaNH₂, t-BuOK). Thus, 16 arylbutadiene derivatives (*ortho*-aminated or not), variously methyl-substituted, are directly synthesized often quantitatively in a stereoselective way. The structure and geometry of the dienes are established by physicochemical methods, in particular ¹³C-NMR.

Nous étudions le comportement en présence de bases fortes† (t-BuOK, NaNH₂, BuLi) de dihydro-2,5 1H-1-benzazépines (BZ), de leurs analogues linéaires (AL), dérivés du N-phényl phényl-4 amino-1 butène-2 *E* ainsi que de dihydro-2,3 1H-1-benzazépines (BT).

Les trois types de produits sont désignés par leur sigle (BZ, BT ou AL), suivi d'un chiffre (1 à 5) selon la nature des substituants R₂, R₄ et R₅, et d'une lettre (a, b ou c) selon le reste R₁ porté par l'azote (Schéma 1).

Ces divers substrats‡ BZ, BT et AL subissent une coupure carbone-azote et fournissent, la plupart du temps avec un excellent rendement, et de façon stéréosélective, selon un mécanisme éliminatif, des dérivés aryl-1 butadiénique-1,3 dont nous établissons les géométries (Schéma 1).

SUBSTRATS DE DEPART BZ, BT ET AL

Les benzazépines BZ sont obtenues, comme l'a montré Bonnic,¹ par hétérocyclisation d'amino-alcools α-éthyléniques en milieu acide. Par ailleurs, lors d'une précédente étude, nous avons montré que les benzazépines BZ pouvaient en présence d'alcoolates, au sein de solvants aprotiques polaires, se réarranger de façon régiospécifique et stéréosélective en benzazépines BT (Schéma 2).²

Si R₂ ≠ H, les deux couples de diastéréoisomères, R*R* (RR + SS, R₂ et CH₃-3 en *cis*) et R*S* (RS + SR, R₂ et CH₃-3 en *trans*) sont obtenus et séparés par chromatographie.

Enfin, en ce qui concerne les dérivés AL, ils sont obtenus à partir des mêmes amino-alcools α-éthyléniques. Ces derniers, traités par l'acide fluorosulfonique au sein du benzène, se comportent en agents électrophiles et se substituent sur le solvant.³ Ils peuvent être acétylés en 1 par chauffage dans l'anhydride acétique à reflux (Schéma 2).

La géométrie *E* de la double liaison C-3=C-4 de ces

composés AL est déterminée par ¹³C-RMN en prenant en considération l'effet γ-gauche. Les valeurs relevées pour les composés *E*, seuls obtenus, sont conformes à celles que l'on peut trouver dans la littérature,⁴ par exemple pour les méthyl-3 hexènes-3 *Z* et *E* (Schéma 3).

Les constantes physicochimiques et spectroscopiques ainsi que les modes opératoires concernant ces dérivés AL sont rapportés en partie expérimentale.

RESULTATS

Les dérivés aryl-1 butadiénique-1,3 obtenus figurent dans le Tableau 1.

Nous rapportons dans les tableaux à suivre les résultats obtenus en fonction du produit de départ (BZ, BT ou AL) et des conditions opératoires (base, solvant, température, durée). Les géométries des diènes obtenus sont indiquées dans l'ordre des liaisons C-5=C-4 suivie de C-3=C-2. Les rendements indiqués ainsi que les pourcentages relatifs ont été déterminés par ¹H-RMN sur les spectres des produits bruts ou par chromatographie en phase gazeuse (Tableau 2).

Avec ces conditions, les résultats sont peu reproductibles. En particulier, il se forme beaucoup de goudrons. Pour cette raison, nous avons rapidement abandonné NaNH₂ pour d'autres bases.

Avec le BuLi, nous constatons que les rendements sont excellents; en effet, la réaction est totale hormis pour trois produits (répérés par†) et pour BT4b qui ne réagit pas. Ces quatre benzazépines ont la particularité de porter un CH₃ sur le C-5 et nous verrons, que deux dérivés AL (AL4b et 5a)—également porteurs de CH₃-5—ne réagissent pas non plus.

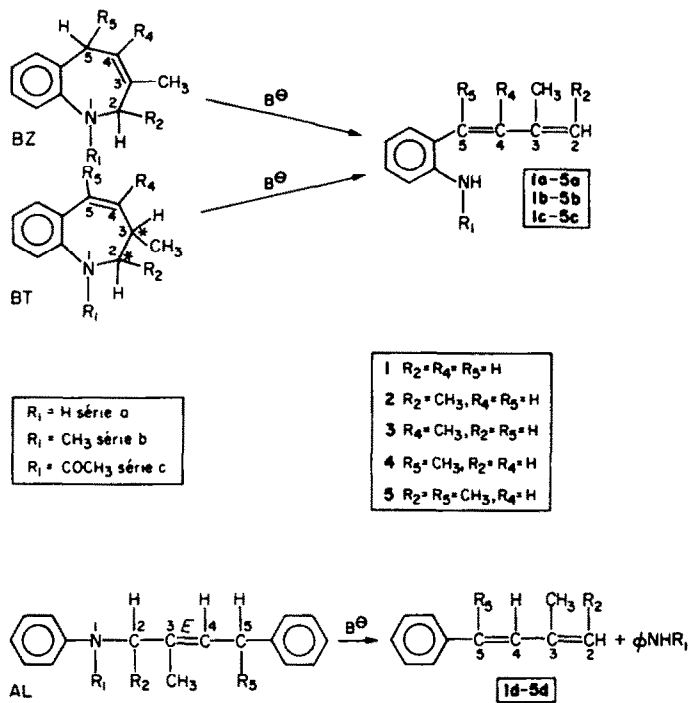
La présence de ce substituant en 5 pourrait être la cause commune à cette différence de réactivité, pour des raisons stériques ou à cause de son effet inductif donneur.

Signalons enfin que les composés BZ et BT de la série a (N—H) ne réagissent pas. Il se produit une lithiation à l'azote, qui d'ailleurs permet leur alcoylation de manière quantitative.

Avec t-BuOK les rendements sont également excellents et la réaction est stéréospécifique à basse température. L'obtention à 85° d'un mélange d'isomères est sans doute due à une isomérisation thermique. En effet, 2c ZZ chauffé à 85° dans les mêmes

† Tertiobutylate de potassium: t-BuOK, amidure de sodium: NaNH₂, butyllithium: BuLi.

‡ Remarque: La numérotation figurant sur le Schéma 1, bien que non conforme à la nomenclature est conservée pour tout le mémoire et également en partie expérimentale dans un souci d'homogénéité.



