

REACTIVITE DES GEM-DIBROMOCYCLOPROPANES—IV†

OUVERTURE ACIDO-CATALYSEE DE GEM-DIHALOGENOCYCLOPROPYLCARBINOLS

CHRISTIANE SANTELLI-ROUVIER

Laboratoire associé No. 109, Centre de St-Jérôme, Rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4, France

(Received in France 20 January 1981)

Résumé—L'ouverture acido-catalysée de gem-dihalogénocyclopropylcarbinols conduit au cation homoallylique α -dihalogéné, qui élimine en général une mole d'hydracide et conduit au cation halogéno-3 pentadiényle qui peut se cycliser en cyclopenténones. Dans le cas des dérivés du bicyclo[4.1.0]heptane, on observe une aromatisation du cation halogéno-3 pentadiényle en bromure de benzyle.

Abstract—By acid catalysis, gem-dihalogénocyclopropylcarbinols are converted into homoallylic α -dihalogénated cations which in general eliminate the hydrogen halide and lead to the 3-halogenopentadienyl cations from which cyclopentenones can be formed by cyclisation. For bicyclo[4.1.0]heptanes, aromatisation of the 3-halogenopentadienyl cation in benzyl bromide is observed.

La présence de cyclopenténone dans de nombreux produits naturels a stimulé les recherches concernant la synthèse de cet enchaînement. Parmi les différentes méthodes d'obtention récemment proposées,¹ l'une d'elles, due à Nozaki *et al.*, fait intervenir l'isomérisation dans l'acide bromhydrique des gem-dichlorocyclopropylcarbinols^{1a} et rejoint une partie de nos travaux antérieurs.^{2,3}

Nous exposons ici nos résultats concernant d'une part, le mécanisme de cette transposition et d'autre part, son application à des alcools bicycliques. Le processus de cette transposition peut être rationalisé par l'ouverture initiale de l'alcool 1 en diène dihalogéné 5.^{4,5} La solvolysse de ce dernier conduit à un cation pentadiényle 6 dont la cyclisation suivie de l'expulsion d'un proton^{1a} doit fournir les halogénodiènes 8 et 9 (ou bien les énols correspondants) précurseurs des cyclopenténones 2 et 3. En général, seule la cyclopenténone thermodynamiquement la plus stable est isolée.^{1a}

RESULTATS

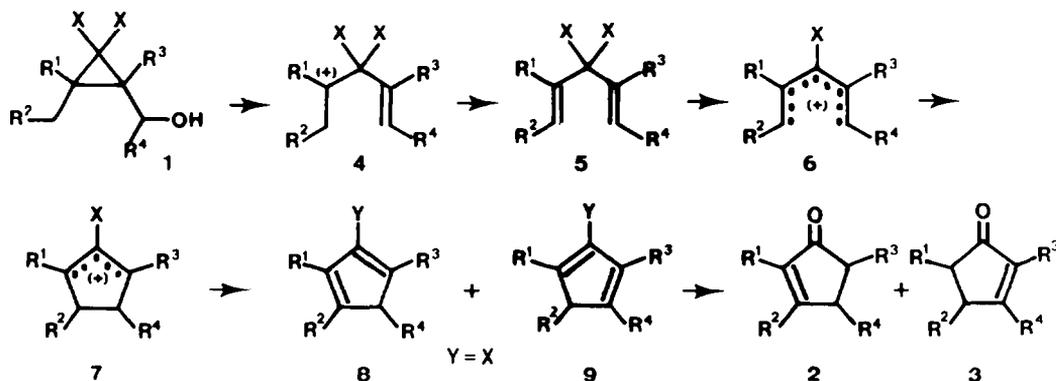
Si l'on traite l'adduit 10 selon les conditions initiales,^{1a} on n'isole que les deux cétones 11 et 12; (lorsque X = Br, le temps de réaction est réduit, ce qui permet d'obtenir plus de cétone 11, instable dans le milieu réactionnel.⁶

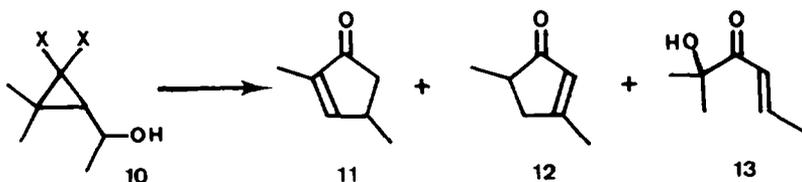
Avec un solvant moins ionisant comme l'acide phosphorique molaire, on isole le cétol 13 provenant de l'hydrolyse de l'intermédiaire 4 (on remarque l'absence de dérivés halogénés).

