

ACTION DES COMPOSES ORGANOMAGNESIENS SUR LES PYRONES-2—IX¹

ETUDE DES DIFFÉRENTES VOIES RÉACTIONNELLES

P. LHOSTE, M. MOREAU, J. ROYER† et J. DREUX*

Laboratoire de Synthèse et de Chimie Organique Appliquée, Université Claude Bernard, ESCIL, 43,
 Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France

(Received in France 2 March 1984)

Résumé—L'obtention du pyrannol **15** lors de l'essai de synthèse de son isomère "ouvert" : l'hydroxy-6 heptène-4 one-2 **14** (**Z**), indique l'existence de la tautomérie anneau-chaîne entre cétoles **5** (**Z**) et pyrannols **6**, cet équilibre étant totalement déplacé vers la forme cyclique. Ce résultat montre que les pyrannols obtenus dans les réactions entre pyrones-2 et réactifs de Grignard peuvent provenir de la cyclisation après hydrolyse des cétoles éthyléniques de configuration **Z**.

Des calculs de chaleurs de formation par la méthode MNDO ("modified neglect of diatomic overlap") pour différentes configurations des intermédiaires réactionnels ont permis d'établir une corrélation entre leur stabilité et la structure cyclique ou linéaire des produits de la réaction de Grignard avec les pyrones-2.

Les différentes voies réactionnelles mises en évidence par l'action des composés organomagnésiens sur les pyrones-2 sont rappelées comme conclusion générale de cette étude.

Abstract—The formation of the dihydropyranol **15** during the synthesis of the 6-hydroxy-4-heptene-2-one (**Z**) **14** indicates the possibility of an equilibrium between ketols (**Z**) **5** and pyranols **6**. This equilibrium lies well to the side of the pyranol. It might be argued that the dihydropyranol compounds prepared from 2-pyrones and Grignard reagents can be derived from the **Z** ethylenic ketols.

Criteria for the reaction scheme are provided by the stereoselectivity of intermediates in agreement with MNDO (modified neglect of diatomic overlap) calculations.

A brief discussion of the present knowledge on the different reaction schemes concerning the reaction of Grignard reagents with 2-pyrones is added.

L'action des composés organomagnésiens sur les pyrones-2 **1** conduit à des cétoles **5** (**E**) ou à des dihydropyrannols **6** (Schéma 1). Nous avons montré précédemment¹ l'existence dans le milieu réactionnel d'un équilibre tautomère anneau-chaîne entre les alcoolates magnésiens **3** (**Z**) et **4**, indiquant que la cyclisation est possible avant hydrolyse.

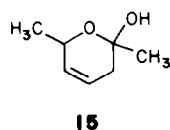
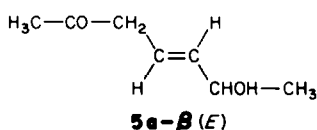
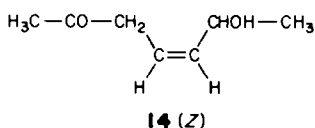
Il restait à vérifier la possibilité, après hydrolyse, d'une cyclisation du cétole **5** de configuration **Z** en pyrannol **6**. Il était également nécessaire de savoir si l'absence du cétole **Z** dans les produits de la réaction était due à son instabilité ou au fait qu'il ne se formait pas. Nous nous sommes donc proposés de synthétiser un cétole **Z** : l'hydroxy-6 heptène-4 one-2 **14** (**Z**) afin d'apprécier sa stabilité et de vérifier s'il conduisait à son isomère de valence, l'hydroxy-6 diméthyl-2,6 dihydro-5,6 2H-pyranne **15** obtenu par ailleurs lors de la réaction² de l'iodure de méthylmagnésium sur la méthyl-6 dihydro-3,6 pyrone-2. Le choix de ce cétole se justifie également par le fait que son isomère **5a-β** de configuration **E** a été isolé dans la réaction² de l'iodure de méthylmagnésium sur la pyrone-2 **1a**.

la structure des produits **5-6** et la stabilité des intermédiaires réactionnels. Pour cela nous avons, par des calculs de chaleurs de formation, comparé les stabilités des différentes configurations possibles des entités **3**; cette comparaison a été également étendue aux intermédiaires de monoaddition **2** dans le but de connaître les modifications de configuration accompagnant le passage de **2** à **3**, cette corrélation n'ayant pu être établie à partir des résultats expérimentaux.

