

RÉACTIONS DE TRANSCÉTALISATION—III APPROCHE QUANTITATIVE DE LA SÉLECTIVITÉ ET DU RENDEMENT POUR LES MOLÉCULES DIFONCTIONNELLES

G. BAUDUIN, D. BONDON, Y. PIETRASANTA* et B. PUCCI

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,
8, rue Ecole Normale, 34075 Montpellier Cédex, France

(Received in France 26 February 1979)

Résumé—L'existence d'un équilibre de transcétalisation entre les fonctions d'une même molécule est mise en évidence. L'application des règles de la thermodynamique permet alors d'établir des équations mathématiques reliant les rendements aux énergies relatives de cétalisation et à l'excès de réactif. Les expériences réalisées sur des composés simples attestent la validité du modèle mathématique proposé. Ainsi, pour une molécule difonctionnelle quelconque, on peut calculer les énergies relatives de cétalisation de chaque fonction à partir d'une expérience simple, puis déterminer la nature et l'excès du réactif nécessaires pour effectuer la réaction de transcétalisation dans les meilleures conditions de rendement ou de sélectivité.

Abstract—Evidence for an intramolecular transketalization equilibrium in a polyfunctional molecule is described. Using thermodynamic rules, it is possible to establish mathematical equations linking yields with relative ketalization energies and excess of reagent. Experiments with simple compounds are in good agreement with the results obtained from the mathematical model. Thus, for any bifunctional molecule, one can calculate the relative ketalization energy of each function from a simple experiment, and then determine the nature and the excess of the reagent which are necessary to realize the transketalization reaction in the best conditions of yield or selectivity.

Le but du présent travail est d'établir quelques règles quantitatives qui permettront de prévoir et de choisir les meilleures conditions pour réaliser la cétalisation sélective de molécules dicétoniques ou la décétalisation de molécules dicétalisées.

Nous avons montré¹ que la réaction entre une cétone et un cétal quelconques conduit à un équilibre thermodynamique de transcétalisation. Ainsi, les énergies relatives de cétalisation que nous avons définies (enthalpie libre à 20° de la réaction de chaque cétone avec l'éthyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 (M.E.D.)) représentent la réactivité relative de ces cétones dans la réaction de transcétalisation.

Nous avons ensuite déterminé les valeurs des énergies de cétalisation de quelques cétones simples¹ et étudié l'influence des facteurs stériques et électroniques sur la réactivité de ces cétones.²

L'application de ces résultats à des molécules polyfonctionnelles n'est possible qu'à deux conditions: (a) les cétones (ou les cétales) de la molécule doivent être indépendantes, c'est-à-dire, que la cétalisation (ou la décétalisation) d'une fonction ne doit en affecter aucune autre² et (b) les diverses fonctions d'une même molécule doivent être en équilibre de transcétalisation. C'est-à-dire que les cétales de la molécule peuvent se comporter comme agents cétalisants des cétones de la même molécule et inversement.

Il est donc nécessaire, dans un premier temps, de démontrer l'existence d'un équilibre de transcétalisation entre les fonctions d'une même molécule.

Mise en évidence de l'équilibre de transcétalisation entre les fonctions d'une même molécule

Considérons par exemple le méthyl-8a dioxo-1,6 perhydronaphtalène cis 1. Nous savons³ que, par réaction avec un excès de M.E.D. on obtient un mélange contenant 70% de composé dicétalisé et 30% de monocétal 2

en position 6. La fonction oxo-6 a donc une énergie de cétalisation plus faible que la fonction oxo-1.² Le monocétal 3,³ placé en solution dans le benzène en présence d'acide p-toluène sulfonique (P.T.S.) pendant 24 h à 20°, conduit exclusivement à son isomère 2. L'équilibre est alors atteint et la transformation s'effectue à 95%.