L'alcool 14 présente la particularité de conduire à un intermédiaire 4' analogue à 4 qui ne peut éliminer un proton pour donner 5. Traité par l'acide bromhydrique, 14 génère un trihalogénure provenant de la neutralisation de 4'.

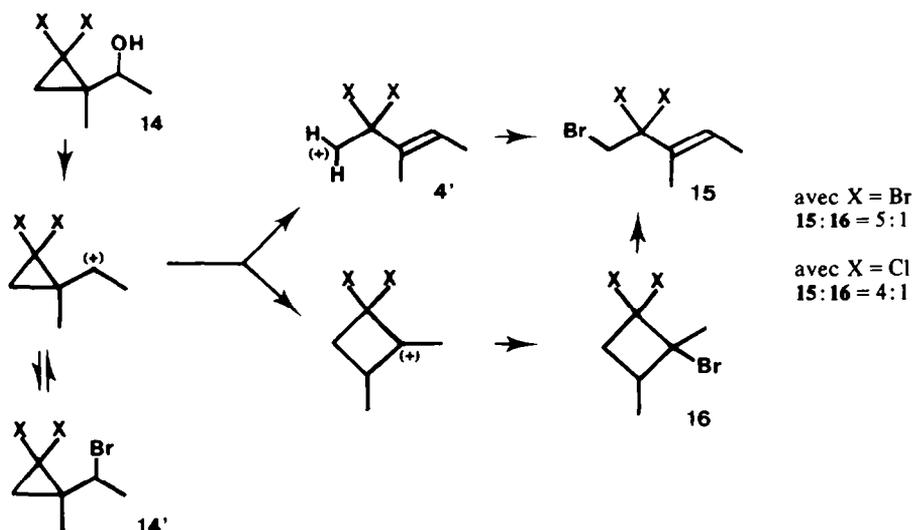
Une étude de la formation des bromures 15 et 16 (X = Br) en fonction du temps et à différentes températures, fait apparaître que l'alcool 14 est transformé initialement en bromure 14' sans modification de squelette (le diastéréoisomère thréo R*R*)² disparaît le premier). A partir de ce dernier et de l'alcool 14, les deux bromures 15 et 16 (X = Br) sont formés simultanément dans le rapport 5:1. Ce rapport se modifie lentement car

†Partie III, Ref. 8.

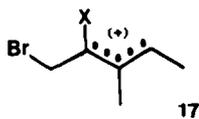




Avec BrH	X = Cl	10%	90%	—
	X = Br	20%	80%	—
Avec H ₃ PO ₄	X = Cl	15%	35%	30%



la polymérisation lente de 15 fait croître la proportion apparente de 16. Le trihalogénure cyclobutanique 16 résulte d'une isomérisation du type cyclopropylcarbinyle-cyclobutyle. Remis dans les conditions de la réaction, 16 se transforme partiellement en 15. On n'observe pas d'échange d'halogène ce qui exclut la formation d'un cation allylique intermédiaire 17. On peut penser que dans le cas général, l'ionisation de 5 est due à la présence de deux doubles liaisons. L'hydrolyse de 15 en milieu tampon (CaCO₃) confirme ce point de vue. Le seul produit isolé est l'acide 18 de stéréochimie E² provenant d'une transposition concertée avec le départ du brome primaire.



Enfin on doit noter que l'alcool 14 reste inchangé lorsqu'il est traité par H₃PO₄ molaire à 100° pendant 10 hr. L'évolution de l'alcool dihalogéné 14 est différente de celle de son homologue monohalogéné. Ce dernier traité dans les mêmes conditions conduit stéréosélec-

tivement à un dérivé d'un bromure homoallylique de stéréochimie E.³

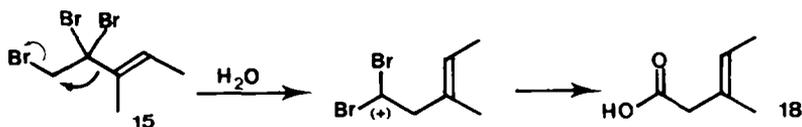
Le gem-dibromocyclopropylcarbinol bicyclique 19 donne principalement les bromures de p- et o-éthylbenzyle 20 et 21. Le tribromure 22 est à nouveau un produit provenant de la transposition du cation 23 (analogue à 4). La première étape est la formation du bromure de cyclopropylcarbinyle:

