

## ADDITION DES THIOLS SUR LES CETONES—III

### REINVESTIGATION DU MECANISME DE L'ADDITION DU MERCAPTO-2/ETHANOL†

L. FOURNIER, G. LAMATY,\* A. NATAT et J. P. ROQUE

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex, France

(Received in France 18 July 1974; Received in the UK for publication 30 September 1974)

**Abstract**—The addition of 2-mercaptoethanol to cyclohexanone is more complex than previously assumed. The hemithioacetal resulting from the addition of the thiol to the conjugate acid of the ketone is not the end product of the reaction but is an unstable intermediate. Two competitive steps follow the formation of this intermediate, a ring-forming reaction leads to the oxathiolane and the addition of a second thiol molecule gives the thioketal. In aqueous ethanol 50/50 v/v, all steps are rate limiting. The rate law is fairly complex; however at high thiol concentrations the addition rate constant of the first thiol molecule was determined. The two reaction products were isolated under kinetic condition and identified.

Au début de l'article précédent,<sup>1</sup> nous avons rappelé les difficultés rencontrées lors de l'étude de l'addition du mercapto-2/éthanol sur la cyclohexanone. Les résultats obtenus avec le propanethiol<sup>1</sup> nous ont permis de montrer que le mécanisme était plus compliqué que ne l'avait supposé Jencks.<sup>2</sup> Ceci nous a conduits à réexaminer le mécanisme d'addition du mercapto-2/éthanol<sup>3</sup> puisque nous envisageons d'utiliser ce thiol, très soluble dans les milieux eau-alcool, pour étudier l'influence des effets de structure sur la vitesse de la réaction.

#### Analyse des produits de la réaction

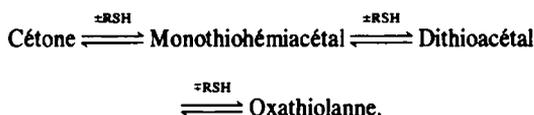
Nous avons cherché à analyser les produits se formant au cours de la réaction dans les conditions cinétiques ( $[RSH]_0 \gg [cétone]_0$ ). Nous avons donc préparé des solutions 0.080 M en cyclohexanone, 3.0 M en thiol, dans le mélange eau-éthanol 50/50. La normalité en HCl dans le milieu réactionnel était de 0.1 N de façon à avoir une vitesse relativement lente (temps de demi-vie d'une heure environ). Par chromatographie en phase vapeur, outre les pics correspondant au solvant, au thiol et à la cétone (ce dernier diminuant progressivement) on observe deux autres pics bien distincts et assez éloignés l'un de l'autre dont l'amplitude augmente avec le temps.

En préparant un mélange semblable, mais à plus forte concentration en cétone (0.50 M), on peut, après équilibration du milieu, observer la séparation d'une phase huileuse par addition à la solution d'un volume égal d'eau. Cette phase huileuse est isolée et chromatographiée sur colonne. Elle ne contient que deux produits identifiés comme étant l'oxathiolanne et le dithioacétal de la cyclohexanone et du mercapto-2/éthanol.

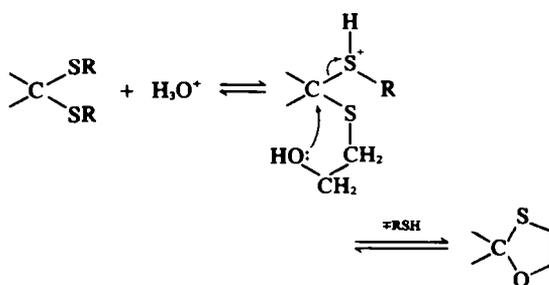
Ainsi, comme nous l'avons déjà remarqué avec le propanethiol, on ne peut pas observer le monothiohémiacétal, la réaction se poursuit jusqu'à la formation du dithioacétal; cependant avec le mercapto-2/éthanol on observe également la formation d'un produit de cyclisation.

La situation est donc plus complexe que dans le cas du propanethiol. Le premier point à éclaircir est de savoir si les deux étapes de formation de l'oxathiolanne et du dithioacétal sont successives ou parallèles. Examinons tour à tour ces deux possibilités.

#### Mécanisme par étapes successives



Dans un tel mécanisme, le passage du dithioacétal à l'oxathiolanne se ferait par un déplacement nucléophile intramoléculaire suivant le schéma ci-dessous:



En vertu du principe de la réversibilité microscopique, il en résulterait que le thiol serait un catalyseur de la réaction d'ouverture de l'oxathiolanne. Ceci est malheureusement difficile à vérifier expérimentalement. En effet la réaction d'hydrolyse de l'oxathiolanne doit être étudiée en milieu acide fort;<sup>4</sup> dans ce cas aux concentrations élevées, le thiol s'ajoute sur le monothiohémiacétal ou sur la cétone résultant de l'ouverture de l'oxathiolanne.