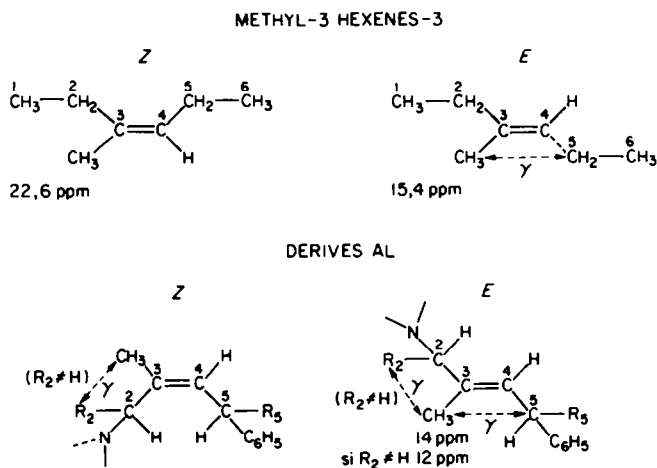


Schéma 3.

Tableau 2. NaNH₂ dans le DME

Produits de départ	Temp. (°)	Durée (min)	Diène	
			Rdt (%)	Géométrie
BZ 2a	0	5	20 à 40	2a ZZ†
BZ 5a	0	5	40 à 70	5a ZE

† Produit distillé.

conditions se transforme en une heure en **2c** *EE* à environ 60%.

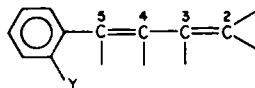
Avec les composés AL, nous nous sommes surtout attachés à obtenir la réaction. Ainsi nous utilisons des conditions plus dures (température plus élevée). Dans les conditions retenues, les rendements sont de l'ordre de 80%.

AL**4b** et AL**5a** (qui portent un CH₃ en C-5) ne réagissent pas, quelles que soient les conditions opératoires. Signalons enfin que **1d** se polymérise

spontanément en moins de 24 heures, **2d** en une semaine et **5d** beaucoup plus lentement (plus d'un mois).

STRUCTURE

La structure des dérivés arylbutadiéniques obtenus est mise en évidence par les méthodes physico-chimiques suivantes: spectrométrie de masse, spectrométries UV et IR, et surtout ¹H- et ¹³C-RMN. La ¹³C-RMN⁵ permet en particulier de mettre en évidence l'existence de 10 carbones hybridés sp² et d'un nombre variable de carbones hybridés sp³, qui sont tous des



CH₃. L'ensemble des résultats obtenus est rapporté en partie expérimentale.

Nous détaillons maintenant les méthodes utilisées

Tableau 3. BuLi dans le THF

Produits de départ	Temp. (°)	Durée (min)	Diène	
			Rdt (%)	Géométrie
BZ 1b	-15	5	100	1b Z
BZ 2b	-70	30	100	2b ZZ
BZ 2b	-30	12	100	2b ZZ
BZ 2b	-15	5	100	2b ZZ
BZ 3b	-20	20	60†	3b Z
BZ 3b	0	15	100	3b Z
BZ 4b	-12	5	70‡	4b Z
BZ 5b	-12	10	70‡	5b EZ
BT 4b	0	30	0	—
BT 2b R*R*	-30	12	40†	2b ZZ
BT 2b R*R*§	0	15	100	2b ZZ
BT 2b R*S*	-30	12	0	—
BT 2b R*S*§	0	15	100	2b ZZ
BT 5b R*R*	0	30	70‡	5b EZ

† Réaction non achevée.

‡ Présence de produits non identifiés.

§ Solvant: éther éthylique.

Tableau 4. *t*-BuOK dans le DME

Produits de départ	Temp. (°)	Durée (min)	Diène	
			Rdt (%)	Géométrie %
BZ2c	0	15	60	2c ZZ
BZ2c	0	60	100	2c ZZ
BZ2c	85	15	100	2c ZZ 60% 2c EE 40% †
BZ2c	85	60	90	2c EE 85% 2c EZ 15% †
BZ5c	0	5	85	5c ZZ
BZ5c	20	5	100	5c ZZ
BZ5c	60	15	100	5c ZZ
BT5c R*R*	0	5	45	5c ZZ
BT5c R*R*	20	5	80	5c ZZ
BT5c R*R*	60	15	100	5c ZZ

† Mélange non séparé.

pour déterminer la géométrie des doubles liaisons C-5=C-4 et C-3=C-2 pour les divers types de diènes.

Liaisons C-5=C-4

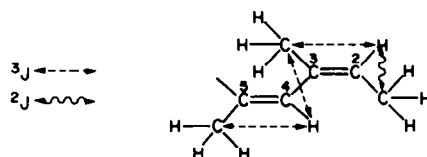
Diènes de type 1 et 2 ($R_4 = R_5 = H$). La mesure des constantes de couplages $J_{H-4, H-5}$ en 1H -RMN⁶ permet de différencier les géométries *Z* ($J \approx 12$ Hz) des géométries *E* ($J \approx 16$ Hz). En infra-rouge,⁷ la présence d'une bande de forte intensité vers 960 cm^{-1} est toujours relevée pour les composés *E* alors que pour les produits *Z* apparaît parfois une bande de faible intensité vers 680 cm^{-1} . 1d a déjà été décrit par Hasegawa.⁸

Diène de type 3 ($R_4 = CH_3, R_5 = H$). La géométrie *Z* est prouvée par effet Overhauser. Si l'on irradie en 1H -RMN le signal du CH_3 -4, on constate une augmentation de 12% de l'intensité du signal du H-5 (de 3b).

Diènes de type 4 et 5 ($R_4 = H, R_5 = CH_3$). Pour ces composés, nous considérons les valeurs du déplacement chimique des CH_3 -5 en ^{13}C -RMN. Le signal de ces CH_3 -5 apparaît sous forme de doublet (1J) de doublet (3J) et la valeur du 3J (≈ 8 Hz) en permet l'attribution (cf. Schéma 4).

Pour les composés *Z*, le CH_3 apparaît vers 26 ppm alors que pour les *E*, il apparaît vers 17,19 ppm. Dans le Tableau 6 avec l'aide de quelques exemples de la littérature, nous proposons une explication pour ces valeurs. Elle tient essentiellement compte de l'existence ou non d'effets de type interactions gauches⁹ (en position γ ou plus éloignée).

Ces résultats ont été confirmés sur 5c par effet Overhauser (augmentation de 20% de l'intensité du signal de H-4 lors de l'irradiation de celui de CH_3 -5).



Le signal du CH_3 -3 apparaît sur la forme $qx d \times d$.
Le signal du CH_3 -5 apparaît sur la forme $qx d$.
Le signal du CH_3 -2 apparaît sur la forme $qx d$.
Mais $|^2J| \ll |^3J|$.

Schéma 4.

