

DECOMPOSITION DES TOSYLHYDRAZONES CYCLIQUES PAR LES ORGANOLITHIENS RELATIONS ENTRE LA REACTIVITE ET LA CONFORMATION

J. CASANOVA et B. WAEGELL*

Laboratoire de Stéréochimie associé au CNRS, Université d'Aix-Marseille III, Centre de St-Charles, place Victor-Hugo, 13003 Marseille, France

(Received in France 17 July 1974; Received in the UK for publication 14 October 1974)

Résumé—Les tosylhydrazones des cyclanones de 7 à 15 atomes de carbones sont décomposées à température ambiante par le MeLi ou le BuLi dans l'éther ou l'hexane. On obtient exclusivement les produits d'élimination. Les proportions d'oléfines cis et trans dépendent de la taille du cycle. Ces valeurs sont analysées en fonction des conformations les plus probables des tosylhydrazones.

Abstract—Tosylhydrazones of a series of cyclanones containing from 7 to 15 carbon atoms are decomposed at room temperature by MeLi or BuLi in ether or hexane, to yield elimination products exclusively. The ratio of cis and trans olefins depends on the size of the ring. These values are analysed in terms of the most likely conformations of the tosylhydrazones.

L'analyse conformationnelle des cycles moyens et des grands cycles a connu un essor considérable depuis une quinzaine d'années. Les méthodes mises en oeuvre pour avoir des renseignements sur les conformations de ces cycles sont essentiellement des méthodes théoriques,¹ spectroscopiques,² ou physicochimiques.³ Parallèlement, de nombreux travaux ont mis en évidence l'influence de la taille du cycle sur des réactions diverses telles que les oxydations,⁴ les réductions,⁵ les solvolyses⁶ ou encore les réactions d'élimination.⁷

Nous nous sommes proposés dans ce travail de tenter d'établir des relations entre la réactivité des dérivés cycliques et leurs conformations dans la série des cycles

moyens et des grands cycles. Bien entendu, il ne s'agissait pas pour nous de proposer des conformations à partir de nos seuls résultats expérimentaux mais d'insérer ceux-ci dans l'ensemble des études effectuées par les méthodes citées plus haut et rapportées dans la littérature. Nous avons choisi d'utiliser la réaction de Bamford et Stevens⁸ (décomposition basique des tosylhydrazones) parce qu'en partant d'un même substrat, elle permet de passer par un intermédiaire anionique, carbénique ou cationique en modifiant les conditions expérimentales. Nous allons expliciter les différents mécanismes possibles. Chronologiquement, ce sont les mécanismes carbénique et cationique qui ont été envisagés en premier.⁹

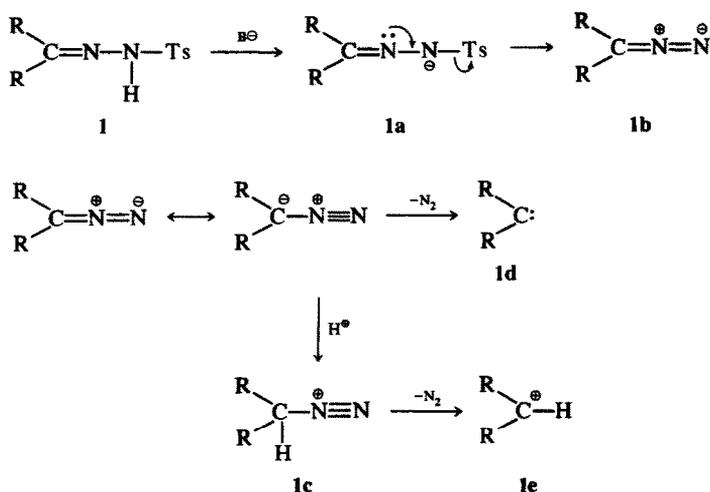


Fig. 1

L'étape lente est la formation du composé diazo et c'est à ce stade qu'intervient le pouvoir protonant du solvant.⁹ Si ce pouvoir est faible, le composé diazo perd une molécule d'azote et conduit à un carbène, alors que s'il est élevé, le composé diazo intermédiaire est protoné et donne un ion diazonium qui évolue vers un carbocation par perte d'azote. La nature de la base ainsi que sa concentration jouent un rôle important lors de la décomposition des tosylhydrazones.¹⁰⁻¹² Les résultats obtenus par Djerassi *et al.*¹³ en utilisant des hydrures mixtes, par Kirmse *et al.*¹⁴ en utilisant des bases fortes, ont amenés ces auteurs à rejeter les mécanismes carbénique et cationique au profit d'un mécanisme anionique. Malheureusement, le fait qu'ils réalisent leurs décompositions à des températures élevées (reflux du dioxane pour les premiers, 160-180° pour les seconds) favorise inévitablement la compétition toujours possible entre plusieurs mécanismes. Le même problème a été abordé par Friedmann, Shechter *et al.*¹⁵ qui ont utilisé le BuLi comme base. Mais leur technique consistant à changer de solvant en cours de manipulation puis à réaliser la décomposition à 70-110°, n'élimine pas totalement la compétition que nous avons évoquée précédemment. Les résultats qu'ils ont obtenus en fonction de la quantité de base utilisée confirment cette hypothèse. Par la suite, Shapiro et Heath¹⁶ ont utilisé les organolithiens en excès et à température ambiante pour décomposer différentes tosylhydrazones bicycliques et polycycliques et ont ainsi obtenu exclusivement les oléfines correspondantes non transposées. Par exemple, le bornène est le seul produit obtenu lors de la décomposition, dans ces conditions, de la tosylhydrazone du camphre,¹⁶ alors qu'il n'est jamais mis en évidence lorsqu'on utilise des bases moins fortes telles que MeONa ou NaH, faisant intervenir un mécanisme carbénique ou cationique.¹¹

Cette réaction a été utilisée jusqu'à présent, essentiellement pour préparer des oléfines contraintes en évitant des transpositions au cours de l'élimination. Avec la préparation du bornène, nous citerons entre autres, la préparation du bicyclo[2,1,1]hexène,¹⁷ et de l'orthodène.¹⁸ Des diènes conjugués ont été préparés par cette méthode avec d'excellents rendements.¹⁹

Du point de vue des mécanismes, de nombreuses propositions ont été faites mais elles sont très voisines les unes des autres et font toutes intervenir l'arrachement par la base d'un hydrogène en α de la fonction tosylhydrazone. Nous adopterons comme hypothèse de travail, le mécanisme proposé par Djerassi¹³ et Shapiro¹⁶ et qui est généralement admis (Fig. 2).

Il faut noter que le mécanisme proposé par Kirmse¹⁴ ne diffère de celui-ci que par l'ordre des opérations, c'est à dire que l'hydrogène en α de la fonction tosylhydrazone est arraché avant celui porté par l'azote.

RESULTATS

Dans le but de préciser l'influence de la taille du cycle, d'une part, et celle des substituants d'autre part, nous avons étudié la décomposition des tosylhydrazones des cyclanones ayant de sept à quinze atomes de carbone et de diverses cyclododécanes substituées.