Il fallait donc trouver un autre moyen pour vérifier l'existence ou non de la catalyse par le thiol de la réaction d'ouverture des oxathiolannes. Il est connu que l'hydrolyse de ces composés se fait par protonation rapide de l'atome d'oxygène puis rupture lente de la liaison C-O. Ce mécanisme est en tout point semblable à celui de

†Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques de L. Fournier effectuée partiellement dans le laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Madagascar.

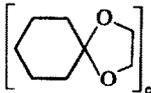
l'hydrolyse des dioxolanes. Il était permis de penser que si le thiol catalysait l'ouverture de l'oxathiolane, il devait aussi catalyser celle des dioxolanes. Ceci était le plus facile à vérifier expérimentalement car l'hydrolyse de ces composés peut être réalisée en milieu acide assez faible pour ne pas être gênée par la réaction inverse d'addition du thiol sur la cétone.

Nous avons donc mesuré l'influence du mercapto-2/éthanol sur la vitesse d'hydrolyse du dioxolane de la cyclohexanone (Tableau 1).

Les résultats montrent que la réaction n'a pas tendance à être accélérée par la présence de thiol. Au contraire, la constante de vitesse diminue légèrement; il n'y a pas catalyse par le thiol.

Une réaction par étapes successives semble donc peu probable.\* Envisageons le cas de deux étapes parallèles.

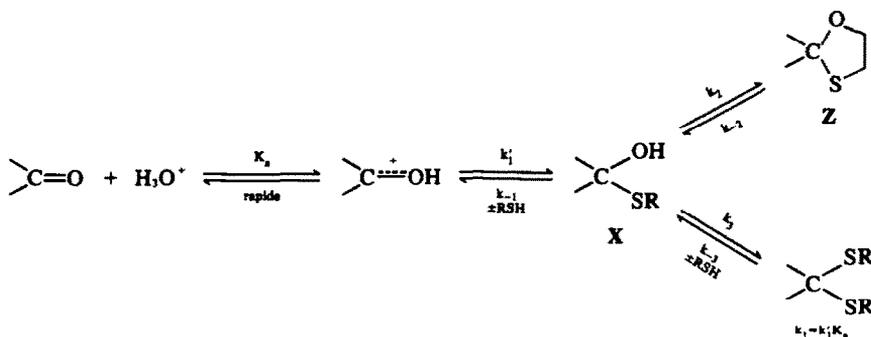
Tableau 1. Hydrolyse du dioxolane de la cyclohexanone et de l'éthylène-glycol dans H<sub>2</sub>O-EtOH 50-50; 0.02 M HCl; 35.0°C

	[RSH] <sub>0</sub>	10 <sup>3</sup> k (mole <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
0.05 M	0.0 M	0.325
0.05	0.1	0.301
0.05	1.0	0.288

#### Mécanisme par réactions parallèles

Il ne reste plus qu'un mécanisme possible par réactions parallèles et nous allons voir qu'il s'accorde très bien aux résultats de l'expérience.

Le schéma réactionnel est le suivant:†



Pour alléger l'écriture nous appellerons X le monothiohémiacétal Y le dithioacétal et Z l'oxathiolane.

De la même façon, que dans le cas du propanethiol,<sup>1</sup> en appliquant l'approximation de l'état stationnaire à X, nous arrivons à:

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{k_1}{K_2} [\text{cétone}] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{RSH}] + k_{-2} [\text{Z}] + k_{-3} [\text{Y}] - k_{-1} [\text{X}] - k_2 [\text{X}] - k_3 [\text{X}] [\text{RSH}] = 0 \quad (1)$$

\*On peut imaginer une variante de ce mécanisme qui consisterait à former l'oxathiolane, puis le dithioacétal. Les arguments utilisés pour réfuter ce mécanisme seraient identiques à ceux qui viennent d'être développés.

†Nous avons volontairement omis de représenter les équilibres rapides de protonation, sauf pour la cétone. En effet ils ne feraient qu'alourdir l'expression de la loi cinétique sans pour autant en modifier la forme.

On peut à nouveau<sup>1</sup> définir une fonction  $y = \{([\text{RSH}]_0^2/k) \cdot (D_0/(D_0 - D_c))\}$ ;  $D_0$ ,  $D_c$ , et  $k$  sont directement obtenus par lissage de la courbe expérimentale  $D = D_c + (D_0 - D_c) e^{-kt}$ .