Influence de la stéréochimie des cétoles sur leur cyclisation

La synthèse du cétole **14** (**Z**) est effectuée (Schéma 2) via les composés acétyléniques dans lesquels la fonction carbonyle est bloquée sous forme d'acétal afin d'éviter l'isomérisation^{3,4} des cétones β-acétyléniques en cétones alléniques correspondantes.

Le diéthoxy-4,4 pentyne-1 **11** est obtenu avec un rendement de 68%⁵ par action du magnésien du bromure de propargyle sur le diéthoxy-1,1 phénoxy-1 éthane (R' = C₆H₅) alors que le rendement est inférieur à 5%⁶ par réaction de ce même réactif magnésien avec le



Par ailleurs, sachant que la nature des produits formés dépendait de la stéréochimie¹ des alcoolates-énolates **3**, nous avons voulu établir une relation entre

triéthoxy-1,1,1 éthane (R' = C₂H₅). Etant donné la faible stabilité du diéthoxy-1,1 phénoxy-1 éthane,⁷ le composé **11** est préparé par action du dérivé aluminique du bromure de propargyle sur le triéthoxy-1,1,1 éthane (R' = C₂H₅) en nous inspirant des travaux

† ERA 600 du CNRS.

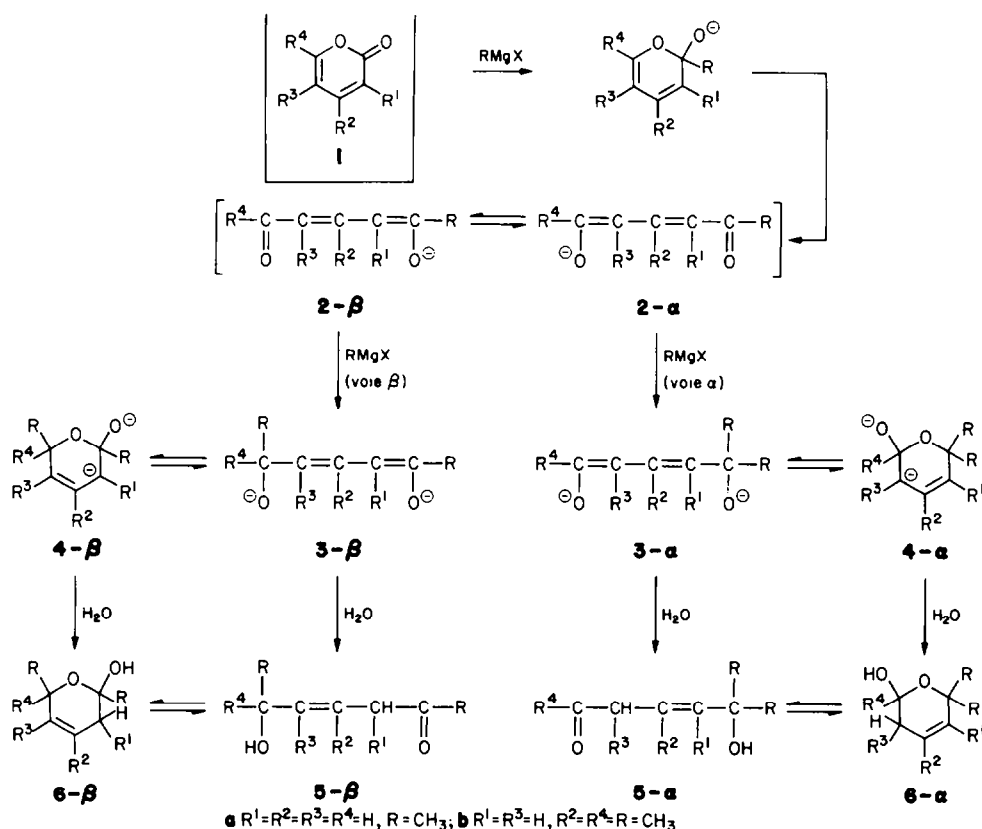


Schéma 1.