La spectroscopie IR permet de mettre en évidence une similitude de conformation entre les tosylhydrazones et les cétones correspondantes. Nous rapportons dans le Tableau 1 les valeurs des vibrations δ (CH_2), ainsi que la différence de fréquence entre les valeurs extrêmes des vibrations δ (CH_2) ($\Delta\delta_{\text{max}}$), dans le cas des tosylhydrazones et à titre de comparaison, ces mêmes variations dans les cyclanones et les cyclanes correspondants selon Chiurdoglu.²⁰ Cet auteur a montré que la variation des $\Delta\delta_{\text{max}}$ pour une même cycle est pratiquement indépendante de la nature du substituant. Il en conclut que les dérivés cycliques ayant le même nombre de chaînons existent dans la même conformation. De même, divers travaux réalisés dans la série des cycles moyens (calculs, RMN, IR) montrent que les conformations les plus stables des cyclanones sont très semblables à celles des cyclanes correspondants. Dans la Fig. 3 nous avons tracé la courbe donnant les valeurs des $\Delta\delta_{\text{max}}$ des cyclanones et des tosylhydrazones correspondantes. Etant donné la ressemblance de ces deux courbes nous admettons que les tosylhydrazones cycliques ont une conformation analogue à celles des cétones correspondantes.

Tableau 1. δ (CH_2) et $\Delta\delta_{\text{max}}$ en cm^{-1} des cyclanes, des cyclanones²⁰ et des tosylhydrazones correspondantes

n	Cyclanes		Cyclanones		Tosylhydrazones	
	δ (CH_2)	$\Delta\delta$	δ (CH_2)	$\Delta\delta$	δ (CH_2)	$\Delta\delta$
7	1464-53	11	1448-39	9	1454-44	10
8	1477-70-50	27	1463-41	22	1467-56-46	21
9	1487-69-44	43	1466-42	24	1472-58-45	27
10	1483-54-45	38	1469-51-40	29	1464-56-35	29
11	1475-45	30	1466-56-41	25	1467-42	25
12	1470-47	23	1465-53-41	24	1468-56-44	24
13	1461-47	14	1456-38	18	1458-40	18
14	1463-46	17	1457-37	20	1455-38	17
15	1460-49	11	1450-36	14	1460-46	14

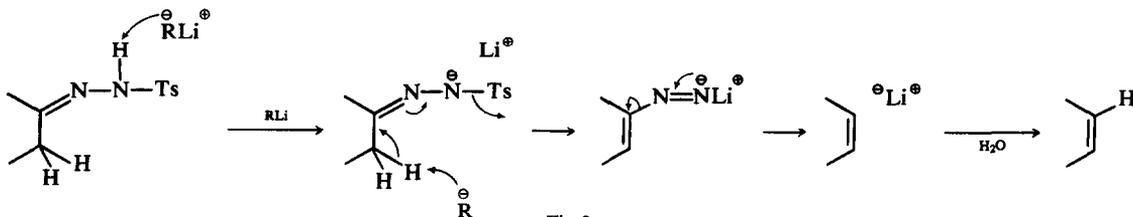


Fig. 2

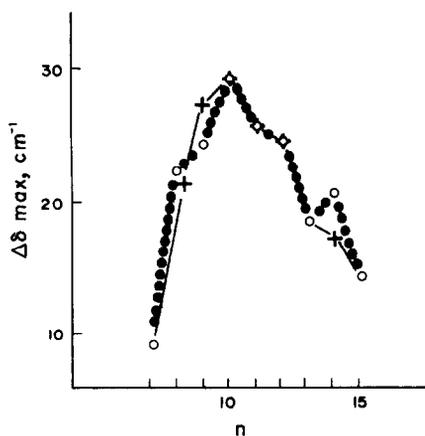


Fig. 3. n: nombre d'atomes de carbone dans le cycle. ●●○●● cycloalkanones, -+- tosylhydrazones.

Par ailleurs, Dale²¹ a également montré par RMN que la conformation de l'hydrazone de la tétraméthyl-4,4,7,7 cyclanonane est identique à celle de la cétone elle même. Dans toute la discussion qui suit, nous avons donc comparé les résultats obtenus à partir des tosylhydrazones à ceux qui sont connus pour les cyclanones correspondantes.

Afin de faire évoluer la réaction de décomposition des tosylhydrazones via un intermédiaire anionique, nous avons choisi d'utiliser comme base les organolithiens en excès (au minimum 3 équivalents de base pour un équivalent de tosylhydrazone). En effet, ce sont les seules bases qui permettent de réaliser les décompositions à température ambiante, et par conséquent d'éliminer la compétition avec les autres mécanismes (carbénique et cationique).

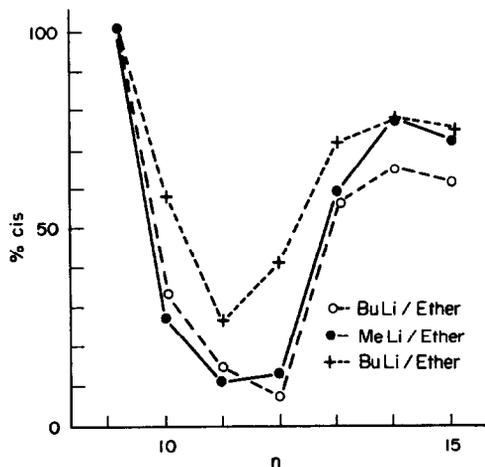
Afin de déterminer l'influence de la base et du solvant, nous avons décomposé les tosylhydrazones avec deux lithiens différents (MeLi et BuLi) dans le même solvant (éther) et avec le même lithien dans deux solvants différents: un solvant polaire (éther) et un solvant non polaire (hexane).

Les résultats que nous avons obtenus en ce qui

concerne les tosylhydrazones cycliques non substituées sont résumés dans le Tableau 2.

Dans la Fig. 4 nous avons tracé les courbes donnant le pourcentage d'oléfines cis pour chacun des trois types de décomposition et en fonction de la taille du cycle.

Nous avons également étudié la décomposition de deux cétones substituées en α, en série cyclododécannique, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Fig. 5.



n : nombre d'atomes de carbone dans le cycle.

Fig. 4

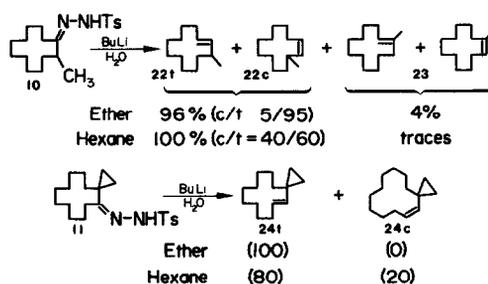


Fig. 5

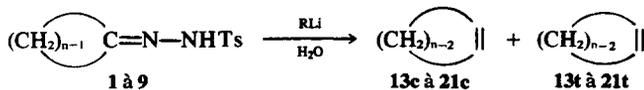


Tableau 2

Tosylhydrazones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Nombre d'atomes de carbone dans le cycle n	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
MeLi/Ether	cis	100	100	100	28	11	12	60	79	74
	trans	0	0	0	72	89	88	40	21	26
BuLi/Ether	cis	100	100	100	34	15	8	57	66	63
	trans	0	0	0	66	85	92	43	34	37
BuLi/Hexane	cis	100	100	100	60	27	40	73	79	76
	trans	0	0	0	40	73	60	27	21	24

positions est nettement moins encombrée que l'autre, l'attaque de la base se fera préférentiellement sur cette position, et cela aura donc une incidence sur le rapport cis/trans des oléfines obtenues; (c) les facteurs stéréoélectroniques relatifs à l'orientation des liaisons C-H en α par rapport à la tosylhydrazone. La littérature ne fournit pas de renseignements à ce sujet et il nous a semblé raisonnable de faire l'hypothèse que ces facteurs étaient semblables dans l'ensemble des cas étudiés.