Ce phénomène est plus facile à observer en série hydrindanique, où les différences d'énergie de cétalisation sont plus importantes.^{1,2} Le dicétal 4, traité dans les mêmes conditions que précédemment est intégralement transformé en son isomère 5.⁴ Le cétal de la dialkylcétone n'est pas affecté au cours de la réaction de transcétalisation.²

Nous pouvons citer un autre exemple en série hydrindanique. Nous avons observé au cours de travaux antérieurs³ que la cétalisation par le M.E.D. du méthyl-7a dioxo-1,5 hydrindane cis 6 conduit exclusivement au monocétal en 5,7. Le monocétal cis en position 1,8, obtenu à partir de son homologue insaturé 9, doit donc, dans les conditions habituelles de transcétalisation, être intégralement converti en son isomère 7, thermodynamiquement le plus stable. Ceci est confirmé par l'expérience.

Ce résultat a pu être confirmé en série hydrindanique non substituée et nous a conduits à revoir certaines attributions de structure que nous avions alors effectuées. En effet, le produit résultant de la réduction de l'hydrindanone 9 par le lithium dans l'ammoniac liquide n'est pas l'isomère trans 10, mais le composé 8 à jonction de cycles cis. Nous avons pu établir qu'avant analyses, le composé 8 s'est isomérisé en 7, certainement au cours de la purification sur colonne de silice. Nous avons, en effet, vérifié que cette isomérisation est totale lorsque le monocétal 8 est abandonné pendant 48 h à 20° dans le tétrachlorure de carbone en présence d'une faible quantité de silice. D'ailleurs, si nous reprenons l'étude des effets de solvant en RMN sur le dicétones cis 6 et

Prévision quantitative des réactions de transcétalisation sur des molécules difonctionnelles

L'application des équations de la thermodynamique aux réactions de transcétalisation permet d'en calculer le résultat à partir des énergies relatives de cétalisation ΔG des fonctions mises en jeu. Plus particulièrement, il est possible de prévoir le rendement et la sélectivité de la réaction d'une molécule difonctionnelle avec un réactif donné.

Le choix des modèles expérimentaux paraît délicat, puisqu'il faut connaître avec précision les ΔG^0 de chaque fonction. Toutefois, nous venons de montrer qu'une molécule polyfonctionnelle dont les fonctions sont indépendantes se comporte comme si ses fonctions étaient sur des molécules différentes. Il s'ensuit que, pour la cétalisation, par exemple, on peut utiliser comme modèle des mélanges de deux cétones en proportions équimoléculaires avec un cétal en excès comme réactif. A partir de cétones et de cétales dont nous connaissons les ΔG , nous pouvons effectuer une série d'expériences et comparer les résultats obtenus avec les calculs.

Considérons tout d'abord la cétalisation de deux cétones différentes par le même agent cétalisant. L'équilibre de transcétalisation s'écrit alors:

De même, appelons Y la constante de l'équilibre II:

$$Y = \frac{x_1(x_1 + x_2)}{(1 - x_1)(E - x_1 - x_2)} = \exp \left(\frac{\Delta G_3 - \Delta G_1}{RT} \right). \quad (2)$$

Dans le cas de la décétalisation, Z et Y ont la même expression au signe du terme exponentiel près.

En supposant connus ΔG_1 , ΔG_2 et ΔG_3 , nous disposons donc de deux équations à deux inconnues x_1 et x_2 . Toutefois, le système d'équations à résoudre n'admet pas de solution mathématique simple. Aussi, nous avons opéré par approximations successives (voir note 1).

Nous avons vérifié ces déterminations théoriques sur une série de réactions de cétalisation, à partir d'un mélange équimoléculaire de 2 cétones et d'un cétal en excès, ou de décétalisation, dans des conditions analogues avec deux cétales et une cétone en excès.

On voit que dans le cas des réactions de décétalisation (Tableau 1) ou de cétalisation (Tableau 2), la concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est bonne dans la limite des erreurs expérimentales.