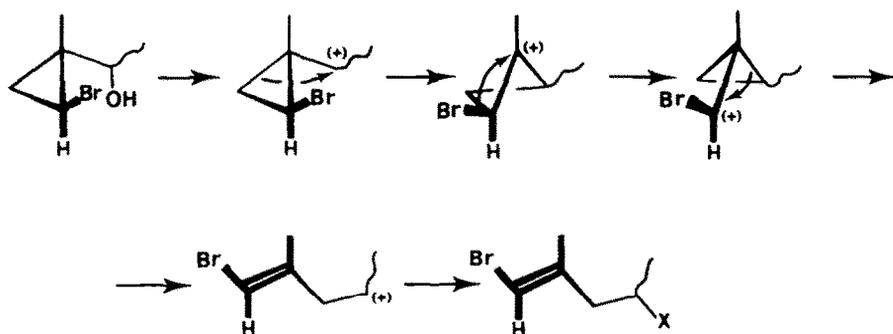
Les bromures de benzyle résultent d'une régression de cycle intervenant au niveau du cation 24 (analogue à 6).

Le tribromure 22 remis dans les conditions de la réaction conduit aux bromures de benzyle 20 et 21. La fermeture du cation 24 en cation 25 appartenant à la série du bicyclo[3.2.0]heptane est impossible à cause des contraintes stériques (pour une cyclisation photochimique de cations analogues à 24 en dérivé du bicyclo[3.2.0]heptane voir Ref. 7). L'alcool 19 en solution dans l'acide sulfurique concentré (temp -20°C) donne des produits similaires au cas précédent (20 + 21: 48%; 26: 42%).

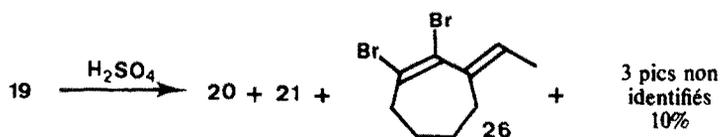
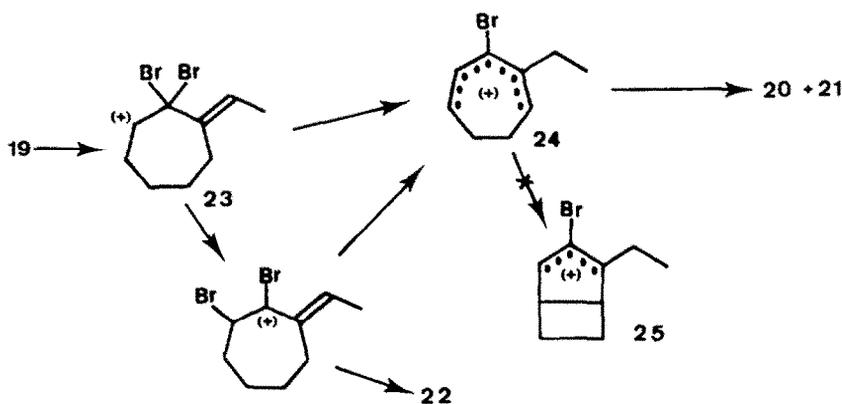
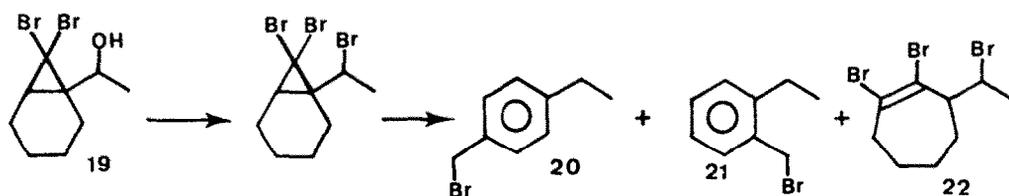
Par contre, un chauffage prolongé (10 hr) de 19 dans l'acide phosphorique 0.2 M conduit à l'acide éthyl-2 cyclohexénecarboxylique 27 provenant d'une ouverture inhabituelle du cyclopropane:²

L'alcool bicyclique 28 fournit également du bromure de benzyle à côté du tribromure 30 provenant de la





X = Br après traitement avec HBr
 = OH après traitement avec H₃PO₄
 = OTFA après traitement par CF₃CO₂H



neutralisation du cation 4. Le bromure de benzyle est issu d'une évolution du cation 29 analogue à celle de 23 (35% de 30 et 35% de bromure de benzyle). Le tribromure 30 s'isomérise lentement en bromure de benzyle (via 29?). Les proportions indiquées correspondent au temps nécessaire pour isomériser 28 (90 min à 100°).