D'une manière générale, nous admettons que la double liaison qui se forme a la stéréochimie cis quand l'angle dièdre formé par les liaisons de part et d'autre de la liaison considérée est inférieur à 90° (en valeur absolue). La double liaison sera trans quand cet angle dièdre est supérieur à 90° (Fig. 9).

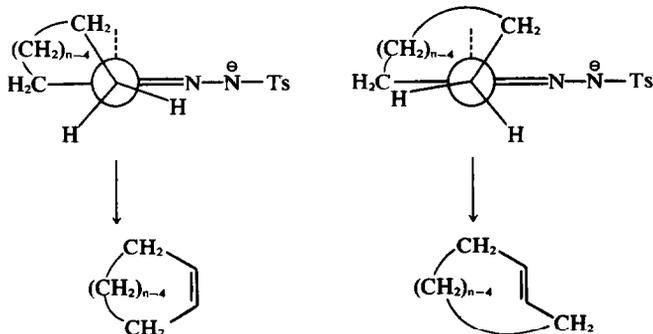


Fig. 9

Inversement, l'examen de la stéréochimie des oléfines obtenues pourra-t-il nous donner des renseignements sur la conformation des tosylhydrazones et par conséquent des cétones de départ?

Il nous faut distinguer deux cas: (a) *Les substrats de départ sont conformationnellement homogènes dans les conditions de l'expérience.* Cela veut dire que dans ces conditions la molécule adopte exclusivement une conformation bien définie. Dans ce cas le rapport cis/trans des oléfines obtenues peut être relié directement à la conformation de la tosylhydrazone. En effet, les seuls facteurs qui entrent en jeu sont les facteurs stériques, des facteurs liés à la contrainte du cycle, et éventuellement des facteurs électroniques. (b) *Les substrats de départ existent dans deux (ou plusieurs) conformations.* Chacune de ces conformations peut conduire à l'un des isomères cis ou trans, mais l'une des deux (ou même chacune des deux) peut conduire à un mélange de cis et de trans.

Que l'on soit en présence de substrats conformationnellement homogènes ou non, l'étape qui détermine la stéréochimie de la double liaison qui se forme est une élimination 1,4 (Fig. 2). Etant donné que la double liaison C=N initiale est exocyclique il sera possible à la molécule d'adopter, quelle que soit la conformation considérée pour un cycle donné une stéréochimie telle que l'élimination-1,4 soit favorable (Fig. 10).

On voit donc, que contrairement aux éliminations 1,2, la conformation du cycle n'est pas directement impliquée dans le choix d'un mécanisme d'élimination, par contre

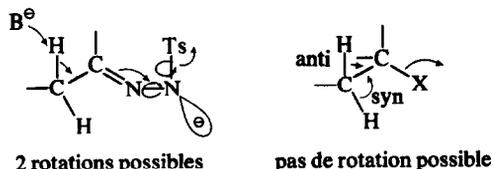


Fig. 10

elle se répercutera sur la distribution, et la stéréochimie des oléfines formées. On peut en effet admettre, en première approximation que l'énergie d'activation nécessaire au déroulement de la réaction sera sensiblement identique à partir de conformations différentes, dans lesquelles on retrouve le même motif structural (Fig. 11).

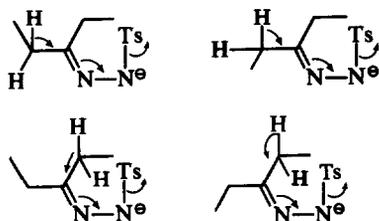


Fig. 11

En tenant compte de ces approximations et du fait que les facteurs stériques (facilité d'approche de l'hydrogène par la base) et de contrainte (dans le cas de plus petits cycles) peuvent être importants, nous allons essayer de corréler la formation des oléfines avec la (ou les) conformation(s) de la tosylhydrazone. Comme nous l'avons déjà précisé, il ne s'agit pas pour nous de vouloir déduire la conformation du cycle de la simple observation de la stéréochimie des oléfines mais de choisir parmi les conformations proposées par les méthodes physico-chimiques, pour les cycloalcanes et les cycloalcanones correspondants, celles qui sont compatibles avec nos résultats. Par comparaison des résultats on pourra avoir des renseignements sur les conformations des tosylhydrazones ayant un nombre impair de carbones qui ont été beaucoup moins étudiées que celles qui en ont un nombre pair.

Tosylhydrazones conduisant exclusivement à l'oléfine cis

Les oléfines obtenues ont uniquement la stéréochimie cis, ce qui implique que la tosylhydrazone de départ ait une conformation du type 27 ou 29 à la rigueur (Fig. 8). Dans 29, il y a exclusivement arrachement d'un des hydrogènes en α . Aux facteurs pris en considération jusqu'à présent (conformation, encombrement stérique) il faut ajouter ici la contrainte du cycle. Ce dernier facteur est certainement prédominant dans le cas des cycles à 7 et 8 atomes de carbone. En effet, le trans cycloheptène lui-même n'a jamais été isolé et le cis cyclooctène est moins énergétique que l'isomère trans d'environ 9 kcal/mole.²² Une différence d'énergie du même ordre au niveau des états de transition peut expliquer la formation exclusive de l'isomère cis. En ce qui concerne la tosylhydrazone de la cyclononane, l'obtention exclusive de l'oléfine cis est compatible avec la conformation TCB proposée par Allinger²³ pour la cyclononane mais également avec la TBC proposée par Dale²¹ pour la tétraméthyl-4,4,7,7 cyclononane.

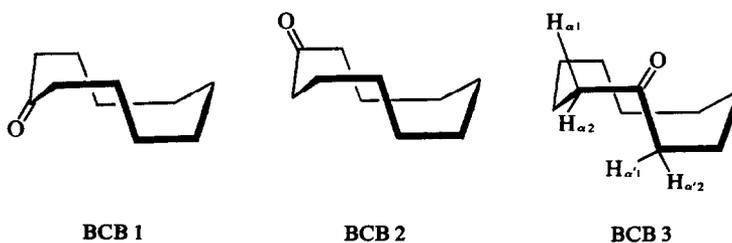
Tosylhydrazones conduisant essentiellement aux oléfines trans

Il s'agit des tosylhydrazones des cyclanones ayant 10, 11 et 12 atomes de carbone. Elles ont donc au niveau du site réactionnel une conformation de type 28 (Fig. 8) essentiellement. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Ledaa²⁴ qui a étudié les cycloalcanones par RMN et a trouvé pour ces trois cétones (10-12C) une constante de couplage entre les hydrogènes en α et en β du carbonyle ($J_{\alpha\beta}$) égale à 7 Hz et comparable à $J_{\alpha\beta}$ obtenue pour les cétones linéaires. La conformation antipériplanaire du carbonyle et des hydrogènes en α , proposée par Prelog²⁵ semble donc être favorisée dans les solvants polaires. Nous allons examiner chacun des trois cas séparément.