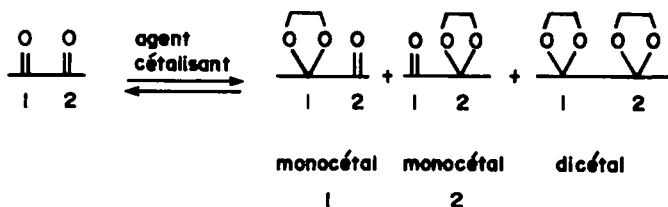
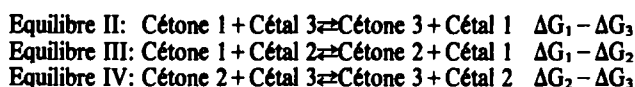
Ces résultats peuvent s'appliquer aux molécules

Equilibre	I: Cétone 1 + Cétone 2 + 2 Cétal 3 $\rightleftharpoons$ Cétal 1 + Cétal 2 + 2 Cétone 3					
Proportions initiales:	1	1	E	0	0	0
A l'équilibre:	$1 - x_1$	$1 - x_2$	$E - x_1 - x_2$	x_1	x_2	$x_1 + x_2$

Chaque couple cétone-cétal est en équilibre avec chacun des autres. L'enthalpie libre de ces équilibres est reliée directement aux énergies relatives de cétalisation ΔG_1 , ΔG_2 et ΔG_3 des couples cétone-cétal 1,2 et 3.¹

difonctionnelles. Considérons, par exemple, la réaction de cétalisation d'une molécule dicétonique.

Si la cétone 2 est plus réactive que la cétone 1 ($\Delta G_2 < \Delta G_1$ et donc $x_2 > x_1$), on n'observe pas expérimentale-



De ces trois équilibres, deux seulement sont indépendants. Appelons Z la constante de l'équilibre III, on peut alors écrire:

$$Z = \frac{x_1(1 - x_2)}{x_2(1 - x_1)} = \exp \left(\frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{RT} \right). \quad (1)$$

¹ Rappelons que les énergies relatives de cétalisation sont définies par rapport au couple M.E.C./M.E.D. C'est l'enthalpie libre à 20° de la réaction:



ment la formation de monocétal 1, seul le monocétal 2 se forme à côté du dicétal. Dans ces conditions x_2 représente le nombre total de moles de monocétal et de dicétal formé à partir d'une mole de dicétone, c'est le rendement R de la cétalisation; x_1 est le rendement en dicétal; la différence $R_m = x_2 - x_1$ représente le rendement en monocétal; l'indice $i = (x_2 - x_1)/x_2$ exprime le rendement en monocétal par rapport à l'ensemble des cétales formés. Plus cet indice est grand, plus la cétalisation est sélective.

On peut appliquer les mêmes définitions à la décétalisation à condition d'inverser l'ordre des facteurs énergétiques ($\Delta G_1 < \Delta G_2$ pour $x_2 > x_1$).

Tableau 1. Réactions de décétylisation

N°	COMPOSE 1	COMPOSE 2	COMPOSE 3	E	$\Delta G_2 - \Delta G_1$ cal	$\Delta G_3 - \Delta G_1$ cal	ORDRE des ΔG	i _{exp}	Rt temps	i _{calc}	Rt _{calc}
1			cycloheptanone	10	2120	2250	$\Delta G_3 > \Delta G_2 > \Delta G_1$	89	62	83	87
2			cyclooctanone	20	2120	3500	$\Delta G_3 > \Delta G_2 > \Delta G_1$	94	72	92	70
3		cétal de la cyclo-octanone		10	3500	2120	$\Delta G_2 > \Delta G_3 > \Delta G_1$	87	99	83	99
4			cyclooctanone	10	270	1650	$\Delta G_3 > \Delta G_2 > \Delta G_1$	18,5	54	22	49
5		cétal de la para-méthyl acéto-phenone		10	1010	2120	$\Delta G_3 > \Delta G_2 > \Delta G_1$	68	56	64	62
6		cétal de la para-méthyl acéto-phenone	Méthyl benzyl cétone	10	1010	1300	$\Delta G_3 > \Delta G_2 > \Delta G_1$	49	92	47	81
7		cétal de la para-méthyl acéto-phenone		5	1010	200	$\Delta G_2 > \Delta G_3 > \Delta G_1$	28	73	31	90

Sur ce tableau : 1 = $\frac{\text{(cétone 2)}}{\text{(cétone 1)} + \text{(cétone 2)}}$

Tableau 2. Réactions de cétalisation.