Liaisons C-3=C-2

Diènes de type 1, 3, 4 ($R_2 = H$). En infra-rouge, une bande de forte intensité à 890 cm^{-1} est observée. Elle correspond au reste isopropényle $-C(CH_3)=CH_2$.

Diènes de type 2 et 5 ($R_2 = CH_3$). Nous utilisons ici également les valeurs des déplacements chimiques des divers CH_3 en ^{13}C -RMN. Le Schéma 4 montre comment ils sont attribués sans ambiguïté.

Dans le Tableau 7 figurent les diènes synthétisés classés en trois types: A, B, et C, les diènes de type B étant considérés comme ceux de référence. Nous avons également représenté quelques produits de la littérature.

Si la géométrie est *E*, les deux CH_3 apparaissent à champ fort (12 à 17 ppm) alors que si elle est *Z*, le CH_3 -3 se trouve très déblindé (20 à 24 ppm) tandis que le CH_3 -2 reste blindé (12 à 15 ppm). Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature.

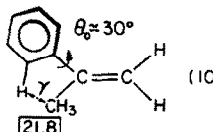
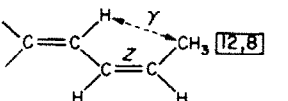
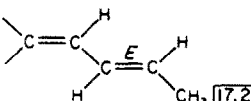
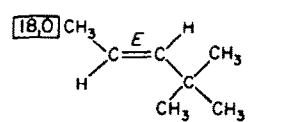
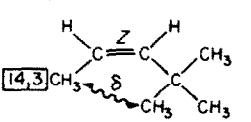
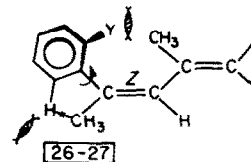
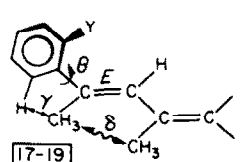
En commentaire plus détaillé à ce tableau, nous signalerons que pour les diènes de type A la présence de

Tableau 5. Comportement des dérivés AL dans le DME avec diverses bases

Produits de départ	Base	Temp. (°)	Durée (h)	Diène
AL1b	<i>t</i> -BuOK	85	2	1d <i>E</i>
AL2a	NaNH ₂	20	1	2d†
AL2c	<i>t</i> -BuOK	85	1	2d <i>EE</i> (65%), <i>EZ</i> (35%)
AL5c	<i>t</i> -BuOK	85	1	5d <i>EE</i> (50%), <i>EZ</i> (50%)

† Géométrie non déterminée.

Tableau 6. Déplacements chimiques en ^{13}C -RMN des CH_3 -5 (ppm)

LITTÉRATURE	
 <p>(10)</p>	
Déplacement chimique de référence: $\delta_0 \approx 22$ ppm	
 <p>(8)</p>	 <p>(17,2)</p>
Correction due à l'effet γ gauche: $i_\gamma \approx -4$ ppm	
 <p>(4)</p>	 <p>(14,3)</p>
Correction due à l'effet δ d'encombrement: $i_\delta \approx -4$ ppm	
DERIVES BUTADIENIQUES PREPARES	
 <p>(26-27)</p>	 <p>(17-19)</p>
$\delta = \delta_0 - i_\gamma$	$\delta = \delta_0 + i_\delta$
$= 22 - (-4) = 26$ ppm	$= 22 + (-4) = 18$ ppm
5a ZE: 26,7 ppm 4b Z: 27,4 ppm 5c ZZ: 27,3 ppm	5d EE: 17,5 ppm 5d EZ: 17,1 ppm 5b EZ: 19,2 ppm
$Y = \text{H}, \theta = \theta_0, i_\gamma$ maximum $Y \neq \text{H}, \theta > \theta_0, i_\gamma$ plus faible	

H en C-5 amène un effet γ entre le CH_3 -5 et le CH_3 -3, ce qui explique le blindage relatif de ce dernier.

Pour les composés de type B, ce phénomène ne joue pas et le CH_3 -3 apparaît à champ plus faible que précédemment.

Enfin, en ce qui concerne les diènes de type C, la présence du CH_3 -3 et du CH_3 -5, qui se gênent, induit une rotation autour de l'axe C-3 C-4. Celle-ci provoque en particulier une diminution de l'effet γ gauche entre le CH_3 -2 et le CH_4 pour **5b** EZ et **5d** EZ. Par ailleurs, le CH_3 -3, du fait de la présence du CH_3 -5, ne subit plus d'effet γ gauche comme dans le cas des composés A et apparaît à champ relativement faible par rapport à ceux-ci.

L'application de l'effet Overhauser confirme ces attributions. Si l'on irradie le signal du CH_3 -3 celui de H-2 augmente de 20% pour **5c** ZZ et de 10% pour **2b** ZZ.

DISCUSSION

Nous proposons pour la réaction d'ouverture des benzazépines BZ et la transformation de leurs analogues linéaires AL en dérivés aryl butadiéniques, sous l'action de bases fortes, un mécanisme d'élimination 1,4 (Schéma 5).

Ainsi, se trouve réalisée, pour la première fois à notre connaissance, une réaction d'élimination 1,4, en milieu basique fort, par coupure carbone-azote. Des réactions analogues ont été essentiellement décrites pour des ruptures carbone-oxygène et carbone-soufre (à partir d'éthers et de thio-éthers aliphatiques ou aromatiques).¹²

En ce qui concerne les benzazépines BT, il s'agit d'une élimination 1,2 (Schéma 6).

Nous signalerons que, si aucune élimination 1,4 d'amines (faisant ou non partie d'un hétérocycle) n'a jamais été décrite, quelques éliminations 1,2 d'amines, en milieu basique fort, l'ont été,^{13,14} mais elles sont très difficiles. La seule réaction que nous pouvons rapprocher directement de notre étude est celle qui concerne la rupture carbone-azote d'acyl-4 dihydro-2,3 4H-benzothiazines-1,4.¹⁵

A propos de nos résultats, il faut signaler la stéréosélectivité de ces réactions qui fournissent le plus souvent les diènes les moins stables thermodynamiquement.

En ce qui concerne la nature anionique (type E₁cB) ou concertée (type E₂) du mécanisme, nous n'avons pas d'élément décisif à proposer et nous ne pouvons conclure sur ce problème toujours difficile à résoudre.^{16,17} Mais, dans une étude précédente,² nous

Tableau 7. Déplacements chimiques en ^{13}C -RMN des CH_3 -2 et CH_3 -3 (ppm)

LITTÉRATURE	
Methyl-3 pentadiènes - 1,3 (4)	
Phenyl-1 pentadiènes - 1,3 (8)	
C-3 = C-2: <i>E</i>	C-3 = C-2: <i>Z</i>
Y = NH_2 , NHCH_3 , NHCOCH_3 , H	

avons montré (par des expériences d'incorporation de deutérium) que le réarrangement des dihydro-2,5 1H -benzazépines, BZ, en dihydro-2,3 1H -benzazépines, BT, mettait en jeu un carbanion allylique mésomère. Au cours de cette étude, nous avons pu mettre en évidence la grande labilité de H-5 des BZ et de H-3 des BT vis-à-vis des alcoolates.