Tosylhydrazone de la cyclodécane. La conformation BCB est admise pour la cyclodécane lui-même et pour un grand nombre de dérivés dans la mesure où il n'y a pas un groupement trop volumineux dans une position intraannulaire.^{1,26,27} Nous allons prendre en considération les trois conformations BCB possibles:

ayant la conformation BCB 1 conduirait exclusivement au cis cyclododécène. Nous pouvons donc l'exclure. Pour la même raison nous pouvons exclure la conformation BCB 2 qui présente en outre l'inconvénient de placer la fonction tosylhydrazone dans une position "angulaire". Enfin, dans le cas de la conformation BCB 3, l'abstraction de l'hydrogène en position α conduira au cis cyclododécène tandis que l'abstraction en α' conduira à l'isomère trans.

L'examen des modèles moléculaires montre que l'un des hydrogènes ($H_{\alpha'1}$) occupe une position intraannulaire très encombrée et que par conséquent il ne pourra être arraché par l'organolithien. L'encombrement au niveau des hydrogènes $H_{\alpha1}$, $H_{\alpha2}$ et $H_{\alpha'2}$ est comparable en première approximation bien, que l'approche de $H_{\alpha2}$ soit gênée par un hydrogène parallèle. Donc statistiquement si la conformation BCB 3 est effectivement celle de la cyclodécane on devrait s'attendre à obtenir les cyclodécènes cis et trans dans les proportions comprises entre 2/1 et 1/1. C'est sensiblement ce que l'on obtient lorsqu'on utilise le butyllithium dans l'hexane (cis/trans = 60/40). Par conséquent, nous adopterons la conformation BCB 3 pour la tosylhydrazone de la cyclodécane dans un solvant non polaire. Les résultats de la décomposition effectuée dans l'éther semblent montrer qu'il n'en est pas de même dans un solvant polaire. Nous remarquons tout d'abord que le rapport cis/trans varie très peu quand on augmente l'encombrement de la base: 28/72 pour le MeLi et 34/66 pour le BuLi. Ceci confirme donc que dans un solvant polaire les divers hydrogènes extraannulaires susceptibles d'être arrachés sont également accessibles et la décomposition dans ces conditions devrait également nous conduire à un rapport cis/trans compris entre 2/1 et 1/1. Or il n'en est rien puisque les proportions sont inversées: le rapport cis/trans est voisin de 1/2 dans les deux cas. Donc la tosylhydrazone de la cyclodécane n'est pas exclusivement dans la conformation BCB 3 dans l'éther. La conformation TBC, qui est la moins énergétique après BCB¹ présente les mêmes caractéristiques c'est à dire qu'elle n'a pas une géométrie telle que le groupement carbonyle puisse être antipériplanaire avec les hydrogènes en α et en α' ,

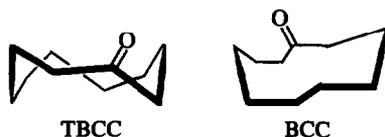


La conformation BCB 3 est celle qui est préférée par Allinger²³ sur la base des calculs d'énergie et par Anet²⁸ sur la base des résultats de RMN, tandis que la conformation BCB 1 est préférée par Roberts.²⁹ En ce qui nous concerne, la décomposition de la tosylhydrazone

condition indispensable pour obtenir un excès d'oléfine trans. Nous trouvons cette possibilité si on adopte la conformation TBCC, qui présente une différence d'énergie relativement faible avec la conformation BCB (3 kcal/mole dans le cas de l'hydrocarbure).¹ Cette

possibilité se retrouve dans la conformation BCC.

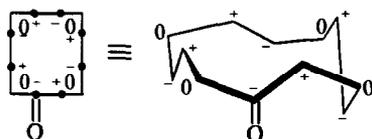
Bien que nos résultats ne nous permettent pas de trancher entre ces deux conformations, nous préférons la conformation TBCC. En effet, outre qu'elle est



légèrement moins énergétique que la BCC (0-65 kcal/mole), elle permet d'obtenir le trans cyclodécane dans une conformation tordue (T) qui est la plus stable.²²

La tosylhydrazone de la cyclodécane, adopte sans doute la conformation BCB 3 dans un solvant non polaire. Dans un solvant polaire il faut envisager un mélange de deux conformations: BCB 3 et probablement TBCC. Etant donné les approximations que nous avons faites nous ne tenterons pas de chiffrer les proportions relatives de ces deux conformations.

Tosylhydrazone de la cyclododécane. On prend la conformation "carrée" préconisée par de nombreux auteurs pour le cyclododécane (Wiberg,³⁰ Bixon et Lifson³¹ par le calcul, Dunitz³² par RX, Anet³³ par RMN), comme base de travail. Cette conformation est également proposée par Anet pour la cyclododécane.²⁸



Dans cette conformation les positions + et - sont équivalentes par rapport aux positions 0. On a donc deux sortes de méthylènes: les CH₂ angulaires (positions 0) et les autres (+ et -). Si on place un groupement carbonyle en position angulaire il sera éclipsé avec deux hydrogènes portés par des carbones en α et α' . Allinger²⁵ a calculé qu'une telle conformation est plus énergétique que celle dans laquelle la fonction carbonyle est éclipsée par un groupement méthylène. Par conséquent pour la cyclododécane, si la conformation "carrée" est adoptée, le carbonyle sera dans une position + et -. Les 4 atomes d'hydrogène en α et α' de la fonction tosylhydrazone présentent un encombrement stérique analogue (sur un modèle moléculaire) et pourront tous être arrachés ainsi facilement par l'organolithien. On devrait donc avoir un mélange approximativement équimoléculaire de cyclododécènes cis et trans. C'est la tendance que l'on observe lors de la décomposition de la tosylhydrazone de la cyclododécane par le BuLi dans l'hexane (cis/trans = 40/60). Par contre ce n'est plus du tout le cas lorsque la décomposition a lieu dans l'éther: le rapport cis/trans varie de 8/92 à 12/88 selon l'organolithien utilisé. Cela nous amène à envisager l'existence d'une autre conformation qui aurait au niveau du carbonyle et des hydrogènes en α et α' la stéréochimie "O inside" préconisée par

Prelog²³ et qui favorise la formation de la double liaison trans. Dans cette optique, la conformation rectangulaire proposée par Dale³⁴ pour la tétraméthyl 5,5,9,9 cyclododécane semble beaucoup plus plausible.

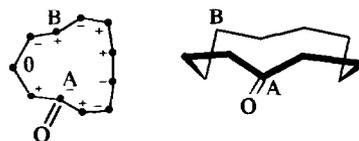


Quel que soit l'hydrogène arraché en α ou en α' de la fonction tosylhydrazone, l'oléfine obtenue aura la stéréochimie trans. On note au passage que l'on peut éliminer catégoriquement pour la cyclododécane la conformation "triangulaire" envisagée par Dale³⁴ pour l'homologue tétraméthylé et rejetée uniquement sur la base des interactions H-H transannulaires. Cette conformation conduirait au cis cyclododécane exclusivement.

Le rapport cis/trans n'est pas modifié quand on utilise le MeLi ou le BuLi. Donc l'encombrement en α et α' de la fonction tosylhydrazone est identique, ce qui est le cas pour la forme "rectangulaire", qui est symétrique par rapport à un plan. Nous adopterons donc cette conformation (préférentiellement mais non exclusivement) pour la cyclododécane dans un solvant polaire.