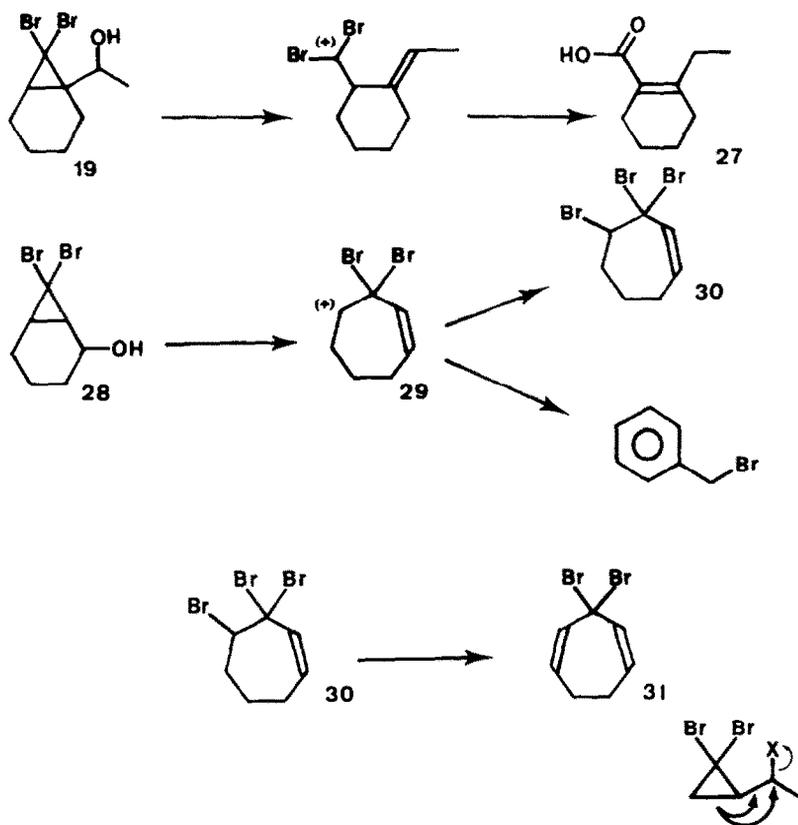
Le tribromure 30 traité par le nitrate d'argent en solution aqueuse, subit curieusement une réaction d'élimination pour donner le dibromure 31.

Conclusion

On a observé une réactivité univoque de tous les gem-dibromocyclopropylcarbinols traités par l'acide bromhydrique, puisque dans tous les cas où cela était

possible, on a constaté la formation de produits provenant de l'évolution du cation bromo-3 pentadiényle 6. Ce résultat est remarquable dans la chimie des cyclopropylcarbinols où en général, on note une grande dispersion dans la structure des produits. Cette particularité est due à la présence de la fonction gem-dibromo qui désactive le cycle et empêche les liaisons C-CBr₂ de participer. La seule liaison C-C suffisamment réactive est celle qui est opposée au carbone halogéné. Avec des conditions opératoires très variables (X = TsO, hydrolyse,² X = OH traitement par H₃PO₄, H₂SO₄ ou HBr), on n'observe que des produits résultant de sa participation.

Cette réactivité prévisible, et le fait que les gem-



dihalogénocyclopropylcarbinols peuvent aisément être obtenus par transfert de phase, permettent de penser que ces alcools pourraient être des intermédiaires de synthèse. Outre leur isomérisation en cyclopenténones déjà exploitée (obtention de la dihydrojasmoné,⁹ on peut envisager l'obtention de dérivés polyhalogénés appartenant à la famille des produits marins.^{10,11}

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été mesurés sur un appareil Perkin-Elmer 257. Les spectres RMN de ¹H ont été enregistrés sur appareils Varian 360 (60 MHz en solution dans CCl₄), Varian XL100 (100 MHz en solution dans CDCl₃), Caméca (250 MHz en solution dans CDCl₃). Les spectres RMN du ¹³C ont été mesurés en solution dans CDCl₃ sur spectrographes Varian CFT-20 ou Varian XL100. Les spectres de masse (SM) ont été enregistrés sur appareils Kratos MS50 ou Varian MAT111, les analyses centésimales sur Technicon CHN.

Mode opératoire général pour l'isomérisation dans HBr

On traite 5 g d'alcool en solution dans 32 g de HBr à 48% chauffée à 100° pendant un temps t. Après refroidissement, on extrait à l'éther, lave à l'eau les solutions organiques et sèche sur MgSO₄. Le produit brut est distillé rapidement et les produits purs sont isolés par CPV préparative (colonne Carbowax 20 M, 100°).