de Miginiac-Groizeleau,⁸ Vereshchagin *et al.*⁹ et Gaudemar-Bardone et Gaudemar.¹⁰

Le diéthoxy-6,6 heptyne-3 ol-2 **12** est obtenu par condensation de l'acétaldéhyde sur le magnésien de l'acétal β-acétylénique **11** dans des conditions semblables à celles décrites pour la préparation du diéthoxy-5,5 diphenyl-1,5 pentyne-2 ol-1.¹⁰

Afin d'éviter l'isomérisation en cétone allénique lors du déblocage de la fonction carbonyle, la désacétalisation est effectuée après l'hydrogénation de l'alcyne en alcène Z. L'absence en IR de bande d'absorption vers

980 cm⁻¹ et la valeur de la constante de couplage (11.4 Hz) entre les protons éthyléniques dans le spectre de RMN du composé éthylénique permettent de confirmer la stéréochimie Z de cet acétal **13**.

Le déblocage de la fonction carbonyle de **13** est effectué par la silice humide selon Huet *et al.*,¹¹ cette méthode douce permettant d'éviter l'isomérisation possible de la double liaison. Dans ces conditions, l'hydrolyse à température ambiante de **13** (Z) ne conduit pas à l'hydroxy-6 heptène-4 one-2 **14** (Z) attendue (Schéma 3) mais à l'hydroxy-6 diméthyl-2,6

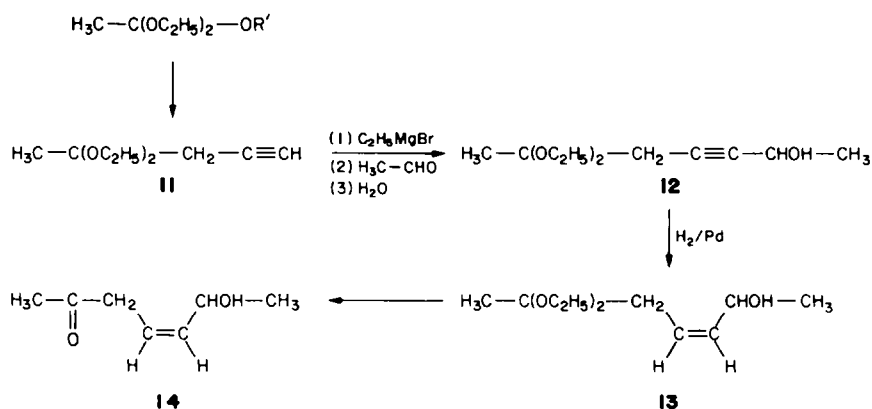


Schéma 2.

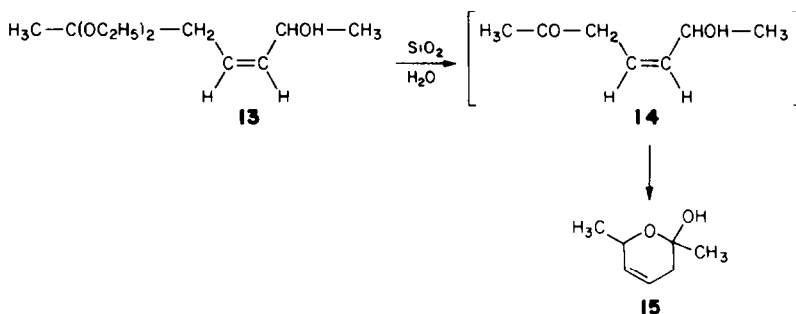


Schéma 3.