N°	COMPOSE 1	COMPOSE 2	COMPOSE 3	E	ΔG_1 cal	$-\Delta G_2$ cal	$\Delta G_1 - \Delta G_3$ cal	ORDRE des ΔG	i_{exp}	Rdt i_{exp}	i_{calc}	Rdt i_{calc}
8			cétal de la paranitro acétophénone	5	2120	1110	1110	$\Delta G_1 > \Delta G_3 > \Delta G_2$	68	96	68	94
9			cétal de la paranitro acétophénone	10	2120	1110	1110	$\Delta G_1 > \Delta G_3 > \Delta G_2$	47	90	52	97
10			cétal de la paranitro acétophénone	20	2120	1110	1110	$\Delta G_1 > \Delta G_3 > \Delta G_2$	35	99	36	98
11		paranitro acétophénone		5	1110	2120	2120	$\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$	69	48	73	53

Sur ce tableau : $i = \frac{(\text{cétal 2})}{(\text{cétal 1}) + (\text{cétal 2})}$

Le calcul permet donc d'accéder directement à des grandeurs caractéristiques du rendement et de la sélectivité de la cétalisation ou de la décétalisation de molécules difonctionnelles. De plus, le bon accord obtenu entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées justifie l'emploi du calcul pour dégager des règles générales d'optimisation des conditions de monocétalisation ou de monodécétalisation. Inversement, les équations que nous avons définies peuvent servir à la détermination des énergies relatives de cétalisation dans des molécules difonctionnelles quelconques.

Détermination des conditions optimales de monocétalisation de molécules dicétoniques

Appelons δ_0 la différence des énergies de cétalisation des deux fonctions de la molécule et δ_A la différence des énergies de cétalisation de la fonction 1 (la moins réactive) et de l'agent cétalisant ou décétalisant:

Pour la cétalisation: $\delta_0 = \Delta G_1 - \Delta G_2$ $\delta_A = \Delta G_1 - \Delta G_3$

Pour la décétalisation: $\delta_0 = \Delta G_2 - \Delta G_1$ $\delta_A = \Delta G_3 - \Delta G_1$

δ_0 est constant pour une molécule donnée et δ_A caractérise alors le réactif cétalisant ou décétalisant.

Nous avons calculé les valeurs de i , R et R_m pour 8 valeurs de δ_0 (comprises entre 200 et 3700 calories), 10 valeurs de δ_A (comprises entre -400 et +4100 calories) et 4 valeurs de $E = 2, 5, 10, 20$. Nous portons i et R_m en fonction de δ_A à δ_0 constant et nous obtenons 8 faisceaux de courbes dont l'allure générale est semblable. A titre d'exemple, la Fig. 1 représente le faisceau de courbes obtenu pour $\delta_0 = +1200$ calories.

Ces courbes nous permettent de tirer plusieurs conclusions: (a) pour un réactif (δ_A) et un excès E donnés, la sélectivité de la réaction caractérisée par i augmente avec δ_0 . Ce résultat est vérifié expérimentalement par les essais 3 et 5 du Tableau 1. (b) pour une molécule difonctionnelle (δ_0) donnée, i croît quand δ_A augmente (essais 5 et 6 du Tableau 1) et diminue lorsqu'on augmente l'excès de réactif (essais 8, 9 et 10 du Tableau 2). Si δ_A est suffisamment grand, i varie très peu en fonction de l'excès de réactif. (c) enfin, pour molécule donnée, le rendement en monocéfal passe par un même maximum quels soient la nature et l'excès de réactif (Fig. 1).

Ces courbes nous permettent de conclure que, pour une dicénone quelconque, la réaction de cétalisation est d'autant plus sélective que l'énergie de cétalisation ΔG_3 de l'agent cétalisant est plus petite en valeur algébrique. Le raisonnement inverse s'applique pour la décétalisation.