Or, nous utilisons des bases beaucoup plus fortes

pour les réactions d'éliminations que pour les réarrangements, ce qui nous fait plutôt pencher pour un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire anionique.

CONCLUSION

Ce travail décrit des coupures carbone-azote réalisées sur des substrats hétérocycliques ou non ne

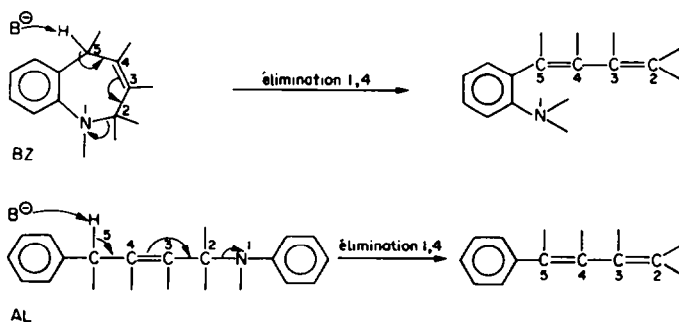
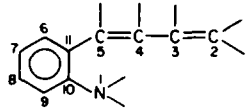


Tableau 8. Déplacements chimiques en ^{13}C -RMN des carbones des diènes (ppm)


Diènes	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	CH ₃ 1	CH ₃ 2	CH ₃ 3	CH ₃ 4	CH ₃ 5
1b Z	118,6	142,5	135,2	126,0	129,6	116,3	128,6	109,2	146,6	123,8	30,6		21,3		
4b Z	118,2	145,1	125,6	137,1	129,2	116,7	128,6	109,6	146,5	132,2	30,8		18,8		27,4
3b Z	114,5	141,9†	145,3†	122,3	129,4	116,6	128,0	109,3	146,6	124,6	30,6		22,0	24,7	
2b ZZ	125,5	133,4	130,5	125,8	129,3	116,4	128,5	109,4	146,4	124,2	30,6	14,1	22,5		
5b EZ	122,5	133,5†	129,6	135,5†	128,4	116,8	128,0	109,9	145,8	131,4†	30,9	15,0	23,8		19,2
2a ZZ†												14,2	22,5		
5a ZE	126,7	134,7†	133,1	131,4†	128,9	127,8	118,2	114,9	143,0	129,1†		13,9§	13,7§		26,7

† Présence d'impuretés.

‡ Quaternaires, peuvent être inversés.

§ Attributions incertaines car les signaux sont voisins.

comportant sur l'azote que des substituants H, CH₃ ou COCH₃. Notons dans ce dernier cas, que la réactivité particulière de ces dérivés acétylés va bien dans le sens de la diminution de la basicité du nucléofuge.

En effet, en général, les ruptures carbone-azote se font par l'intermédiaire d'ammoniums quaternaires,¹⁸ de N-oxyde¹⁹ ou par fixation de groupements électro-attracteurs sur l'azote.²⁰

En outre, il nous faut insister sur l'intérêt synthétique des éliminations décrites, qui permettent d'obtenir de façon quantitative et stéréosélective des dérivés aryl butadiéniques diversement substitués. Et en particulier, la réactivité des *N*-phényl phényl-4 amino-1 butène-2, AL, que l'on peut envisager de fonctionnaliser sur le phényl-4, pourrait donner accès à des aryl butadiènes à reste aryle substitué.

Signalons également l'apport déterminant de la ^{13}C -RMN pour l'établissement de la structure et de la géométrie des dérivés butadiéniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

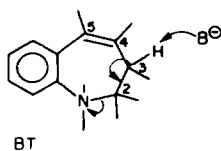
Appareillage

Spectrométrie ultra-violette. Beckmann D; solvant: CH₃OH; les longueurs d'onde λ sont indiquées suivies entre parenthèses de log ϵ_m .

Spectrométrie infra-rouge. Perkin-Elmer 377; solvant: CCl₄; cuve: KBr.

^1H -RMN. Deux appareils à onde continue sont utilisés: Jeol MH100 (100 MHz, noté RMN₁₀₀), Varian EM 360L (60 MHz, noté RMN); solvant: CCl₄ sauf précision; $\delta \pm 0,05$ ppm; $J \pm 0,05$ Hz; référence: TMS; effet Overhauser: le dégazage des échantillons est effectué par un lent passage d'azote de qualité U pendant environ 20 mn dans le tube (ce dernier est placé dans une cuve à ultra-sons ce qui améliore le dégazage et régularise le débit d'azote).

† Appareillage du Centre de Mesures Physiques de l'Université de Rennes (Professeur R. Carrière).



élimination 1,2

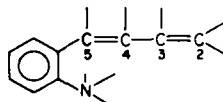


Schéma 6.

^{13}C -RMN.† Brücker 20,1 MHz à transformée de Fourier; solvant: CDCl₃; référence: TMS; $\delta \pm 0,05$ ppm; pour plus de précision, cf. référence 2.

Spectrométrie de Masse.† Varian MAT 311; appareil à géométrie inverse qui permet la détection des ions métastables par le procédé MIKE. Les rapports *m/e* des principaux pics sont indiqués, suivis, entre parenthèses, des pourcentages par rapport au pic de base.

Chromatographie. Chromatographie phase gazeuse: Fractovap Carlo-Erba; colonne SE30 (10%) sur chromosorb W (60-80 mesh); longueur: 2,5 m; diamètre: 2 mm. Chromatographie sur colonnes: gel de silice 60 Merck (70 à 230 mesh); solvant: benzène ou éther de pétrole Phillips (40° à 60°, qualité USP).

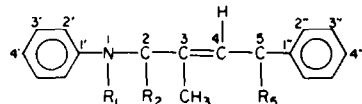
N-Phényl phényl-4 amino-1 butènes-2: AL

Modes opératoires

Synthèse des dérivés non acétylés. Dans un ballon de 250 ml à trois tubulures, on refroidit à 0° par de la glace 3 g d'aminol-alcool dans 20 ml de benzène anhydre. On ajoute alors 3 ml de FSO₃H. Le mélange est laissé 5 mn sous agitation vive, puis hydrolysé par de la glace, et alcalinisé par de la soude $\approx \text{N}$ et enfin extrait plusieurs fois à l'éther. Les produits AL sont alors distillés et le rendement après distillation est de l'ordre de 70%.