dihydro-5,6 2H-pyranne **15** correspondant au produit de cyclisation du céto *Z*, composé dont les spectres (IR, RMN) sont identiques à ceux du pyranol obtenu lors de la réaction² de l'iodure de méthylmagnésium sur la méthyl-6 dihydro-3,6 pyrone-2. Le dédoublement des signaux des protons observés en RMN pour H (2) et CH₃ (2) indique la présence des deux diastéréoisomères pour **15** comme cela avait déjà été signalé précédemment.² L'examen des spectres IR et de RMN du produit brut montre la présence exclusive du pyranol **15** prouvant ainsi que le passage de **14** à **15** ne se fait pas au cours de la chromatographie qui a permis d'isoler ce pyranol.

L'obtention de l'hydroxy-6 diméthyl-2,6 dihydro-5,6 2H-pyranne **15** par cette voie (Schémas 2 et 3) indique bien que ce dernier est plus stable que sa forme ouverte : l'hydroxy-6 heptène-4 one-2 **14** (*Z*), produit cinétique de la réaction.

Ce résultat montre également que, dans la réaction de Grignard avec les pyrones-2 **1**, il existe après hydrolyse une possibilité de cyclisation par l'intermédiaire du céto isomère **5** de configuration *Z*, ce dernier provenant de l'alcoolate-énolate **3** de stéréochimie *Z*¹ (Schéma 4). Dans toutes les réactions impliquant le céto éthylénique *Z* ce dernier n'est jamais isolé, l'équilibre étant totalement déplacé vers la formation de son isomère cyclique, le dihydropyranol.

Etude de la stabilité des intermédiaires réactionnels

Les travaux effectués sur les réactions de Grignard avec les pyrones-2 **1** ont montré que l'évolution des produits de diaddition vers le pyranol **6** ou le céto éthylénique **5** (*E*) était fonction de la stéréochimie de l'alcoolate-énolate magnésien intermédiaire **3**. Lorsque

la configuration de ce dernier est *Z*, la cyclisation permettant d'accéder au pyranol **6** peut avoir lieu, comme on l'a vu, aussi bien avant¹ qu'après hydrolyse (*vide supra*). Dans les cas où la configuration de **3** est *E*, l'hydrolyse de cet intermédiaire conduit au céto **5** (*E*) (Schéma 5). On rappelle que les conditions de cette réaction (action des composés organomagnésiens sur les pyrones-2 en solution éthérée suivie d'une hydrolyse avec de l'eau) ne permettent pas l'isomérisation pyranol **6** ⇌ céto **5** (*E*).^{1,2}

Pour rendre compte de la filiation existant entre **3**, **4**, **5** et **6**, on doit admettre que c'est la configuration la plus stable de l'intermédiaire **3** (*E* ou *Z* suivant le cas) qui détermine la stéréochimie et la nature des produits de la réaction : ainsi lorsqu'on isole le céto éthylénique **5** (*E*), l'alcoolate magnésien **3** (*E*) serait plus stable que son isomère *Z* alors que l'entité **3** (*Z*) devait être plus stable dans les cas où l'on obtient le dihydropyranol **6**.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons calculé les chaleurs de formation pour différentes configurations des alcools-énols **16a** et **16b** (Tableau 1) correspondant aux alcoolates de diaddition du réactif de Grignard sur la pyrone-2 **1a** (voie β) d'une part et sur la diméthyl-4,6 pyrone-2 **1b** d'autre part. Ces chaleurs de formation sont calculées d'après la méthode MNDO¹² en optimisant toute la géométrie des molécules. On rappelle que la chaleur de formation Δ*H*

Tableau 1. Chaleurs de formation (kcal/mole)

$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{OH})-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)$	16			
	3 <i>E</i> , 5 <i>E</i>	3 <i>E</i> , 5 <i>Z</i>	3 <i>Z</i> , 5 <i>E</i>	3 <i>Z</i> , 5 <i>Z</i>
16a (R = H)	-81.5	-80.9	-79.5	-80.5
16b (R = CH ₃)	-70.2	-71.1	-78.4	-79.5

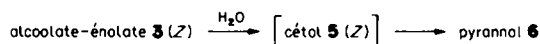


Schéma 4.