En reprenant les équations thermodynamiques, on peut établir que, pour une molécule difonctionnelle, la valeur maximum du rendement en monocéfal (R_m)_{max} est reliée à δ_0 par l'intermédiaire de $Z = \exp(-\delta_0/RT)$:

$$(R_m)_{\max} = \frac{(1 - \sqrt{Z})^2}{1 - Z} = \frac{1 - \sqrt{Z}}{1 + \sqrt{Z}}$$

La valeur de i correspondant à cette valeur de (R_m)_{max} est:

$$i_0 = 1 - \sqrt{Z} \quad (\text{voir note 2}).$$

La valeur maximum de R_m est bien indépendante du réactif employé. A cette valeur correspond un indice i_0 qui ne dépend également que de la molécule difonctionnelle sur laquelle on effectue la réaction. Les valeurs de (R_m)_{max} et de i_0 sont calculables directement à partir des énergies de cétalisation des deux fonctions de cette molécule.

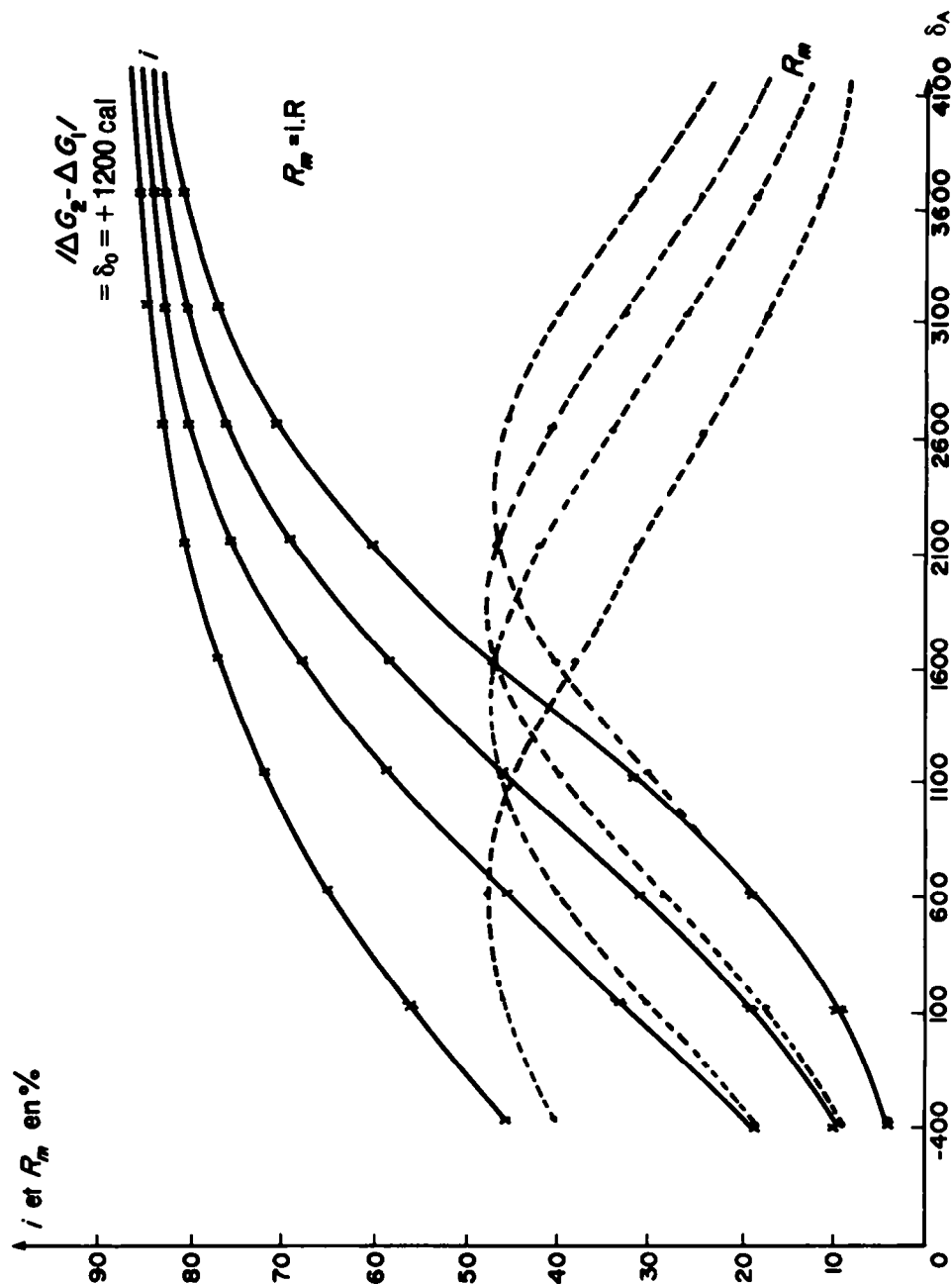


Fig. 1.