Traitement de l'alcool 10: X = Br, t = 15 min; X = Cl, t = 2 h. Cétones 11 et 12⁶

Traitement de l'alcool 14: X = Br, Rdt: 80%. E-tribromo-1,2 méthyl-3 pentène-3 15. RMN ¹H (60 MHz), δ ppm (TMS), 1.63 (d, J = 6.5 Hz, 3 H); 1.87 (s, 3 H); 3.63 (s, 2 H); 5.63 (q, J = 6.5 Hz, 1 H) RMN ¹³C (25.159 MHz), δ ppm (TMS), 13.9 et 17.7 (q, CH₃) 42.3 (s, C); 67.9 (t, CH₂); 129.07 (s, C=); 129.85 (d, CH=). SM: m/e 324, 322, 320, 318 (M⁺, 5, 12, 12, 5%); 243, 241, 239 (M⁺-Br, 22, 45, 30%); 215, 213, 211 (M⁺-C₂H₃Br, 45, 75, 50%) 162, 160

(M⁺-2 Br, 16, 25%), 136, 134 (C₄H₇Br, 42, 42%); 69 (C₅H₉, 100%); 55 (C₄H₇, 34%). Trouvé C, 22.1; H, 2.8; calc C, 22.43; H, 2.80%.

Cis tribromo-1,1,2 diméthyl-2,3 cyclobutane 16. RMN ¹H (250 MHz), δ ppm (TMS), 1.13 (d, J = 6.5 Hz, 3 H); 1.94 (s, 3 H); 2.66 (d, dédoubl. J = 10 Hz et J = 12 Hz, 1 H); 3.17 (d, dédoubl., J = 12 Hz et J = 8.5 Hz, 1 H); 3.25 (d, dédoubl., déquaduplé, J = 8.5 Hz, J = 10 Hz, J = 6.5 Hz, 1 H). RMN ¹³C (25.159 MHz), δ ppm (TMS), 11.8 (q, CH₃); 25.57 (q, CH₃); 42.38 (d, CH); 51.28 (t, CH₂); 65.37 (s, C); 71.12 (s, C). SM: m/e 324, 322, 320, 318 (M⁺, 0.2; 0.4; 0.4; 0.2%); 282, 280, 278, 276 (M⁺-C₃H₆, 1.6; 5; 6; 1.8%); 243, 241, 239 (M⁺-Br, 6; 10; 6%); 201, 199, 197 (M⁺-C₃H₆Br, 1.8; 3; 5; 1.6%); 162, 160 (M⁺-2Br, 8; 7%); 136, 134 (M⁺-C₂H₆Br₂, 100; 98%); 81, 80, 79 (24; 22; 21%); 55 (C₄H₇, 70%). Trouvé C, 22.2; H, 2.7; calc, C, 22.43; H, 2.80%.

Identification du bromure 14'

1 g d'alcool 14 agité à 0° dans 10 ml de pentane et 0.5 ml de pyridine est traité par 0.5 g de PBr₃. Après les traitements habituels, on isole par CPV préparative (Carbowax 20 M, 100°) un échantillon de bromure 14' (mélange de diastéréoisomères). RMN ¹H, δ ppm (TMS) 1.55 (s, 3 H); 1.80 (d, 7 Hz, 3 H); 4.07 (q, 7 Hz, 1 H). Trouvé C, 22.1; H, 2.9; Calc, C, 22.42; H, 2.80%.

Température °C	Temps h	Produits %*			
		14	14'	15	16
50	0.5	60	10	25	5
50	3	10	25	50	10
80	0.25	8	20	60	12
80	2	3	4	75	18
100	0.25	3	12	70	15
100	1			60	40

*Déterminés par CPV.

Isomérisation de 16 en 15

100 mg de **16** dissous dans 1 g de HBr à 48% sont chauffés à 100° pendant 0.5 hr. Une CPV analytique indique la formation de 10% de **15**.

Traitement de l'alcool 14

X = Cl, t = 2 hr, Rend 80%. E-Bromo-1 dichloro-2,2 méthyl-3 pentène-3 **15**: rend 64%. RMN ¹H (60 MHz, CDCl₃), δ ppm (TMS), 1.71 (d, J = 6.8 Hz, 3 H); 1.91 (s, 3 H); 3.50 (s, 2 H); 5.69 (q, J = 6.8 Hz, 1 H). RMN ¹³C (25.159 MHz), δ ppm (TMS), 13.84 (q, CH₃); 17.51 (q, CH₃); 65.32 (t, CH₂); 82.18 (s, C); 128.32 (s, C=); 129.64 (d, CH=). Trouvé, C: 31.3; H: 3.9; calc, C: 31.03; H: 3.87. Cis bromo-2 dichloro-1,1 diméthyl-2,3 cyclobutane **16**: rend. 16%. RMN ¹H (60 MHz), δ ppm (TMS), 1.13 (d, J = 6 Hz, 3 H); 1.96 (s, 3 H); 2.5 à 3.2 (massif, 3 H). Trouvé C: 30.7; H: 3.7; calc, C: 31.03; H: 3.87.