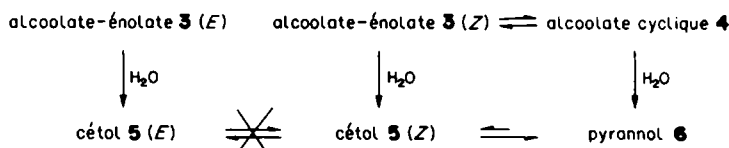


Schéma 5.

Tableau 2. Chaleurs de formation (kcal/mole)

	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \\ 17 \end{array}$			
	3E, 5E	3E, 5Z	3Z, 5E	3Z, 5Z
17a (R = H)	-59.8	-61.3	-58.1	-59.6
17b (R = CH ₃)	-67.8	-70.0	-71.5	-73.4

est obtenue en soustrayant de l'énergie totale de la molécule les énergies électroniques des atomes et en additionnant les chaleurs de formation expérimentales de ces atomes.¹² Le choix des pyrones **1a** et **1b** se justifie par le fait que dans leur réaction avec l'iodure de méthylmagnésium la première conduit au céto-éthylénique **5a-β** de configuration *E* alors que la deuxième donne le dihydropyrannol **6b**.

De plus, afin de voir si la stéréochimie de la double liaison pouvait être fixée au niveau de la première addition du réactif magnésien, un calcul similaire a été effectué pour les différentes configurations possibles des cétones-énols hypothétiques **17** (Tableau 2) qui correspondent aux alcoolates intermédiaires de monoaddition **2a-β** et **2b**.

Il faut noter que ces calculs qui ne tiennent pas compte de la solvation et du facteur entropique ont été faits sur les molécules **16** et **17** correspondant aux formes magnésiennes **3** et **2**, cette assimilation ne devant pas modifier l'ordre des stabilités des différentes configurations.¹³

On remarque que les entités **16a** et **17a** sont plus stables dans la configuration *E* (double liaison 3-4) alors que la configuration *Z* est la plus stable pour les composés **16b** et **17b**.

Si l'on admet qu'il existe une corrélation entre la stabilité des structures **16-17** et celles des intermédiaires correspondants **2-3**, on constate que la stéréochimie des produits **5** et **6** de la réaction correspond aux configurations les plus stables des intermédiaires **2** et **3**.

La filiation entre la configuration des produits hydroxylés **5** ou **6** de la réaction et celle de l'alcoolate-énolate **3** établie par les piégeages des intermédiaires réactionnels¹ est donc confirmée par le calcul qui permet d'autre part de préciser que les stéréochimies peuvent être déjà fixées au niveau du céto-énolate **2**.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus dans l'étude du mécanisme de la réaction des organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2 a permis d'atteindre une meilleure connaissance des voies réactionnelles qui conduisent aux structures linéaire **5** ou cyclique **6** (Schéma 6).

Il a été montré² que l'évolution de cette réaction vers le céto-éthylénique **5** ou le dihydropyrannol **6** n'est pas fonction de leur stabilité relative, en effet, chacun de ces deux isomères a pu être préparé sélectivement en engageant respectivement des pyrones-2 et des dihydro-3,6 pyrones-2. Cette orientation dépend par contre de la stéréochimie de la double liaison non énolique des alcoolates-énolates **3** comme l'ont montré¹ les piégeages de ces intermédiaires par l'iodure de méthyle dans le HMPT. Dans les cas où le céto-éthylénique **5** (*E*) est obtenu, ces méthylations ont permis de caractériser l'alcoolate-énolate correspondant **3** de configuration *E*. Par contre, dans les cas correspondant à l'obtention du pyrannol **6**, seuls les intermédiaires cyclique **4** ou linéaire **3** de stéréochimie *Z* sont méthylés. Cette corrélation entre la stéréochimie des intermédiaires **3** et des produits de la réaction indique l'absence d'isomérisation, après hydrolyse, entre les céto-éthyléniques **5** (*E*) et **5** (*Z*), dans les conditions réactionnelles.