En utilisant la relation (1) précédente, on peut établir (voir partie expérimentale) que la fonction  $y$  peut aussi s'écrire:

$$y = \left( \frac{(k_{-1} + k_2)[\text{RSH}]_0 + k_3[\text{RSH}]_0^2}{k_1 k_2 + k_1 k_3 [\text{RSH}]_0} \right) \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (2)$$

On peut montrer que la fonction  $y = f([\text{RSH}]_0)$  admet une asymptote d'équation

$$y = \left( \frac{[\text{RSH}]_0}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_3} \right) \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Examinons les résultats trouvés avec la cyclohexanone dans l'eau-éthanol 50/50 (Tableau 2). Le graphe représentant les variations de  $y$  en fonction de  $[\text{RSH}]_0$  est donné par la Fig 1.

Il est clair qu'à partir de  $[\text{RSH}]_0 = 1$  M la courbe peut être assimilée à une droite: l'asymptote. Les points obtenus aux faibles concentrations en thiol s'écartent sensiblement de cette droite et la courbe tend à passer par l'origine, ce qui est en accord avec l'expression de  $y$ .

La pente de la partie linéaire est égale à  $1/k_1[\text{H}_3\text{O}^+]$  et l'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation est  $k_{-1}/k_1 k_3 [\text{H}_3\text{O}^+]$ . On peut, connaissant la concentration en proton, déduire du graphe  $k_1$  et le rapport  $k_{-1}/k_3$ .

On trouve pour la cyclohexanone et le mercapto-2/éthanol, que  $k_1 = 6.55 \times 10^{-3}$  mole<sup>-2</sup> l<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> et  $k_{-1}/k_3 = 0.59$  mole l<sup>-1</sup>.

Nous disposons d'un moyen de vérification des valeurs

obtenues pour  $k_1$  et  $k_{-1}/k_3$ . Il consiste à observer que  $y$  est fonction linéaire de  $1/[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Si on est sur la partie asymptotique de la courbe;  $y$  se réduit à

$$y_a = \left( \frac{[\text{RSH}]_0}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_3} \right) \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Le Tableau 3 et la Fig 2 montrent les résultats obtenus à une concentration en mercapto-2 éthanol de 1.50 M. Nous constatons que la variation de  $y$  en fonction de  $1/[\text{H}_3\text{O}^+]$  est bien linéaire et que la droite passe par l'origine. La pente de cette droite est égale à  $338.0$  mole<sup>3</sup> l<sup>-3</sup> s.

En remplaçant  $[\text{RSH}]_0$  et  $k_{-1}/k_3$  par leurs valeurs, on trouve que  $k_1 = 6.22 \times 10^{-3}$  mole<sup>-2</sup> l<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, ce qui est en bon accord avec la valeur de  $6.55 \times 10^{-3}$  trouvée précédemment. Cela confirme donc l'existence d'une région asymptotique pour des concentrations en thiol égales ou supérieures à 1.50 M.

Tableau 2. Variations de  $y$  en fonction de la concentration en mercapto-2/éthanol pour la réaction d'addition sur la cyclohexanone 0.040 M; H<sub>2</sub>O-EtOH 50-50; [HCl] = 1.0 M; 27.0°C

[RSH] <sub>0</sub> (mole . l <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> k (s <sup>-1</sup> )	$\frac{D_0}{D_0 - D_e}$	$y$ (mole <sup>2</sup> l <sup>-2</sup> s)
0.25	0.903	1.205	83
0.50	1.903	1.089	143
0.75	3.101	1.055	191
1.00	4.252	1.031	242
1.25	5.533	1.025	289
1.50	7.352	1.033	316
1.75	8.722	1.022	359
2.00	10.352	1.018	393
2.25	12.062	1.026	431

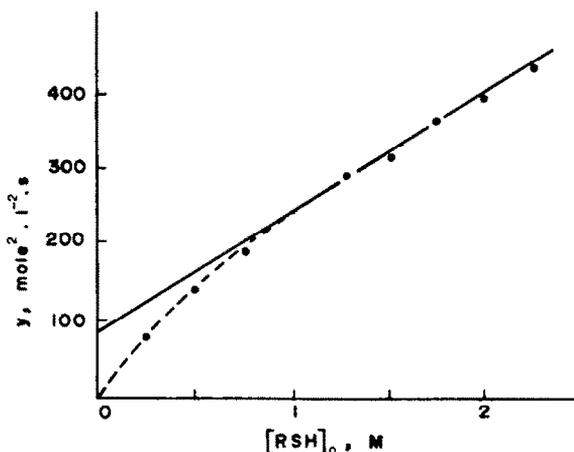


Fig 1. Effet de la concentration en mercapto - 2 éthanol sur les variations de  $y$  pour la réaction d'addition sur la cyclohexanone H<sub>2</sub>O-EtOH 50/50, [HCl] = 1.0 M; 27.0°C.