En conclusion on peut admettre que la cyclododécane existe sous forme d'un équilibre entre les conformations "carrée" et "rectangulaire". La première est favorisée dans un solvant non polaire tandis que la seconde est favorisée dans un solvant polaire.

Tosylhydrazone de la cyclodécane. Il y a très peu de résultats dans la littérature en ce qui concerne le cycle à 11 carbones si ce n'est les travaux de Bixon et Lifson³¹ (calculs d'énergie) pour le cyclodécane lui-même et l'approche d'Anet³³ (RMN). Le rapport cis/trans des oléfines que nous avons obtenues en milieu polaire (10-15% cis contre 85 à 90% de trans), montre que la conformation de la tosylhydrazone de la cyclodécane, tout au moins au voisinage immédiat de la fonction tosylhydrazone est très proche de celle de la tosylhydrazone de la cyclododécane. Donc nous avons adopté comme base de travail, une conformation "O inside" pour la fonction tosylhydrazone. En essayant de conserver à la molécule une certaine symétrie, nous obtenons une conformation très semblable à celle proposée par Bixon et Lifson³¹ pour le cyclodécane à partir des calculs de conformation:



On voit aisément sur un modèle que la fonction carbonyle ne peut occuper que deux des onze positions possibles. Ce sont les deux seules positions telles qu'il y ait alternance des signes (en tenant compte du 0) sur les

cinq carbones concernés: carbone portant l'oxygène, carbones en α et α' et en β et β' . Cette conformation explique la formation préférentielle de trans cyclodécane dans un solvant polaire. En effet, en plaçant la fonction cétone sur tout autre carbone que ceux marqués A et B on obtient un mélange d'oléfines cis et trans. Cette autre position serait moins défavorisée dans les solvants non polaires. Dans ce cas et contrairement aux cycles à 10 et 12 carbones il semble qu'une conformation unique puisse expliquer nos résultats. Dans l'état actuel des connaissances au sujet de ce cycle il serait prématuré de faire des propositions se restreignant à une seule conformation. Nous retiendrons simplement que la conformation proposée est sans doute présente, surtout dans les solvants polaires, et que l'influence du solvant est moins sensible que dans les cycles à 10 et 12 carbones.

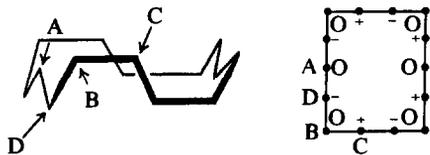
Tosylhydrazones conduisant essentiellement à l'oléfine cis

Ce sont les tosylhydrazones des cétones de 13 à 15 atomes de carbone. C'est sans doute le groupe qui, actuellement encore, est le moins connu et présente le plus de difficultés: pour les cétones correspondantes il n'y a dans la littérature que très peu de résultats quant à la conformation. En particulier nous n'avons trouvé aucun travail sur les calculs de conformation non seulement pour les cétones mais également pour les hydrocarbures. Les seuls résultats obtenus dans ces séries l'étant pour le cyclotétradécane³⁵ et la cyclotétradécane-1,8,³⁶ c'est par ce cycle que nous commencerons notre discussion.

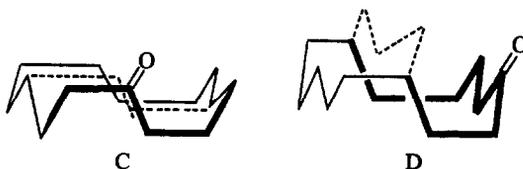
Tosylhydrazone de la cyclotétradécane. Ce cycle a un comportement particulier. Les proportions d'oléfines cis et trans sont les mêmes lorsqu'on utilise le MeLi dans l'éther ou le BuLi dans l'hexane. Il semble que l'influence du solvant et de la base se compensent mutuellement. Si on considère que les proportions d'oléfines cis/trans varient peu de toute façon, le cyclotétradécane adopte donc quel que soit le solvant une conformation préférentielle. Nous retiendrons également, que de tous les cycles que nous avons étudiés jusqu'à présent, c'est celui qui présente la plus faible chaleur de combustion par groupe méthylène³ et que c'est également le seul qui, selon Dale,³⁷ est exempt de contraintes.

Le cristal de cyclotétradécane a été étudié par rayons X,³⁷ et par RMN³³ et dans les deux cas la conformation "rectangulaire" est proposée. Mais si Dale a montré par IR³⁸ que le cyclotétradécane est conformationnellement homogène, Anet³³ dans son étude par RMN du ¹³C admet l'existence de 2 conformations à très basse température (-160°).

Nous adopterons comme hypothèse de travail la conformation "rectangulaire":



Nous distinguons dans cette conformation quatre types de méthylènes que nous noterons A, B, C, D. Nous noterons au passage la grande ressemblance de cette conformation avec la conformation BCB du cyclodécane et l'analogie des proportions des oléfines cis et trans obtenues dans l'hexane (cis/trans = 60/40 pour le cyclodécane et 79/21 pour le cyclotétradécane). Nous éliminons d'emblée les positions A et B pour situer la position du groupement carbonyle. Dans le premier cas on aurait exclusivement de l'oléfine trans et dans le second cas de l'oléfine cis. En outre, dans ce dernier cas la fonction carbonyle serait située dans un "coin" ce qui est défavorisé.²³ Il nous reste à choisir entre les conformations C et D.



Dans les deux cas, l'oléfine cis (produit majeur) est formée par arrachement d'un hydrogène dans une position angulaire. Nous choisirons la conformation C pour deux raisons: (a) les résultats que nous avons obtenus nous montrent une analogie avec la conformation du cyclodécane dans l'hexane, plutôt qu'avec les conformations du cyclododécane, et (b) les proportions d'oléfines cis et trans sont très proches pour les cycles à 13, 14 et 15 carbones. Par conséquent, cela suggère la présence du même motif conformationnel au niveau du site réactionnel.

Tosylhydrazones de la cyclotridécane et de la cyclopentadécane. Il ne semble pas possible de pouvoir prendre position pour ces cycles, pour lesquels il n'y a dans la littérature aucune indication. Néanmoins, comme nous venons de le voir, la similitude des résultats obtenus pour les cycles à 13, 14 et 15 suggère une grande ressemblance de ces cycles, tout au moins au niveau du site réactionnel. En l'état actuel des connaissances sur la conformation des grands cycles, il ne nous semble pas possible de faire des propositions plus précises.

Tosylhydrazones des cyclododécanes substituées

Tosylhydrazone de la méthyl-1 cyclododécane. Le rapport cis/trans des oléfines est absolument comparable à celui des oléfines non substituées. Le produit nettement majeur est le trans méthyl-3 cyclododécène. Les deux types de conformation "carrée et rectangulaire" envisagés précédemment peuvent être acceptés, l'hydrogène arraché étant un de ceux portés par le carbone ne portant pas le groupement méthyle.³⁹

La conformation "carrée" présente de plus l'avantage de placer le groupement méthyle sur un carbone "angulaire". Mais il semble que cette condition ne soit pas absolue. En effet, lors de la décomposition en présence de BuLi/hexane, on obtient un mélange cis/trans ~ 40/60 analogue à celui de la cétone non méthylée. Cela nous

impose, dans ce solvant, un mélange de deux conformations carrées, différentes par la position du méthyle. Il paraît délicat de proposer des proportions pour chacune de ces conformations. Donc l'introduction d'un groupement méthyle en α de la fonction tosylhydrazone ne fait que compliquer le problème, en ce sens qu'elle augmente le nombre de conformations possibles, au lieu de restreindre ce nombre en adoptant une position particulière en coin.