Cette corrélation a été confirmée par les calculs théoriques des chaleurs de formation des intermédiaires **3** sous leurs différentes configurations (*vide supra*). Des calculs similaires sur les énolates **2** ont permis de préciser que l'orientation de la réaction vers le céto-éthylénique **5** ou vers le dihydropyrannol **6** pouvait être déjà déterminée par la stéréochimie de la double liaison non énolique des intermédiaires de monoaddition **2**.

D'autre part, dans les cas où l'on obtient le dihydropyrannol **6**, les piégeages des alcoolates cycliques **4** ont montré que l'équilibre tautomère anneau-chaîne pouvait intervenir avant hydrolyse,¹ un équilibre similaire existant aussi après hydrolyse par l'intermédiaire d'un céto-éthylénique *Z* comme l'a indiqué l'essai de synthèse de l'hydroxy-6 heptène-4 one-2 *Z* (*vide supra*).

Les résultats obtenus lors de cette étude nous ont permis de dégager les principaux facteurs intervenant dans le choix des voies réactionnelles possibles, expliquant ainsi les différentes structures des produits isolés lors de l'action des réactifs de Grignard sur les pyrones-2.

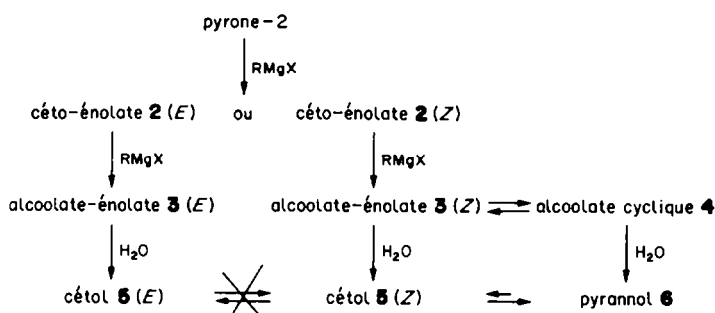


Schéma 6.

PARTIE EXPERIMENTALE†

Diéthoxy-4,4 pentyne-1 11

Orthoacétate d'éthyle (56.8 g, 350 mmoles) dissous dans éther anhydre (30 cm³) sont condensés lentement vers -75° sur 480 mmoles de bromure de propargyl-aluminium obtenu à partir d'aluminium en tournures (10 g, 0.37 at g), chlorure mercurique (3 g) et bromure de propargyle (60 g) dans éther anhydre (80 cm³). La température du milieu est maintenue à -73° pendant 2 h puis à -40° pendant 2 h. On hydrolyse à cette température avec 40 cm³ d'eau. Après traitement habituel, le produit est séché sur carbonate de potassium puis par distillation azéotropique avec le benzène. Une dégradation est en effet constatée lors de séchages sur sulfate de sodium ou sur tamis moléculaire. On récupère ainsi diéthoxy-4,4 pentyne-1 (27.5 g, 48%) qui analysé par CPG, Carbowax 20 M 5% sur Chromosorb W 60/80, 50°, injection 140°, N₂ 1.8 l/h montre une pureté supérieure à 95%. Ce liquide se polymérisant à la distillation sera employé brut pour la suite de la synthèse. RMN ¹H (80 MHz, CDCl₃): 3.47 (4H, q, J = 6.9 Hz, 2 CH₂ des groupes éthoxy), 2.52 (2H, d, J = 2.5 Hz, 2H—3), 2 (1H, t, J = 2.5 Hz, H—1), 1.46 (3H, s, CH₃), 1.18 (6H, t, J = 6.9 Hz, 2 CH₃ des groupes éthoxy). IR: ν_{\max} 3290 (Csp—H); 2120 (C≡C); 1140 et 1060 (C—O—C).