Diastéréoisomères du dibromo-7,7 (hydroxyethyl-1')-1 bicyclo[4.1.0]heptane 19

Le méthyl-cyclohexénylcarbinol (12.6 g; 0.1 M), 50 g de CHBr₃, 4 g de chlorure de triéthylbenzylammonium et 20 g de NaOH à 50% sont agités à temp. ambiante pendant 24 hr. Après traitements habituels, on récupère par distillation 5 g d'alcool éthylique et 11.5 g de **19**. Rend 60%. Eb: 116–120°/0.4 mm Hg. Chromatographie sur gel de silice (ether diéthylique-pentane 10-90): premier diastéréoisomère: IR (CCl₄): 3624 cm⁻¹ (OH libre), 3604 cm⁻¹ (OH associé intramol.) 3460 cm⁻¹ (OH associé intermol.). RMN ¹H (60 MHz), δ ppm (TMS) 1.26 (d, J = 6.2 Hz, 3 H); 1.0 à 1.9 (massif, 9 H); 2.05 à 2.6 (m, 2 H); 3.8 (q, J = 6.2 Hz, 1 H). Deuxième diastéréoisomère IR (CCl₄): 3625 cm⁻¹; 2460 cm⁻¹. RMN ¹H (60 MHz), δ ppm (TMS) 1.31 (d, J = 6.2 Hz, 3 H); 0.9 à 2.3 (massif, 11 H); 3.70 (q, J = 6.2 Hz, 1 H). Trouvé, C: 36.7; H: 4.7; calc, C: 36.24; H: 4.69.

Traitement de l'alcool 19

Après 90 min à 60°, on isole le dibromo-7,7 (bromo-l'éthyl)-1 bicyclo[4.1.0]heptane (ce même tribromure est obtenu par traitement de **19** avec PBr₃). RMN ¹H δ ppm (TMS) 1.73 et 1.80 (2 d, J = 6.5 Hz, 3 H); 4.03 et 4.2 (2 q, J = 6.5 Hz, 1 H). Après 90 min à 100°, on isole par CPV (130°, Carbowax 20 M/Chromosorb P) **20** et **21** (75%) et **22** (15%). RMN ¹H (60 MHz) de **20**, 1.24 (t, J = 7.5 Hz, 3 H); 4.43 (s, 2 H); 7.25 (s, élargi, 4 H); RMN ¹H de **21**, 1.275 (t, J = 7.5 Hz); 4.50 (s, 2 H); 7.25 (s, élargi, 4 H). Remis dans les conditions de la réaction pendant 30 min, **22** se transforme en un mélange de **20** et **21** (30%).

Dibromo-1,2 (bromo-l'éthyl)-3 cycloheptène 22

RMN ¹H, δ ppm (TMS) 1.81 (d, J = 6.2 Hz, 3 H), 1.3 à 2 (massif), 2.7 à 3.7 (massif), 4.43 (q, dédoublé, J = 6.2 et J = 10 Hz, 1 H). SM *m/e*: 364, 362, 360, 358 (M⁺, 4; 10; 10; 2%); 284, 283, 282, 281, 280, 279, 278 (M⁺-BrH ou Br, 2; 4; 4; 10; 10; 4; 3; %); 255, 253, 251 (M⁺-C₂H₄Br, 60; 100; 60%); 175, 174, 173, 172, 171, 170 (bromotropylium, 4; 22; 26; 30; 26; 4%); 159, 157 (bromotropylium-CH₂, 11; 9%); 93, 92, 91 (tropylium, 27; 66; 62%); 74 (tropylium-CH, 27%); 65 (tropylium-C₂H₂, 22%). Trouvé C, 29.4; H, 3.6; calc C, 29.91; H, 3.60%.