Tosylhydrazone de la spiro[11,2]tétradécane-2. On se trouve dans le même cas que précédemment, mais le problème se pose avec plus d'acuité. On pouvait espérer que le groupement cyclopropanique, très semblable à un groupement gem diméthyle se place dans un "coin", quelle que soit la nature du solvant. Or il n'en est rien puisqu'on obtient dans l'hexane 20% d'oléfine cis qui provient forcément de la conformation "carrée" ayant le cyclopropane dans une position (+) ou (-).

Tosylhydrazone de la cyclododécadiène-4,8 one. Cet exemple montre bien l'influence de la conformation sur la décomposition des tosylhydrazones de grands cycles: on obtient essentiellement les isomères cis alors que pour le cycle saturé on obtenait essentiellement l'isomère trans.

La décomposition des tosylhydrazones des cyclanones par les organolithiens à température ambiante, mettant en jeu un mécanisme anionique, nous a permis de mettre en évidence l'influence de la taille du cycle sur les proportions d'oléfines cis et trans obtenues. Quoiqu'il soit difficile de déduire la conformation des tosylhydrazones de départ à partir de la stéréochimie des oléfines qui se forment, nous avons pu montrer que la conformation joue un rôle essentiel. Les tosylhydrazones des cétones cycliques (et par conséquent les cétones elles mêmes) peuvent être divisées en trois groupes: (a) celles ayant 7, 8 et 9 atomes de carbone, pour lesquelles la contrainte du cycle impose la stéréochimie cis à l'oléfine formée, quel que soit le solvant utilisé, (b) celles ayant 10, 11 et 12 atomes de carbone, pour lesquelles la nature du solvant joue un rôle important. Elles se caractérisent, dans les solvants polaires, par une conformation "O inside" c'est à dire une conformation antipériplanaire de la fonction tosylhydrazone et des hydrogènes en α . Ce caractère est moins marqué dans les solvants non polaires et cela se traduit par une augmentation de la proportion d'oléfine cis obtenue, sans pour autant que celle-ci devienne prépondérante, (c) enfin celles ayant 13, 14 et 15 atomes de carbone qui conduisent préférentiellement à l'oléfine cis et pour lesquelles nous avons suggéré une conformation du type 29 (Fig. 8) au voisinage du site réactionnel.

Dans l'ensemble, les résultats que nous avons obtenus par cette méthode, basée sur la réactivité, sont en accord avec ceux obtenus par des méthodes théoriques ou spectroscopiques.

Nous avons pu montrer également que la nature du solvant a une influence sur la conformation des tosylhydrazones dans la série des cycles moyens et des grands cycles. Cette influence se manifeste particulièrement pour les cycles à 10, 11 et 12 atomes de carbone. Par contre on peut estimer que la nature de l'organolithien ne joue qu'un rôle minime. Enfin l'introduction de substituants en série

cyclododécanique ne nous a pas donné les résultats escomptés. Nous retiendrons toutefois la méthode synthétique puisque nous pouvons préparer ainsi, avec des rendements convenables, des oléfines α cyclopropaniques spiranniques.

En conclusion, il semble tout d'abord que nos hypothèses de départ (identité de la conformation des cyclanones et des tosylhydrazones correspondantes, influence des facteurs conformationnels sur la distribution et la configuration des oléfines obtenues, etc.) sont certainement justifiées a posteriori par le bon accord entre nos résultats et les données physicochimiques de la littérature relatives aux conformations des cycles de 7 à 15 atomes de carbones.

L'ensemble de ce travail montre que l'étude de la réactivité permet d'apporter des renseignements complémentaires sur la conformation et le comportement des cycles moyens et des grands cycles.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouge des composés décrits dans ce travail ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 257. Les bandes d'absorption sont indiquées en cm^{-1} . Les spectres ont été enregistrés en solution avec des cellules scellées en NaCl (épaisseur: 0.1 mm). Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 ou Varian XL 100. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm (δ) par rapport au TMS pris comme référence interne. Les lettres m, s, d, t, q, dd, etc. qui suivent la valeur du déplacement chimique signifient respectivement multiplet, singulet, doublet, triplet, quartet, doublet de doublet, etc. L'intensité intégrée de l'aire des signaux est indiquée entre parenthèses. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Varian MS 9 ou un appareil Varian MAT III couplé avec un chromatographe en phase vapeur. Les points de fusion des composés solides ont été déterminés au microscope à platine chauffante Reichert. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées au moyen d'un intersmat IGC 12 ou d'un Varian Aerograph 90 P4. Nous avons utilisé les colonnes suivantes: (phase stationnaire, longueur, diamètre; la température et le débit seront indiqués dans chaque cas). Colonne 1: Carbowax 4000, 3%, 2m, 1/8", colonne 2: Carbowax 1500, 15%, 3m, 1/8", colonne 3: Apiezon L, 15%, 5m, 1/4", colonne 4: Carbowax 20M, 15%, 3-5m, 3/8", colonne 5: Carbowax 20M, 30%, 3m, 3/8". La silice Merck (0.05-0.2 mm) a été utilisée pour la séparation par chromatographie sur colonne. La méthode usuelle d'isolement des produits comporte, sauf indication contraire, une extraction à l'éther ou au pentane, des lavages à l'eau jusqu'à pH neutre, un séchage sur MgSO_4 anhydre puis une évaporation du solvant à la pression atmosphérique ou sous pression réduite.

Préparation des tosylhydrazones

A une solution de 1 équivalent de cétone dans l'éthanol absolu (0.1 mole dans 300 ml) on ajoute 1 équivalent de tosylhydrazine. On laisse 2 hr au reflux de l'éthanol. La tosylhydrazone précipite généralement quand on refroidit. Eventuellement il est nécessaire de réduire le solvant. Quelquefois il a été nécessaire de purifier la tosylhydrazone par recristallisation.

Tosylhydrazones des cétones cycliques ayant de 7 à 15 atomes de carbone: 1 à 9.

Toutes ces tosylhydrazones ont des caractéristiques spectrales identiques: IR (CHCl_3): $\nu_{\text{NH}} = 3300$ et 3240 cm^{-1} $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (aromatiques), bande intense à 1165 cm^{-1} . RMN (CDCl_3): $\delta = 2.4$; s (3H); méthyle sur le noyau aromatique, $\delta = 7.3$; d (2H);

Tosylhydrazone	1*	2*	3*	4*	5	6	7	8	9
Nombre d'atomes de carbone dans le cycle	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Rendement %	96	90	80	73	93	83	91	75	95
F°C	143	141	138	137	135	157	149	136	113

*Ces tosylhydrazones ont déjà été préparées par Friedman et Shechter.⁴⁰

$\delta = 7-9$; d (2H); $^3J = 8-9$ Hz; protons aromatiques. H(N-H) déplacement chimique variable.