Diéthoxy-6,6 heptyne-3 ol-2 12

Diéthoxy-4,4 pentyne-1 (12.5 g, 80 mmoles) brut dans 50 cm³ de THF anhydre sont introduits sous agitation dans une solution de bromure d'éthylmagnésium obtenue à partir de magnésium (2.8 g, 0.114 at g) et de bromure d'éthyle (11.4 g, 194 mmoles) dans 75 cm³ de THF anhydre. Après 12 h de repos à température ambiante la masse réactionnelle est portée à douce ébullition pendant 2 h. Acétaldéhyde (4.6 g, 104 mmoles) sont alors ajoutés goutte à goutte vers 0°. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à cette température pendant 1 h puis laissé au repos une nuit à température ambiante. Après évaporation du THF, le solide obtenu est repris dans 100 cm³ d'éther puis hydrolysé avec 10 cm³ d'eau. Après extraction à l'éther, séchage sur carbonate de potassium, élimination du solvant, puis évaporation à 35° sous vide (0.5 mm de Hg) de l'alcyne n'ayant pas réagi, on récupère diéthoxy-6,6 heptyne-3 ol-2 (12.1 g, 76%) qui examiné en CPG, Carbowax 20 M 5% sur Chromosorb W 60/80, 50° puis programmation jusqu'à 130°, injection 140°, N₂ 1.8 l/h, contient moins de 5% d'impuretés. Sa distillation provoque une forte décomposition ainsi qu'une polymérisation ($E_{b, 0.4 \text{ mm}}$ = 84–86°). Toutefois la pureté du produit brut de la réaction est suffisante pour qu'il soit utilisé tel quel pour la suite de la synthèse. RMN ¹H (80 MHz, CDCl₃): 4.46 (1H, q, J = 6.6 Hz, J' = 1.5 Hz, H—2), 3.47 (4H, q, J = 6.9 Hz, 2 CH₂ des groupes éthoxy), 2.63 (1H, s, OH), 2.52 (2H, d, J = 1.5 Hz, 2H—5), 1.43 (3H, s, 3H—7), 1.42 (3H, d, J = 6.6 Hz, 3H—1), 1.17 (6H, t, J = 6.9 Hz, 2 CH₃ des groupes éthoxy). IR: ν_{\max} 3400 (O—H); 2220 (C≡C); 1160, 1140 et 1055 (C—O). SM: m/z 200 (M, 0.2%), 155 (M—45, 35%), 117 (89%), 109 (25%), 89 (23%), 61 (64%), 45 (12%), 43 (CH₃CO, 100%).

Diéthoxy-6,6 heptène-3 ol-2 (Z) 13

On hydrogène diéthoxy-6,6 heptyne-3 ol-2 (3.35 g, 16.7 mmoles), à pression ordinaire, dans un mélange de 40 cm³ d'hexane distillé et 15 cm³ d'acétone pure, en présence de 335 mg de palladium à 5% sur carbonate de calcium ou sur sulfate de baryum. Volume d'hydrogène absorbé, non corrigé: 420 cm³ (volume théorique: 380 cm³). Après filtration et évaporation des solvants, on récupère diéthoxy-6,6 heptène-3 ol-2 de configuration Z (2.75 g, 82%) qui étudié en CPG,