Traitement de l'alcool 28

Après 90 min à 100°, on isole par CPV (110°, Carbowax 20M/Chromosorb P) le bromure de benzyle (35%), **30** (35%) et 6 pics de produits non identifiés. Tribromo-3,3,4 cycloheptène **30**, RMN ¹H (250 MHz) δ ppm (TMS) 1.6 (m, 2 H); 2.0 (m, 3 H); 2.46 (m, 1 H); 3.25 (s, élargi); 5.88 (d, d'un système AB, J = 10 Hz); 6.02 (d, perturbé d'un système AB). RMN ¹³C (25.159 MHz), δ ppm (TMS), 21.47 (t, CH₂), 24.99 (t, CH₂); 29.0 (t, CH₂); 53.12 (s, C); 59.18 (d, CH); 127 (d, CH=); 132 (d, CH=). SM *m/e*: 336, 334, 332, 330 (M⁺, 0.6; 1.2; 1.2; 1.0%); 308, 306, 304, 302 (M⁺-C₂H₄, 0.5; 1; 1; 0.5%); 271, 269, 267, 265 (M⁺-C₂H₅, 1; 2; 1.5; 1%) 268, 266, 264, 262 (M⁺-C₂H₆, 1; 1.5; 3; 1.5%); 255, 253, 251 (M⁺-BrH, 3; 5; 4%); 201, 199, 197 (C₄H₇Br, 1.5; 3; 1.5%); 174, 172 (M⁺-2Br, 4; 4%); 173, 171 (M⁺-Br-BrH, 15; 15%) 161, 159, 157 (M⁺-CH₃Br₂, 3; 4.5; 3%); 93, 92, 91 (tropylium 24, 30; 80%); 82, 81, 80, 79, 78,

77 (24; 100; 27; 65; 20; 53%); 67 (12%); 65 (36%); 63 (20%); 55, 53, 51, 50 (16; 24; 40; 28%). Trouvé C, 24.8; H, 2.7; calc C, 25.22; H, 2.70.

Traitement de l'alcool 19 par H₂SO₄. Obtention de 26

1 ml d'alcool **19** est additionné à -20°C à 10 ml d'H₂SO₄ conc en solution dans 8 ml de CH₂Cl₂. Après traitements habituels, on isole par CPV sur colonne réoplex, le dibromure **26**: RMN ¹H (60 MHz) ppm (TMS): 1.61 (d, J = 7 Hz, 3 H), 1.5 à 2.5 (m, 7 H), 3.03 (m, 1 H), 5.36 (q, J = 7 Hz, 1 H). SM: *m/e* 282, 280, 278 (M⁺, 28, 54, 25), 201, 199 (M⁺-2Br, 45%); 120, 119 (M⁺-2Br, 68, 97); 105 (M⁺-2Br-CH₃, 34%); 93, 92, (14, 37%); 91 (100%); 77 (28%); 76 (22%); 75 (28%); 65 (25%). Trouvé C, 38.2; H, 4.0; calc C, 38.57; H, 4.28%.

Traitement de l'alcool 10 par H₃PO₄ à 85% (X = Cl)

L'alcool **10** (2 g) est traité à reflux par 15 ml de H₂PO₄ à 85% pendant 10 hr. Après entraînement à la vapeur, on récupère 75% de produit brut. On isole par CPV préparative (Carbowax 20M/Chromosorb P): **11** (15%), **13** (30%), **12** (35%), **10** (20%). Diméthyl-2,4 cyclopentène-2 one **11**: RMN ¹H, δ ppm (TMS): 1.20 (d, J = 7 Hz, 3 H); 1.77 (s, élargi, J = 1.5 Hz, 3 H); 2.01 (d, J = 2 Hz, 1 H); 2.47 (d, J = 6.5 Hz, 1 H); 2.93 (m, 1 H); 7.3 (m, 1 H). IR: 1710 cm⁻¹. Trans méthyl-2 hexène-4 one-3 ol-2 **13**: IR: 3430, 1685, 1625 cm⁻¹. RMN ¹H, δ ppm (TMS): 1.33 (s, 6 H); 2.0 (d, dédoublé, J = 6.8 Hz et J = 1.5 Hz, 3 H); 6.52 (q, dédoublé, J = 15 Hz et J = 1.5 Hz, 1 H); 7.15 (d, dédoublé, J = 6.8 Hz et J = 1.5 Hz, 1 H). Diméthyl-3,5 cyclopentène-2 one **12**: IR: 1705 et 1625 cm⁻¹. RMN ¹H, δ ppm (TMS): 1.12 (d, J = 6.8 Hz, 3 H); 2.13 (s, élargi) 2.0 à 3.0 (massif, 6 H), 5.85 (s, élargi, 1 H). Dichloro-1,1 diméthyl-2,2 (éthanol-1')-3 cyclopropane **10**: IR 3600, 3405 cm⁻¹; RMN ¹H, δ ppm (TMS): 1.23 (d, J = 6.4 Hz, 3 H); 1.23 (s, 3 H); 1.38 (s, 3 H); 3.73 (q, dédoublé, J = 6.4 Hz et J = 9.8 Hz, 1 H).