Tosylhydrazones de cyclododécane substituées. Pour ces tosylhydrazones nous ne noterons que les données spectrales caractéristiques des substituants. Tosylhydrazone de la méthyl-2 cyclododécane, **10**.⁴¹ Rdt: 90%, F: 139°, IR (CHCl₃): δ -CH₃ = 1380 cm⁻¹, RMN (CDCl₃): $\delta = 0-85$; d (3H); $^3J = 6$ Hz; méthyle sur le cycle.

Tosylhydrazone de la spiro[11,2]tétradécane-2, **11**.⁴² Rdt: 70%, F: 139°, IR (CHCl₃): protons cyclopropaniques = 3040 et 1020 cm⁻¹, RMN (CDCl₃): $\delta = 0-5-0-8$; m (4H); protons cyclopropaniques.

Tosylhydrazone de la cyclododécadiène-4,8 one **12**. Rdt: 57%, F: 155°, IR (CHCl₃): 965-970 cm⁻¹; doubles liaisons trans, RMN (CDCl₃): $\delta = 4-8-5-2$; m (4H); protons éthyléniques.

Décomposition des tosylhydrazones par les organolithiens

Décomposition par le BuLi dans l'éther. Nous avons préparé le BuLi dans l'éther à -20° à partir de Li et de BuBr. Nous avons utilisé 6 équivalents de BuLi pour 1 équivalent de tosylhydrazone. La tosylhydrazone est peu soluble ou même insoluble dans l'éther mais la solution devient homogène dès le début de l'addition.

A 0-01 mole de tosylhydrazone dans 20 ml d'éther anhydre, on additionne à température ambiante, en agitant 0-06 mole de BuLi dans 50 ml d'éther anhydre environ. L'addition est suffisamment lente pour qu'il n'y ait qu'un très léger reflux. L'agitation est maintenue 1 hr. Après traitement habituel, les oléfines sont purifiées sur colonne de SiO₂.

oléfines sont isolées par chromatographie sur colonne de SiO₂. Les rendements varient également de 70 à 90%.

Identification des oléfines

Oléfines cycliques non substituées. Chaque fois que cela a été possible nous avons identifié les oléfines avec des échantillons authentiques, par comparaisons des spectre IR et de RMN et des temps de rétention en CPV. Ce fut le cas notamment pour: le cis cycloheptène, le cis cyclooctène, les cis et trans cyclododécènes qui sont commerciaux, le cis cyclononène que nous avons obtenu par hydroboration du cyclononadiène-1,2,⁴³ les cis et trans cycloundécènes que nous avons préparés par réduction de cycle à partir de la cyclododécane,⁴⁴ les cis et trans cyclotridécènes que nous avons préparés par hydroboration du cyclotridécadiène-1,2,⁴⁵ ou par réduction par LiAlH₄, des cis et trans dibromo-2,3 cyclotridécènes.⁴⁶

Nous avons calculé les pourcentages cis/trans par chromatographie en phase vapeur. Nous avons dans tous les cas utilisé une colonne polaire (carbowax 20M, 4000 ou 1500 selon le cas) et une colonne non polaire (Apiezon ou SE 30). Les variations observées sont minimes et imputables à la méthode, en particulier lors de l'intégration de la surface des pics. Nous avons constaté que l'isomère trans est toujours élué avant l'isomère cis quelle que soit la colonne utilisée. Nous avons vérifié cela avec des échantillons dont les pourcentages nous étaient connus et d'autre part, en isolant dans certains cas, les deux isomères et en analysant leurs spectres IR, l'isomère cis présente une bande à environ 700 cm⁻¹ alors que pour l'isomère trans elle est déplacée à 970-990 cm⁻¹.⁴⁷

Tosylhydrazone	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nombre d'atomes de carbone dans le cycle	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Rendement %	83	87	82	80	82	90	82	91	60*

*Purification par chromatographie en phase vapeur.

Tosylhydrazone	10	11	12
Rendement %	94	50*	74

*Purification par chromatographie en phase vapeur.

Décomposition par le MeLi dans l'éther. A 0-001 mole de tosylhydrazone dans 10 ml d'éther on additionne à température ambiante, en agitant, 0-003 mole (1-5 ml d'une solution 2N) de MeLi dans l'éther. L'agitation est maintenue 1 hr. Après traitement habituel, les oléfines sont purifiées sur colonne de SiO₂. Les rendements varient de 70 à 90%.

Décomposition par le BuLi dans l'hexane. A 0-001 mole de tosylhydrazone dans 10 ml d'hexane, on additionne à température ambiante, en agitant, 0-003 mole (1-5 ml d'une solution 2N) de BuLi dans l'hexane. L'addition est suffisamment lente pour que la température ne dépasse pas 30-35°. Après traitement habituel, les

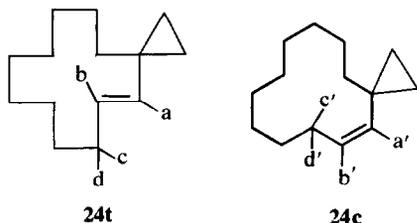
Nous avons ensuite utilisé cette méthode pour identifier les autres oléfines cycliques obtenues: cyclodécènes, cyclotétradécènes, cyclopentadécènes.

Oléfines cycliques ayant de 7 à 15 atomes de carbone. La meilleure séparation des isomères cis et trans a été obtenue sur les colonnes suivantes (colonne, température, débit): cyclodécènes: colonne 3, 105°, 40 ml/min, cycloundécènes: colonne 2, 100°, 20 ml/min, cyclododécènes: colonne 1, 110°, 20 ml/min, cyclotridécènes: colonne 4, 140°, 60 ml/min, cyclotétradécènes: colonne 4, 150°, 60 ml/min, cyclopentadécènes: colonne 1, 140°, 20 ml/min. IR (CCl₄): bande à 700 cm⁻¹ (cis) et 970-990 cm⁻¹ (trans). RMN (CCl₄): $\delta = 5-2-5-5$; m (2H); vinyliques.

Méthylcyclododécènes 22 et 23. Nous avons séparé **22** et **23** par CPV. Nous avons comparé **23** à un échantillon obtenu par déshydratation du méthyl-1 cyclododécane.⁴⁵ Nous avons identifié **22** par ses données spectroscopiques (IR, RMN). Par contre nous n'avons pu séparer les isomères cis et trans par CPV dans aucun des deux cas. Nous pouvons donner les proportions des méthyl-3 cyclododécènes cis et trans grâce aux signaux, en

RMN des groupements méthyle qui sont distincts. L'attribution de la stéréochimie trans au produit majeur est faite sur la base du spectre IR du mélange qui présente une bande très intense à 980 cm^{-1} .⁴⁷ Ces produits sont décrits dans un travail précédent.⁴¹

Spiro[11,2]tétradécène-2 **24**. Le spiro[11,2]tétradécène-2 est homogène en CPV (colonne polaire et non polaire). L'analyse du signal des protons éthyléniques dans le spectre de RMN du produit obtenu lors de la décomposition de **11** par le BuLi dans l'éther est compatible avec l'existence d'un seul isomère.



Nous lui avons attribué la stéréochimie trans sur la base du spectre IR (bande intense à 970 cm^{-1}) et du couplage entre les deux protons éthyléniques ($J_{ab} = 17\text{ Hz}$) en RMN, caractéristique d'un couplage 3J trans.⁴⁷ Le proton Ha sort sous forme de doublet tandis que Hb a l'allure d'un doublet de triplet ($J_{bc} = J_{bd} = 6.5\text{ Hz}$).