Carbowax 20 M 5% sur Chromosorb W 60/80, 50° puis programmation jusqu'à 130°, injection 140°, N₂ 1.8 l/h, donne un seul pic. La distillation de ce composé s'est avérée irréalisable à cause de la décomposition et de la polymérisation observées au cours de cette opération. La pureté de ce produit brut est cependant suffisante pour permettre de l'employer tel quel pour la réaction suivante. RMN ¹H (80 MHz, CDCl₃): 5.55 (1H, d, J = 6.6 Hz, J' = 11.4 Hz, H—3), 5.44 (1H, d, J = 11.4 Hz, J' = 6 Hz, H—4), 4.55 (1H, quint, J = 6.6 Hz, H—2), 3.48 (4H, q, J = 6.9 Hz, 2 CH₂ des groupes éthoxy), 2.64 (1H, d, J = 14 Hz, J' = 6 Hz, H—5), 2.5 (1H, s, OH), 2.29 (1H, d, J = 14 Hz, J' = 6 Hz, H—1), 1.3 (3H, s, 3H—7), 1.25 (3H, d, J = 6.6 Hz, 3H—1), 1.14 (6H, d, J = 6.9 Hz, 2 CH₃ des groupes éthoxy). IR: ν_{\max} 3390 (O—H); 3020 (Csp²-H); 1160 (épaulement), 1140 (épaulement) et 1055 (C—O). SM: m/z 202 (M, 0.2%), 157 (M—45, 7%), 117 (45%), 111 (22%), 110 (13%), 99 (13%), 95 (46%), 89 (24%), 68 (31%), 67 (26%), 61 (35%), 46 (12%), 45 (24%), 43 (CH₃CO, 100%).

Déblocage de la fonction carbonyle

Eau (255 mg) sont ajoutés sous agitation magnétique à une suspension, dans 4 cm³ de dichlorométhane, de gel de silice (2.55 g). Après quelques minutes, l'eau est adsorbée sur la surface du gel de silice. 850 mg de diéthoxy-6,6 heptène-3 ol-2 (Z) brut, dissous dans 4 cm³ de dichlorométhane, sont alors introduits et l'agitation est maintenue à température ambiante jusqu'à disparition en CPG du pic correspondant à l'acétal β -éthylénique. Le solide est ensuite éliminé par filtration et après plusieurs lavages à l'éther, le solvant est éliminé sous pression réduite. On récupère 470 mg d'un produit, qui analysé en CPG XF 1150 5% sur Chromosorb W 60/80, 60° puis programmation jusqu'à 175°, injection 110°, N₂ 1.8 l/h, montre une pureté supérieure à 90% en hydroxy-6 diméthyl-2,6 dihydro-5,6 2H-pyrane (87%). L'isolement du pyranol est effectué par CPG sur une colonne de Chromosorb W 30/60 imprégné à 25% de XF 1150, 50°, injection 85°, détection 85°, N₂ 1.8 l/h. Solide blanc (F = 41°). Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux du pyranol² obtenu dans la réaction entre l'iodure de méthylmagnésium et la méthyl-6 dihydro-3,6 pyrone-2. SM: m/z 128 (M, 11%), 113 (M—15, 8%), 110 (M—18, 11%), 95 (110—15, 33%), 85 (12%), 71 (42%), 69 (12%), 68 (64%), 67 (54%), 58 (15%), 57 (12%), 53 (14%), 44 (95%), 43 (CH₃CO, 100%).

REFERENCES ET NOTES

- Partie VIII : P. Lhoste, M. Moreau et J. Dreux, *Tetrahedron* **40**, 1563 (1984).
- P. Lhoste, M. Moreau et J. Dreux, *Ibid.* **40**, 1551 (1984).
- F. Gaudemar-Bardone, *Ann. Chim.* **52** (1958).
- M. Bertrand, *Compt. Rend.* **244c**, 1790 (1957).
- H. Zak et U. Schmidt, *Chem. Ber.* **106**, 3652 (1973).
- R. Finding, G. Zimmermann et U. Schmidt, *Monatsh. Chem.* **102**, 214 (1971).
- S. M. McElvain et D. Kundiger, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 254 (1942).
- L. Miginiac-Groizeleau, *Ann. Chim.* **1071** (1961).
- L. I. Vereshchagin, L. D. Gavrilov, E. I. Titova et L. P. Vologdina, *Zh. Org. Khim.* **9**, 247 (1973).
- F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3033** (1966).
- F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet et J. M. Conia, *Synthesis* **63** (1978).
- M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4907 (1977).
- La partie théorique de ce travail sera publiée ultérieurement.

† Voir partie VII.²