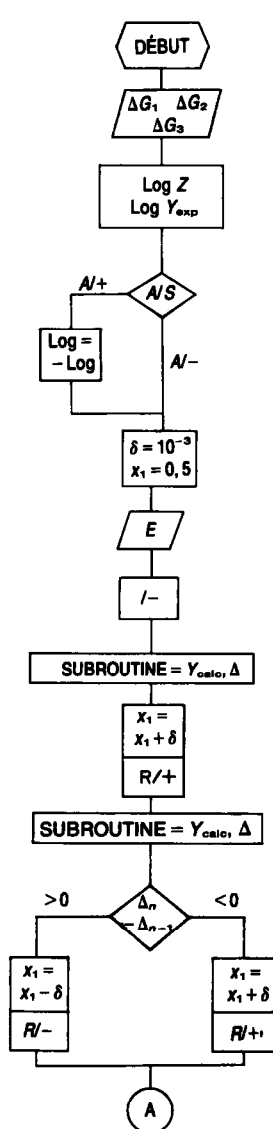
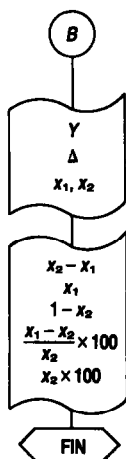
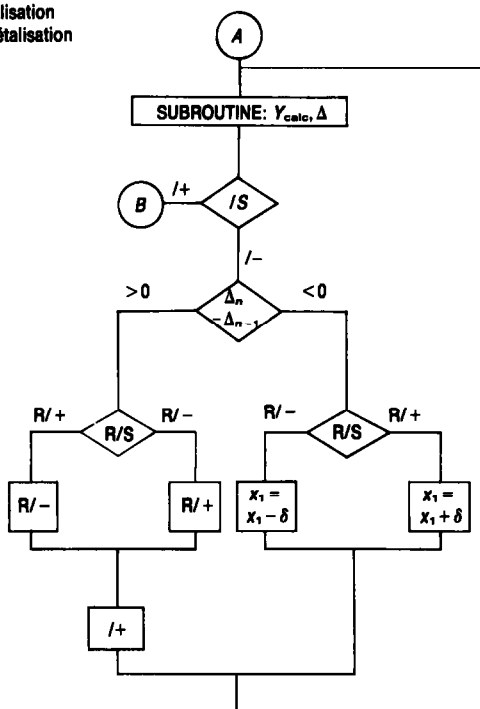


Fig. 2.

A/- Cétalisation
A/+ Décétalisation



FIN

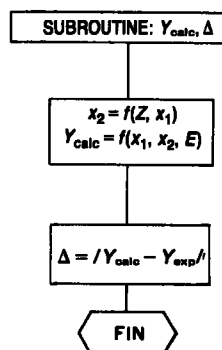


Fig. 3.

Enfin, pour un réactif donné, on peut calculer $Y = \exp(-\delta_A/RT)$ et établir à partir des équations thermodynamiques, une relation entre i , E , Y et Z (voir note 2). Cette relation permet de calculer un paramètre lorsque les trois autres sont connus ou fixés. Ainsi, on peut calculer l'excès E_0 de réactif (caractérisé par Y) pour obtenir $(R_m)_{max}$:

$$E_0 = \frac{Y + \sqrt{Z}}{Y}$$

L'approche théorique des réactions de transcétalisation permet donc d'établir des règles précises et quantitatives pour effectuer ces réactions dans les meilleures conditions expérimentales.