Acétylation. 2 g de AL dans 10 ml de (CH₃CO)₂O sont portés à léger reflux pendant une heure puis hydrolysés, neutralisés par de la soude $\approx \text{N}$ et extraits à l'éther. Enfin, après évaporation de l'éther sous pression réduite, AL5c est distillé alors que AL2c est utilisé à l'état brut.

Données Physico-Chimiques et Spectroscopiques



AL2a: R₁ = R₃ = H, R₂ = CH₃. Eb/0,2 mm = 144°; n_D²¹ = 1,5830. ^1H -RMN: Ar (m: 6,80 à 7,05); H₍₁₎ (s: 3,20); H₍₂₎ (q: 3,75); CH₃₍₂₎ (d: 1,15); CH₃₍₃₎ (s: 1,50); H₍₄₎ (t: 5,55); 2H₍₅₎ (d:

3,30). ^{13}C -RMN: $\text{CH}_{3(2)}$ (21,3); $\text{CH}_{3(3)}$ (11,9); C_2 (56,0); C_3 (138,3); C_4 (123,8); C_5 (33,9); C_1 (147,7); C_2 (113,6); C_3 (129,1); C_4 (117,1); C_1 (141,2); C_2 (128,4); C_3 (128,4); C_4 (125,8). Masse: 251 (15), 236 (13), 160 (13), 158 (16), 143 (15), 120 (17), 117 (16), 93 (100), 91 (10), 78 (8), 65 (30), 39 (10).

AL5a: $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$. Mélange de pseudo-diastéréoisomères ($\text{C}^{2,2}$, $\text{C}^{2,5}$). Eb/0,1 mm = 137° . ^1H -RMN: Ar (m: 6,70 à 7,05); $\text{H}_{(1)}$ (s: 3,40); $\text{H}_{(2)}$ (q: 3,60); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,20); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,50); $\text{H}_{(4)}$ (m: 5,40); $\text{H}_{(5)}$ (q: 3,50); $\text{CH}_{3(5)}$ (d: 1,10). ^{13}C -RMN: $\text{CH}_{3(2)}$ (22,8 et 22,3); $\text{CH}_{3(3)}$ (12,2 et 12,0); $\text{CH}_{3(5)}$ (22,5); C_2 (56,3 et 56,1); C_3 (136,3); C_4 (130,7 et 130,9); C_5 (37,6 et 37,5); C_1 (147,8); C_2 (113,7 et 113,6); C_3 (129); C_4 (117,1); C_1 (146,9 et 146,6); C_2 (127); C_3 (128,4); C_4 (125,8). Proportion 50/50 pour les signaux dédoublés. Masse: 265 (33), 250 (27), 173 (13), 172 (18), 160 (22), 157 (29), 131 (49), 120 (51), 105 (13), 93 (100), 91 (22), 77 (22), 66 (24), 57 (22), 39 (9).

AL1b: $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$. Eb/2 mm = 170° ; $n_D^{25} = 1,5880$. ^1H -RMN: Ar (m: 7,00 à 7,30); $\text{CH}_{3(1)}$ (s: 2,80); $2\text{H}_{(2)}$ (s: 3,75); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,60); $\text{H}_{(4)}$ (t: 5,50); $2\text{H}_{(5)}$ (d: 3,30). ^{13}C -RMN: $\text{CH}_{3(1)}$ (37,9); $\text{CH}_{3(3)}$ (14,3); C_2 (60,3); C_3 (132,8); C_4 (124,1); C_5 (33,8); C_1 (150,1); C_2 (112,4); C_3 (129); C_4 (116,3); C_1 (141,2); C_2 (128,6); C_3 (128,4); C_4 (125,8). Masse: 251 (19), 160 (9), 149 (9), 129 (6), 121 (8), 120 (66), 107 (100), 106 (21), 91 (13), 77 (15), 65 (4), 51 (4).

AL4b: $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$, $\text{R}_4 = \text{H}$. Eb/1,5 mm = 167° ; $n_D^{28} = 1,5680$. ^1H -RMN: Ar (m: 6,90 à 7,10); $\text{CH}_{3(1)}$ (s: 2,90); $2\text{H}_{(2)}$ (s: 2,70); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,60); $\text{H}_{(4)}$ (d: 5,50); $\text{H}_{(5)}$ (m: 3,60); $\text{CH}_{3(5)}$ (d: 1,25). ^{13}C -RMN: $\text{CH}_{3(1)}$ (37,6); $\text{CH}_{3(3)}$ (14,4); $\text{CH}_{3(5)}$ (22,4); C_2 (60,3); C_3 (130,8); C_4 (131,1); C_5 (37,6); C_1 (150,2); C_2 (112,5); C_3 (129); C_4 (116,3); C_1 (146,8); C_2 (126,9); C_3 (128,4); C_4 (125,8). Masse: 265 (27), 160 (10), 120 (63), 117 (21), 107 (100), 91 (11), 77 (11).

AL2c: $\text{R}_1 = \text{COCH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{H}$. Eb/0,5 mm = 159° ; $n_D^{23} = 1,5428$. ^1H -RMN: (CDCl_3) Ar (m: 6,70 à 7,40); $\text{CH}_3\text{CO}_{(1)}$ (s: 1,75); H_2 (q: 5,50); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,10); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,70); $\text{H}_{(4)}$ (m: 5,10); $\text{H}_{(5)}$ (m: 3,50); $\text{CH}_{3(5)}$ (d: 1,15).

AL5c: $\text{R}_1 = \text{COCH}_3$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$. ^1H -RMN: (CDCl_3) Ar (m: 6,70 à 7,30); $\text{CH}_3\text{CO}_{(1)}$ (s: 1,75); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,55); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,10); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,75); $\text{H}_{(4)}$ (t: 5,20); $2\text{H}_{(5)}$ (d: 3,20).

Dérivés Aryl-1 Butadiéniques-1,3

Modes Opératoires

A partir des benzazépines BZ et BT

Base t-BuOK. A 1 g de produit de départ, BZ ou BT, dissous dans 10 ml de DME, on ajoute un large excès de t-BuOK. Lors de l'addition une coloration brun-orangé apparaît. Après hydrolyse et extraction à l'éther, les produits précipitent lors de

l'évaporation sous pression réduite des solvants. Ce sont des solides qui sont recristallisés dans l'éther de pétrole.

Base NaNH_2 . Avec cette base, nous utilisons comme solvant le DME à 0° . La concentration en benzazépines est de 1 g de BZ pour 5 ml de solvant. NaNH_2 , en large excès, est additionné et il se développe instantanément une coloration brun-foncé très intense. La réaction est stoppée par addition de glace et on procède à une extraction par de l'éther, puis à l'évaporation des solvants sous pression réduite. Les diènes sont alors isolés par chromatographie sur colonne (benzène) des produits lourds qui ne sont pas élués (et d'éventuels dérivés BT formés qui ont un R_f inférieur).