L'irradiation de ces protons allyliques simplifie le spectre des protons Ha Hb qui devient un spectre de type AB. Nous avons pu mettre en évidence la présence de l'isomère cis dans le spectre de RMN du produit obtenu lors de la décomposition de **11** dans l'hexane ($J_{a'b'} = 10.5\text{ Hz}$; $J_{b'd'} = J_{b'c'} = 3.5\text{ Hz}$). IR (CCL₄): $1080, 1020\text{ cm}^{-1}$ (cyclopropane), 970 cm^{-1} ; double liaison trans; 690 cm^{-1} ; double liaison cis. RMN (CCL₄): $\delta = 1.3-1.5$; m (4H); protons cyclopropaniques, $\delta = 5.5-5.8$; m (2H); protons vinyliques. M/e^+ : 208.

Cyclododécatriènes **25** et **26**. Nous avons identifié les différents triènes comme suit: le spectre de RMN du mélange nous a donné le rapport 1,5,9/1,4,8 (dans les triènes 1,4,8 les deux protons diallyliques sont plus déblindés que les autres, alors que les 2 protons non allyliques le sont moins; les triènes 1,5,9 n'ont que des protons allyliques). Par CPV analytique nous avons séparé les isomères *ett* (comparaison des temps de rétention avec ceux d'échantillons authentiques de **25** *ett* et *ttt*). Les proportions des quatre isomères sont obtenues par combinaison des deux techniques. IR (CCL₄): $\nu_{C=H-H} = 3020\text{ cm}^{-1}$; 965 cm^{-1} , double liaison trans; 690 cm^{-1} , double liaison cis. RMN (CCL₄): $\delta = 1.1-1.6$; m; protons non allyliques, $\delta = 1.8-2.4$; m; protons allyliques, $\delta = 4.8-5.5$; m; protons vinyliques.

Remerciements—Nous remercions pour d'utiles discussions Monsieur le Professeur M. Bertrand, (Marseille), Monsieur le Professeur G. Lamaty (Montpellier), et Monsieur J. F. Biellmann, Directeur de recherches au CNRS (Strasbourg). Nous remercions également Mesdames C. Charlot, A. M. Delmas, G. Legrand et Messieurs P. Sylvestre-Pantet et J. P. Zahra, pour l'enregistrement des spectres IR, de RMN et de Masse.

BIBLIOGRAPHIE

¹J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4854 (1964); **89**, 7036 (1967); **89**, 7043 (1967); **89**, 7047 (1967).
²J. M. Conia, J. P. Doucet, J. Gore et J. Vene, *Structure et propriétés moléculaires*, Vol. 8, *Fonctions divalentes*, Masson et Cie, 1973.
³S. Kaarsemaker et J. Coops, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **71**, 261 (1952); J. Coops, H. Van Kamp, W. A. Labregts, B. J. Visser et

H. Dekker, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **79**, 1226 (1960).
⁴J. C. Richer et Ng. T. T. Hoa, *Can. J. Chem.* **47**, 2479 (1969).
⁵H. C. Brown et K. Ichikawa, *Tetrahedron* **1**, 221 (1957).
⁶R. Heck et V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1541 (1955); H. C. Brown et G. Ham, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2735 (1958).
⁷J. Sicher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 200 (1972).
⁸W. R. Bamford et T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* 4735 (1952).
⁹J. W. Powell et M. C. Whiting, *Tetrahedron* **7**, 305 (1959).
¹⁰J. F. Biellmann et J. F. Pete, *Bull. Soc. Chim.* 675 (1967).
¹¹R. H. Shapiro, J. H. Duncan et J. C. Clopton, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1442 (1967).
¹²J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless et L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 659 (1965).
¹³M. Fischer, Z. Pelah, D. H. Williams et C. Djerassi, *Chem. Ber.* **98**, 3236 (1965).
¹⁴W. Kirmse, B. G. von Bulow et H. Schepp, *Ann.* **691**, 41 (1966).
¹⁵G. Kaufman, F. Cook, H. Shechter, J. Bayless et L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5736 (1967).
¹⁶R. H. Shapiro et M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5734 (1967).
¹⁷J. Meinwald et F. Uno, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 800 (1968).
¹⁸Y. Chretien-Bessiere et J. P. Bras, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 2221 (1969).
¹⁹W. G. Dauben, M. E. Lorber, N. D. Vietmeyer, R. H. Shapiro, H. Duncan et K. Tomer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4762 (1968).
²⁰G. Chiurdoglu, T. Doehaerd et B. Tursch, *Bull. Soc. Chim.* 1322 (1960).
²¹G. Borgen et J. Dale, *Chem. Comm.* 1105 (1970).
²²N. L. Allinger et J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5734 (1972).
²³N. L. Allinger, M. T. Tribble et M. A. Miller, *Tetrahedron* **28**, 1173 (1972).
²⁴T. Ledaal, *Tetrahedron Letters* 651 (1968).
²⁵V. Prelog, *J. Chem. Soc.* 420 (1950).
²⁶J. D. Dunitz et K. Venkatesan, *Helv. Chim. Acta* **44**, 2033 (1961); O. Ermer et J. D. Dunitz, *Chem. Comm.* 178 (1971).
²⁷M. Bixon, H. Dekker, J. D. Dunitz, H. Eser, S. Lifson, C. Mosselman, J. Sicher et M. Svoboda, *Chem. Comm.* 360 (1967).
²⁸F. A. L. Anet, A. K. Cheng et J. Krane, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7877 (1973).
²⁹F. J. Weigert et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1347 (1970).
³⁰K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1070 (1965).
³¹M. Bixon et S. Lifson, *Tetrahedron* **23**, 769 (1967).
³²J. D. Dunitz et H. M. M. Shearer, *Proc. Chem. Soc.* 268 (1959); *Helv. Chim. Acta* **43**, 18 (1960).
³³F. A. L. Anet, A. K. Cheng et J. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 9250 (1972).
³⁴J. Dale, *Pure Applied Chemistry* **25**, 469 (1971).
³⁵J. Dale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 1000 (1966).
³⁶G. Borgen et J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1799 (1972); T. Alvik, G. Borgen et J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1805 (1972).
³⁷J. Dale, *J. Chem. Soc.* 93 (1963).
³⁸G. Borgen et J. Dale, *Chem. Comm.* 1340 (1970).
³⁹J. F. W. Keana, D. P. Dolata et J. Ollerenshaw, *J. Org. Chem.* **38**, 3815 (1973). Ces auteurs ont décomposé **84** par le MeLi dans l'éther mais ne précisent pas le rapport cis/trans des oléfines obtenues (**88c**/**88t**).
⁴⁰L. Friedman et H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3159 (1961).
⁴¹J. Casanova et B. Waegell, *Bull. Soc. Chim.* 1289 (1971).
⁴²J. Casanova et B. Waegell, *C.R. Acad. Sci.* **273**, 891 (1973).
⁴³D. Devaprabhakara et P. D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1458 (1963).
⁴⁴W. Ziegenbein, *Chem. Ber.* **94**, 2989 (1961).
⁴⁵J. Casanova, Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Marseille, No. CNRS A.0. 9791.
⁴⁶J. Casanova et B. Waegell, *Bull. Soc. Chim.* 2669 (1972).
⁴⁷F. Scheinmann, *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*, Vol. 1, Pergamon.