Application à la cétalisation ou à la décétalisation sélective d'une molécule polyfonctionnelle quelconque

Nous étudions le cas le plus simple des molécules difonctionnelles.

Pour pouvoir calculer les meilleures conditions de cétalisation, ou de décétalisation sélective, il est nécessaire de déterminer, dans un premier temps, les énergies de cétalisation des fonctions de la molécule étudiée. Pour cela, il suffit de traiter la molécule par un agent cétalisant (ou décétalisant) d'énergie ΔG_3 connu en excès connu E. Après réalisation de l'équilibre, on mesure le rendement en monocétal R_m et le rendement en dicétal (ou dicétone) R_d . On peut alors établir les formules suivantes:

$$\Delta G_1 = \Delta G_3 - 0.58 \log_{10} \frac{R_d(2R_d + R_m)}{(1 - R_d)(E - 2R_d - R_m)}$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + 0.58 \log_{10} \frac{R_d(1 - R_d - R_m)}{(R_d + R_m)(1 - R_d)}$$

en kcal/mole à 20°.

Pour obtenir une bonne précision dans la détermination de ΔG_1 et ΔG_2 , il convient de choisir l'agent cétalisant (ou décétalisant) tel que les valeurs de R_m et R_d soient aussi voisines que possible de 0.5. Pour ce faire, les valeurs des énergies de cétalisation des cétones simples¹ et l'influence des facteurs stériques et électroniques sur ces énergies² permettent, dans bien des cas, de choisir l'agent cétalisant (ou décétalisant) le plus adéquat.

Considérons, par exemple, la dicétone 1. Sa cétalisation par le cétal de la cyclopentanone, d'énergie de cétalisation $\Delta G_3 = +0.47$ kcal, en excès de 5 moles pour 1, conduit à des valeurs $R_m = 0.554$ et $R_d = 0.353$ (mesurées par chromatographie en phase vapeur). On peut calculer alors les énergies de cétalisation des deux cétones du composé 1: $\Delta G_1 = +1.45$ kcal et $\Delta G_2 = -0.2$ kcal. Avec le cétal de la cyclohexanone comme agent cétalisant, dans les mêmes conditions, on obtient $R_m = 0.72$ et $R_d = 0.035$. La très faible valeur de R_d entraîne une erreur relative importante sur la valeur de ΔG_2 et, dans une moindre mesure de ΔG_1 .

Les valeurs élevées obtenues pour les énergies de cétalisation des deux carbonyles de la dicétone 1 montrent que les effets stériques ne suffisent pas à rendre entièrement compte des variations des énergies de cétalisation des cétones simples, mais qu'il faut prendre en considération d'autres facteurs, qui font peut être intervenir la transmission conformationnelle. A partir des valeurs de ΔG_1 et ΔG_2 des fonctions de la décaline dione 1, on peut calculer les conditions optimales de cétalisation sélective de cette dicétone par le M.E.D. Le rendement maximum en monocétal est de 61% correspondant à un indice de monocétalisation $i = 0.76$ et à un excès de M.E.D. $E = 3.94$. L'expérience effectuée avec un excès de 4 moles de M.E.D. pour 1 mole de dicétone conduit effectivement à des valeurs très proches des valeurs calculées (voir également note 3). Il faut remarquer que l'on pourrait augmenter l'indice de monocétalisation en choisissant un agent cétalisant de plus faible énergie de cétalisation ou en diminuant l'excès de réactif (voir Fig. 1), mais ce serait au détriment du rendement en monocétal.

Cet exemple montre bien quel peut être l'intérêt pour la synthèse organique des réactions de transcétalisation et de l'approche théorique de ces réactions à partir des énergies de cétalisation. Dans le cas des molécules poly-

fonctionnelles, les équations thermodynamiques conduisent à des systèmes beaucoup plus complexes. Ce problème peut, toutefois, être résolu si l'on considère les fonctions de la molécule deux à deux en se ramenant ainsi au cas le plus simple des molécules difonctionnelles. Enfin, dans la plupart des cas, la stratégie de la synthèse pourra faire intervenir un choix entre deux décisions peu conciliables: augmenter la sélectivité ou augmenter le rendement en monocétal.