Base BuLi. Dans un flacon de 10 ml muni d'un septum 400 mg (≈ 2 mmoles) de produit sont placés dans 4 ml de solvant fraîchement distillé sur LiAlH_4 . L'ensemble est agité magnétiquement et maintenu sous léger courant d'azote. Les températures voisines de -15° sont obtenues à l'aide d'un mélange glace-sel et les températures inférieures par addition de neige carbonique à de l'acétone. On procède alors à l'introduction d'environ 2,5 ml (≈ 4 mmol) de la solution de BuLi dans l'hexane à l'aide d'une seringue. Un dégagement gazeux se produit et une coloration brun-orangé apparaît. Avec BZ4b, BZ5b et BT5b il se forme souvent un précipité jaune. Après hydrolyse, on procède à une extraction par de l'éther. Les solvants sont ensuite évaporés sous pression réduite.

Les impuretés présentes avec 4b Z et 5b EZ n'ont pu être éliminées.

A partir des N-phényl phényl-4 amino-1 butène-2 AL

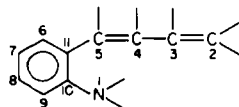
Les produits AL1b, AL2c et AL5c sont maintenus à reflux du DME. Leur concentration est de 1 g pour 10 ml et le t-BuOK est toujours employé en excès. La réaction est stoppée par addition d'eau et on procède à une extraction par de l'éther. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on purifie les différents produits par chromatographie sur colonne (éther de pétrole). En effet, seuls les diènes migrent dans ce solvant (R_f élevé). Pour 2d et 5d nous éliminons l'acétanilide formé avant de faire le dépôt sur la colonne. Il est en effet insoluble dans l'éther de pétrole. L'obtention d'une quantité suffisante d'isomères EE et EZ pour l'étude spectroscopique est difficile et nécessite plusieurs passages sur la colonne car ces derniers ont des R_f très proches.

Pour 1d, la N-méthyl aniline formée est éliminée lors du passage sur la colonne.

Données physico-chimiques et spectroscopiques

Les résultats de ^{13}C -RMN sont regroupés dans les Tableaux 8 et 9.

Tableau 9. Déplacements chimiques en ^{13}C -RMN des carbones des diènes (ppm)



Diènes	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	CO 1	CH ₃ 1	CH ₃ 2	CH ₃ 3	CH ₃ 5
1d E§	117,5	142,0	129,2	131,8											17,9
2d EE	128,1	134,9	134,1	125,5	126,4	128,7	127,0	128,7	126,4	138,3			14,1		12,0
2d EZ	126,0	133,0	134,1	126,6	126,4	128,7	127,0	128,7	126,4	138,3			13,3		20,5
5d EE	124,8	134,2	132,0	134,2	126,6	128,3	126,7	128,3	126,0	144,8			13,7	16,7	17,5
5d EZ	122,4	136,0	127,2	134,2	125,9	128,4	127,0	128,4	125,9	143,6			15,0	23,7	17,1
2c ZZ	125,3†	135,3†	121,9†	126,7†	131,7	127,9	129,3	124,0	133,0†		168,6	24,3	14,2		22,2
2c EE }	mélange										169,2		13,3		20,3
2c EE }													14,1		12,2
5c ZZ	125,9†	133,7†	120,6†	134,6†	128,0	127,8	128,2	123,8	133,0†	137,7†	168,2	24,7	14,1	22,1	27,3

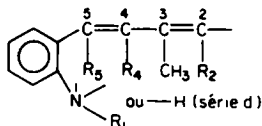
† d × m, peuvent être inversés.

‡ Quaternaires, peuvent être inversés.

§ Valeurs de la littérature.⁸

|| Attributions incertaines car les signaux sont voisins.

Les multiplicités indiquées pour la ^1H -RMN ne tiennent pas compte des nombreux couplages allyliques. Les systèmes AB sont décrits par les milieux des parties A et B et par J_{AB} .



2a ZZ: $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$. ^1H -RMN₁₀₀: Ar (m: 6,40 à 7,00); $2\text{H}_{(1)}$ (s: 4,60); $\text{CH}_{3(2)}$ (m: 1,50); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,35); $\text{CH}_{3(3)}$ (m: 1,60); $\text{H}_{(4)}$ et $\text{H}_{(5)}$ vers 6,15. Masse: 173 (77), 158 (100), 144 (66), 143 (90), 130 (14), 128 (14), 118 (23), 117 (17), 115 (16), 93 (27), 77 (15), 51 (9), 43 (10), 39 (12). 171^{++} (5). MIKE: 173 → 158; 158 → 143; 143 → 116.

5a ZE: $R_1 = R_4 = \text{H}$, $R_2 = R_5 = \text{CH}_3$. Eb 2,5 mm = 115° ; $n_D^{25} = 1,5795$. UV: λ_{max} : 290 (3,43), 232 (4,44), 214 (4,30); λ_{min} : 380 (0), 280 (3,41), 216 (4,29). ^1H -RMN₁₀₀: Ar (m: 6,40 à 7,00); $2\text{H}_{(1)}$ (s: 3,50); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,50); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,40); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,30); $\text{H}_{(4)}$ (s: 6,10); $\text{CH}_{3(5)}$ (s: 1,90). Masse: 187 (48), 172 (100), 158 (34), 157 (66), 144 (11), 143 (16), 132 (12,5), 130 (18), 118 (12), 117 (14), 114 (9), 91 (14), 77 (11). MIKE: 187 → 172, 158, 144, 132; 172 → 157, 143, 131, 118; 158 → 143, 132, 118; 157 → 130, 116.

1b Z: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$. IR: $\text{C}=\text{C}$: 678, 892. UV: λ_{max} : 320 (3,51), 267 e (3,73), 236 (4,30), 210 (4,22); λ_{min} : 400 (0), 300 (3,43), 220 (4,18). ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 6,30 à 7,40); $\text{H}_{(1)}$ (s: 3,50); $\text{CH}_{3(1)}$ (s: 2,80); $2\text{H}_{(2)}$ (s: 4,90); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,60); $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,10) et $\text{H}_{(5)}$ (d: 6,30) système AB. $J_{AB} = 12$ Hz. Masse: 173 (100), 172 (60), 158 (81), 157 (47), 143 (47), 132 (10), 130 (23), 128 (17), 118 (28), 117 (24), 115 (14), 91 (11), 77 (11). 171^{++} (13), 158^{++} (6).