Traitement de l'alcool 19 par H₃PO₄ molaire

L'alcool **19** (2 g) est dissous dans 30 ml de H₃PO₄ M (7 g de H₃PO₄ à 85% et 50 ml d'eau) et porté à reflux pendant 12 hr. On entraîne à la vapeur et sépare par chromatographie sur gel de silice (ether diéthylique-pentane). Acide éthyl-2 cyclohexène carboxylique **27**: IR 3400, 1715, 1658 et 1625 cm⁻¹; RMN ¹H, δ ppm (TMS): 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 3 H); 2.33 (m, 4 H); 1.67 (m, 6 H); 6.4 (1 H). SM *m/e*: 154 (M⁺, 1.7%); 139 (M⁺-CH₃, 1.1%); 126 (M⁺-C₂H₄, 2.2%); 114 (M⁺-C₃H₆, 27%); 113 (M⁺-C₃H₅, 24%); 96 (M⁺-C₃H₄-H₂O, 5.5%); 85 (C₄H₇O₂, 11%); 67 (C₄H₇O, 15%); 57 (C₄H₉, 100%). Trouvé C, 69.9; H, 9.2; calc C, 70.13; H, 9.09%.

Traitement du tribromure 30 par NO₃Ag

200 mg de **30** sont chauffés à reflux dans une solution molaire de NO₃Ag dans l'eau. Après extraction à l'ether, lavage à neutralité on isole le dibromure **31**. IR: 1640 cm⁻¹; RMN ¹H, δ ppm (TMS) (CDCl₃): 6.0 (d, détriplé, J = 9 Hz, J = 4 Hz); 6.42 (d, J = 9 Hz). SM: *m/e* 254, 252, 250 (M⁺, 11.9; 24.8; 11.9%); 239, 237, 235 (M⁺-CH₃, 2.0; 4.6; 2%); 173, 171 (M⁺-Br, 26.6; 27.6%); 158, 156 (M⁺-CH₂Br, 4.5; 4.7%); 145, 143 (M⁺-Br-C₂H₄, 1.4; 1.6%); 119, 117 (M⁺-Br-C₄H₆, 4.1; 3.7%), 92, 91, 90, 89 (ion tropylium, 83.2; 100; 4; 8.4%); 65 (tropylium-C₂H₄, 27.3%); 63 (tropylium-C₂H₄, 19.4%). Trouvé C, 33.7; H, 3.2; calc C, 33.33; H, 3.17%.

REFERENCES

- ¹T. Hiyama, M. Tsukanaka et H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3713 (1974); ²N. Finch, J. J. Fitt et I. H. C. Hsu, *J. Org. Chem.* **36**, 3191 (1971); ³A. A. Schegolev, W. A. Smit, G. V. Toibur et V. F. Kucherov, *Tetrahedron Letters* 3373 (1974); ⁴G. McAlpine, R. A. Raphael, A. Shaw, A. W. Taylor et H. J. Chem. Soc., *Perkin I* 410 (1976); ⁵G. Piancattelli G. David et M. D'Auria, *Tetrahedron* **34**, 2775 Jadhav, S. B. Thakur et S. C. Bhattacharyya **16B**, 280 (1978); ⁶T. Hiyama, M. Shinoda *Chem. Soc.* **101**, 1599 (1979); ⁷A. F. Schwindeman et P. Magnus, *J. Org. Chem.* **34**, 2775; ⁸C. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. France* **1979**, 1165 (1).

⁴Y. Gaoni, *Ibid.* 3277 (1978).

⁵T. Hiyama, M. Shinoda et H. Nozaki, *Ibid.* 771 (1978).

⁶J. M. Conia et M. L. Leriverend, *Ibid.* 2101 (1968) et *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2981 (1970).

^{7a}H. Nozaki et M. Kurita, *Tetrahedron Letters* 3635 (1968); ^bR. Noyori, Y. Ohnishi et M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5105 (1972).

⁴C. Santelli, *Tetrahedron Letters* 2893 (1980).

⁹T. Hiyama, M. Tsukanaka et H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3713 (1974) et *Bull. Chem. Soc. Japan* **53**, 1010 (1980).

¹⁰P. J. Scheuer, *Marine Natural Products*, Vol. I. Academic Press, Londres (1978).

¹¹D. B. Stierle, R. M. Wing et J. J. Sims, *Tetrahedron* **35**, 2855 (1979).