Note 1

Considérons le cas de la réaction de cétalisation. Nous calculons d'abord:

$$Z = \exp \frac{(\Delta G_2 - \Delta G_1)}{RT} \text{ et } Y = \exp \frac{(\Delta G_3 - \Delta G_1)}{RT}.$$

On peut alors calculer, pour toute valeur de x_1 :

$$x_2 = \frac{x_1}{Z(1 - x_1) + x_1}$$

puis

$$Y_{\text{calc}} = \frac{x_1(x_1 + x_2)}{(1 - x_1)(E - x_1 - x_2)}$$

et enfin

$$\Delta = |Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}}|.$$

Partant d'une valeur de x_1 fixée arbitrairement à 0.5; on la fait varier dans le sens correspondant à la diminution de Δ , par incréments $\delta = 0.001$ jusqu'à ce que l'on atteigne la valeur minimum.

Les calculs ont été programmés sur une calculatrice OLIVETTI P 602 selon l'organigramme Fig. 2.

Note 2

A partir des relations $x_2 - x_1 = R_m$, $x_2 = x_1/[Z(1 - x_1) + x_1]$, $i = (x_2 - x_1)/x_2$, on trouve:

$$R_m = \frac{i(1 - i - Z)}{(1 - i)(1 - Z)}$$

$$x_1 = \frac{1 - i - Z}{1 - Z}$$

$$x_1 + x_2 = \frac{(1 - i - Z)(2 - i)}{(1 - i)(1 - Z)}.$$

L'équation (II) conduit à l'équation générale qui relie E, Y, Z et i:

$$\begin{aligned} EYZ^2 - EYZi - EYi^2 - YZi^2 - Yi^3 + EYi + 2YZi \\ + 3Yi^2 + Zi^3 + 2Zi^2 + i^3 - 2Yi - 6Zi - 2Z^2 \\ - 4i^2 + 4Z + 5i - 2 = 0. \end{aligned}$$

La dérivée de R_m par rapport à i est égale à:

$$\frac{dR_m}{di} = \frac{(1 - i)^2 - Z}{(1 - i)^2(1 - Z)}.$$

Cette dérivée s'annule pour $i = 1 \pm \sqrt{Z}$, i étant par définition inférieur à 1, la seule racine retenue sera donc $i_0 = 1 - \sqrt{Z}$.

Note 3

Lorsque nous avons effectué la transcétalisation de la dicétone 1 par le M.E.D.³ nous avons obtenu 30% de monocétal et 70% de dicétal ($i = 0.3$). Contrairement à ce que nous pouvions penser alors, l'excès de réactif n'est pas indifférent. On peut calculer à partir de l'équation générale (voir note 2), que pour $i = 0.3$, il est nécessaire d'employer un excès de M.E.D. de 45 moles pour 1 mole de dicétone. Si l'on cétalise le composé 1 dans ces conditions, on obtient effectivement les monocétal et dicétal en proportions sensiblement égales aux proportions calculées avec un rendement global de 95% (Théorique: 97%).

Remerciements—Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Gérard Lamaty et Monsieur Claude Moreau pour leurs conseils et l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

¹G. Bauduin, Y. Pietrasanta et B. Pucci, *Tetrahedron* **33**, 3105 (1977) et réfs citées.

²G. Bauduin, D. Bondon, Y. Pietrasanta et B. Pucci, *Ibid.* **34**, 3269 (1978) et réfs citées.

³G. Bauduin et Y. Pietrasanta, *Ibid.* **29**, 4225 (1973).

⁴D. Bondon, Thèse de Doctorat, Montpellier (1977).

⁵B. Pucci, Thèse de Doctorat, Montpellier (1976).

⁶W. S. Johnson, D. S. Allen Jr, R. R. Hindersinn, G. N. Sausen et R. Pappo, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2181 (1962).