2b ZZ: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_4 = R_5 = \text{H}$. IR: $\text{C}=\text{C}$: 680. Eb/0,4 mm = 92° . UV: λ_{max} : 328 (3,61), 264 e (3,96), 238 (4,21), 212 (4,17); λ_{min} : 400 (0), 300 (3,51), 222 (4,15). ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 6,30 à 7,40); $\text{H}_{(1)}$ (s: 3,50); $\text{CH}_{3(1)}$ (s: 2,80); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,30); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,50); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,55); $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,20) et $\text{H}_{(5)}$ (d: 6,35) système AB. $J_{AB} = 12$ Hz. Effet Overhauser (RMN_{60}): 10%.

3b Z: $R_1 = R_4 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_5 = \text{H}$. IR: $\text{C}=\text{C}$: 892. UV: λ_{max} : 316 (3,59), 268 e (3,83), 236 (4,22), 212 (4,27); λ_{min} : 400 (0), 294 (3,45), 224 (4,17). ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 6,30 à 7,40); $\text{H}_{(1)}$ (s: 3,50); $\text{CH}_{3(1)}$ (s: 2,80); $2\text{H}_{(2)}$ (s: 4,90); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,65); $\text{CH}_{3(4)}$ (s: 2,00); $\text{H}_{(5)}$ (s: 6,15). Effet Overhauser (RMN_{60}): 12%. Masse: 187 (85), 186 (51), 172 (100), 171 (43), 157 (65), 146 (12), 144 (14), 142 (14), 141 (12), 130 (14), 128 (10), 118 (19), 77 (7), 189^{++} (6), 143^{++} (2).

4b Z: $R_1 = R_5 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_4 = \text{H}$. ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 6,40 à 7,40); $\text{H}_{(1)}$ (s: 3,60); $\text{CH}_{3(1)}$ (s: 2,80); $2\text{H}_{(2)}$ (m: 5,20); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,45); $\text{H}_{(4)}$ (s: 5,90); $\text{CH}_{3(5)}$ (s: 1,75).

5b EZ: $R_1 = R_2 = R_5 = \text{CH}_3$, $R_4 = \text{H}$. ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 6,40 à 7,40); $\text{H}_{(1)}$ (s: 4,00); $\text{CH}_{3(1)}$ (s: 2,80); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,55); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,30); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,80); $\text{H}_{(4)}$ (s: 5,80); $\text{CH}_{3(5)}$ (s: 1,85).

2c: $R_1 = \text{COCH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_4 = R_5 = \text{H}$. ZZ. UV: λ_{max} : 282 e (3,79), 268 e (3,85), 246 e (3,95), 234 (4,01), 214 (4,07); λ_{min} : 226 (4,02). ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 6,70 à 7,40 et 7,50 à 8,20); $\text{H}_{(1)}$ (s: 8,00); $\text{COCH}_{3(1)}$ (s: 2,05); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,35); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,55); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,50); $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,30) et $\text{H}_{(5)}$ (d: 6,50) système AB. $J_{AB} = 12$ Hz. ($\text{DMSO}-d_6$) $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,50) et $\text{H}_{(5)}$ (d: 6,15). (C_6D_6) $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,40) et $\text{H}_{(5)}$ (d: 6,15). EE $85^\circ + \text{EZ } 15^\circ$. UV: λ_{max} : 286 (4,44), 238 (4,09), 220 (4,12), 210 (4,14); λ_{min} : 253 (4,02). IR: $\text{C}=\text{C}$: 962. ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 6,80 à 7,80); $\text{H}_{(1)}$ (s: vers 8,00); $\text{COCH}_{3(1)}$ (s: 2,10); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,75); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,65); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,80); $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,30) et $\text{H}_{(5)}$ (d: 6,70). Système AB. $J_{AB} = 16$ Hz. Masse: 215 (68), 200 (43), 172 (86), 158 (100), 157 (40), 156 (40), 144 (35), 143 (38), 130 (19), 118 (38), 91 (11), 77 (8), 43 (46). MIKE: 215 → 200, 186, 172, 156, 144, 130; 200 → 158; 172 → 157; 158 → 143.

5c ZZ: $R_1 = \text{COCH}_3$, $R_2 = R_5 = \text{CH}_3$, $R_4 = \text{H}$. ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 6,90 à 7,50) et (8,10 à 8,40); $\text{H}_{(1)}$ (s: 7 à 7,50); $\text{COCH}_{3(1)}$ (s: 2,10); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,65); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,30); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,25); $\text{H}_{(4)}$ (s: 6,50); $\text{CH}_{3(5)}$ (s: 2,10). Masse: 229 (32), 214 (38), 186 (100), 172 (42), 171 (36), 170 (47), 158 (23), 157 (25), 132 (28), 131 (19), 130 (26), 117 (15), 91 (9), 77 (9), 43 (32). MIKE: 229

→ 214, 200, 186, 170; 214 → 196, 172; 186 → 171, 157, 145, 132, 118. Effet Overhauser (RMN Brücker 20,1 MHz): 20% pour $\text{H}_{(2)}$ et $\text{H}_{(4)}$.

1d E: $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$. UV: λ_{max} : 315 (3,73), 296 e (4,08), 280 (4,28), 272 (4,27), 232 (3,77), 223 (3,94), 218 (3,96), 212 (3,96); λ_{min} : 312 (3,72), 276 (4,27), 238 (3,25), 230 (3,55), 220 (3,90), 215 (3,94). IR: $\text{C}=\text{C}$: 962, 885. ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 7,10 à 7,50); $2\text{H}_{(2)}$ (s: 5,05); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,90); $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,45) et $\text{H}_{(5)}$ (d: 6,85). Système AB. $J_{AB} = 16,5$ Hz.

2d: $R_2 = \text{CH}_3$, $R_4 = R_5 = \text{H}$. EZ. UV: λ_{max} : 307 (4,04), 300 e (4,23), 284 (4,44), 275 (4,43), 232 (3,84), 224 (4,03), 218 (4,06), 212 (4,08); λ_{min} : 320 (0), 280 (4,43), 238 (3,41), 230 (3,83), 222 (4,02), 216 (4,05). IR: $\text{C}=\text{C}$: 958. ^1H -RMN (CCl_4): Ar (m: 7,00 à 7,50); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,75); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,60); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,80); $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,30) et $\text{H}_{(5)}$ (d: 6,75) système AB. $J_{AB} = 16$ Hz. EE. IR: $\text{C}=\text{C}$: 958. ^1H -RMN (CCl_4): Ar (m: 6,90 à 7,50); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,80); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,50); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,90); $\text{H}_{(4)}$ (d: 6,45); et $\text{H}_{(5)}$ (d: 7,10) système AB. $J_{AB} = 16$ Hz. Masse: 158 (44), 143 (100), 128 (57), 115 (16), 91 (7), 77 (6).

5d: $R_2 = R_5 = \text{CH}_3$, $R_4 = \text{H}$. EZ. UV: λ_{max} : 252 (4,04), 210 (4,07); λ_{min} : 320 (0), 228 (3,89). ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 7,10 à 7,70); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,55); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,40); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,85); $\text{H}_{(4)}$ (s: 6,20); $\text{CH}_{3(5)}$ (s: 2,00). EE. UV: λ_{max} : 268 (4,04), 212 (3,90); λ_{min} : 320 (0), 232 (3,77). ^1H -RMN (CDCl_3): Ar (m: 7,00 à 7,50); $\text{CH}_{3(2)}$ (d: 1,75); $\text{H}_{(2)}$ (q: 5,45); $\text{CH}_{3(3)}$ (s: 1,80); $\text{H}_{(4)}$ (s: 6,15); $\text{CH}_{3(5)}$ (s: 2,15). Masse: 172 (27), 157 (100), 142 (66), 129 (16), 128 (17), 115 (16), 91 (8), 77 (8), 44 (11).

Nomenclature

AL **2a:** N-Phényl méthyl-3 phényl-5 amino-2 pentène-3 E

AL **5a:** N-Phényl méthyl-3 phényl-5 amino-2 hexène-3 E

AL **1b:** N-Méthyl, N-phényl méthyl-2 phényl-4 amino-1 butène-2 E

AL **4b:** N-Méthyl, N-phényl méthyl-2 phényl-4 amino-1 pentène-2 E

AL **2c:** N-Acétyle, N-phényl méthyl-3 phényl-5 amino-2 pentène-3 E

AL **5c:** N-Acétyle, N-phényl méthyl-3 phényl-5 amino-2 hexène-3 E

2a: (Amino-2 phényl)-1 méthyl-3 pentadiène-1,3

5a: (Amino-2 phényl)-2 méthyl-4 hexadiène-2,4

1b: (N-Méthyl amino-2 phényl)-1 méthyl-3 butadiène-1,3

2b: (N-Méthyl amino-2 phényl)-1 méthyl-3 pentadiène-1,3

3b: (N-Méthyl amino-2 phényl)-1 diméthyl-3,4 butadiène-1,3

4b: (N-Méthyl amino-2 phényl)-2 méthyl-4 pentadiène-2,4

5b: (N-Méthyl amino-2 phényl)-2 méthyl-4 hexadiène-2,4

2c: (N-Acétyle amino-2 phényl)-1 méthyl-3 pentadiène-1,3

5c: (N-Acétyle amino-2 phényl)-2 méthyl-4 hexadiène-2,4

1d: Phényl-1 méthyl-3 butadiène-1,3

2d: Phényl-1 méthyl-3 pentadiène-1,3

5d: Phényl-2 méthyl-4 hexadiène-2,4

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Tiollais, A. Lattes, H. Bouget, J. Huet et J. Bonnic, C. R. Acad. Sci., Série C **267**, 1350 (1968); ²J. Bonnic, J. Huet, A. Lattes et H. Bouget, C. R. Acad. Sci., Série C **272**, 672 (1971); ³J. Bonnic, P. Uriac, H. Bouget et J. Huet, C. R. Acad. Sci., Série C **286**, 83 (1978).
- ²P. Uriac, Thèse de Doctorat Es-Sciences Pharmaceutiques, Rennes (1982); ³P. Uriac, J. Bonnic et J. Huet, J. Chem. Res. (S) **142** (M) 1441 (1984); ⁴P. Uriac et J. Huet, Org. Magn. Reson. **21**, 487 (1983).
- ³J. Bonnic, Thèse de Doctorat Es-Sciences, Rennes (1976).
- ⁴J. W. de Haan et L. J. M. van de Ven, Org. Magn. Reson. **5**, 147 (1972).
- ⁵A. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York (1972); ⁶F. W. Wehrli et T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra. Heyden (1976).
- ⁶G. J. Martin et M. L. Martin, Progress in NMR Spectroscopy (Edited by J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe), Vol. 3, Part 3, pp. 163 à 259. Pergamon Press, Oxford (1972).

- ⁷ L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Methuen, London; Wiley, New York (1960).
- ^{8a} K. I. Hasegawa, R. Asami et K. Takahasi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **51**, 916 (1978); ^b F. G. Stakem et R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **45**, 3584 (1980); ^c E. Vedejs et Huang Wen Fang, *J. Org. Chem.* **49**, 210 (1984).
- ^{9a} M. Christl, H. J. Reich et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3463 (1971); ^b D. K. Dalling, D. M. Grant et E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3718 (1973).
- ^{10a} G. K. Hamer, I. R. Peat et J. W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.* **51**, 897 (1973); *Ibid.* **915**; ^b Y. Senda, H. Suda, J. Ishiyama, S. Imaizumi, A. Kasahara, T. Izumi et T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **50**, 1608 (1977).
- ^{11a} U. Vögeli et W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **7**, 617 (1975); ^b U. Vögeli, D. Hertz et W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **13**, 200 (1980).
- ^{12a} K. L. Blonski, Univ. Microfilms Int. Order No. 7911648 (1979); *Chem. Abs.* **91**, 107402; ^b G. Kesslin et C. M. Orlando, Jr., *J. Org. Chem.* **31**, 2682 (1966); ^c R. H. Everhardus, A. Peterse, P. Vermeer, L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 90 (1974); ^d M. Larcheveque, G. Guillaumet, T. Cuvigny et P. Caubère, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2275 (1975); ^e C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **43**, 3083 (1978); ^f T. Tuschka, K. Naito et B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **48**, 70 (1983).
- ¹³ A. F. Hegarty, *Organic Reaction Mechanisms*, Chap. 11, p. 393. Wiley, New York (1981).
- ^{14a} R. P. Redman, P. J. Thomas et C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1135 (1978) et réfs citées; ^b R. P. Kelly et R. A. More O'Ferrall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 681 (1979).
- ¹⁵ F. Babudri, S. Florio et G. Indelicati, *J. Org. Chem.* **48**, 4082 (1983).
- ¹⁶ F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **3**, 374 (1971).
- ¹⁷ S. J. Cristol, *Acc. Chem. Res.* **4**, 393 (1971).
- ^{18a} G. R. Wenzinger et J. A. Williams, *Tetrahedron Lett.* 2167 (1973); ^b R. D. Bach et J. W. Knight, *Tetrahedron Lett.* 3815 (1979).
- ^{19a} H. V. Brachel et U. Bahr, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V 1c. Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1970); ^b *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V 1b. Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1972).
- ²⁰ M. H. Goodrow et W. K. Musker, *J. Org. Chem.* **48**, 3332 (1983).