Tableau 3. Variations de  $y_e$  en fonction de [HCl] pour la réaction d'addition du mercapto - 2/éthanol (1.50 M) sur la cyclohexanone 0.040 M; H<sub>2</sub>O-EtOH 50-50; 27.0°C

[HCl] (mole . l <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> k (s <sup>-1</sup> )	$\frac{D_0}{D_0 - D_e}$	$y$ (mole <sup>2</sup> . l <sup>-2</sup> . s)
0.1	0.662	1.027	3491
0.25	1.714	1.034	1357
0.50	3.652	1.034	637
0.75	5.373	1.037	434
1.00	7.352	1.033	316

#### CONCLUSION

En résumé l'analyse des produits de la réaction d'addition du mercapto - 2 éthanol sur la cyclohexanone montre que le monothiohémiacétal est un produit intermédiaire instable; la réaction conduit, comme avec le

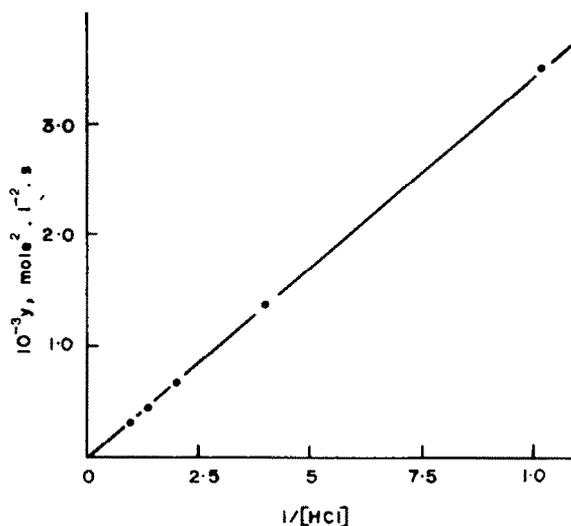


Fig 2. Effet de la concentration en HCl sur  $y_e$  pour la réaction d'addition du mercapto - 2/éthanol (1.50 M) sur la cyclohexanone 0.040 M; H<sub>2</sub>O-EtOH 50-50; 27.0°C.

propanethiol au dithioacétal, mais il y a en plus possibilité de cyclisation du monothiohémiacétal, qui aboutit à la formation d'oxathiolanne.

La loi de vitesse correspondant au mécanisme de la réaction est compliquée car toutes les étapes sont limitantes. Néanmoins il est possible de définir une fonction  $y = f([\text{RSH}]_0)$ , accessible à partir de l'expérience qui, aux fortes concentrations en thiol, varie linéairement. La pente de la droite ainsi obtenue, permet de calculer la constante de vitesse d'addition du thiol sur la cétone, première étape de la réaction.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Nous signalons que les conditions expérimentales de mise en oeuvre d'une cinétique ainsi que la méthode de calcul ont par ailleurs été longuement expliquées.<sup>1,3</sup>

#### Identification des produits de la réaction

Nous avons vu que l'addition d'eau au mélange réactionnel équilibré faisait apparaître des gouttelettes huileuses. Cette huile a été séparée sur colonne de silice (benzène) en deux fractions l'une liquide F<sub>1</sub>, l'autre solide F<sub>2</sub>.

Le spectre RMN de F<sub>1</sub> (Tableau 4) montre qu'il s'agit de l'oxathiolanne. Il correspond rigoureusement à celui pris sur l'oxathiolanne synthétisé, à partir de la cyclohexanone et du mercapto - 2 éthanol selon la méthode d'Elie, Pilato et Badding.<sup>5</sup>

La fraction F<sub>2</sub> conduit aux spectres RMN du Tableau 5.

De plus, le spectre de masse présente des pics moléculaires intenses à  $m/e = 236$  correspondant à la masse moléculaire du dithioacétal, à  $m/e = 159$  pour le fragment monothiohémiacétal et  $m/e = 78$  du mercapto-éthanol. Un spectre IR en pastille KBr montre une large bande d'absorption correspondant à la vibration de valence de OH associé à 3400 cm<sup>-1</sup>.

#### Chromatographie en phase gazeuse

L'appareil utilisé est un Girdel 3000 muni d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne employée est du type Carbowax

Tableau 4. Spectre RMN de l'oxathiolanne de la cyclohexanone dans CCl<sub>4</sub>

Protons	Signal	$\delta$ (ppm)	J (Hz)
H <sub>a</sub>	triplet	4.07	6
H <sub>b</sub>	triplet	2.93	6
cycle	massif	1.3 à 1.8	—

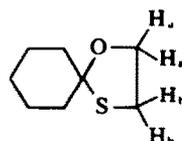
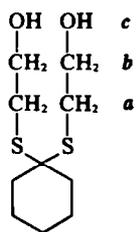


Tableau 5. Spectres RMN du dithioacétal de la cyclohexanone dans différents solvants

Solvant	Protons	Signal	δ (ppm)	J (Hz)
DMSO-d <sub>6</sub>	H <sub>a</sub>	multiplet	2.63	—
	H <sub>b</sub>	multiplet	3.45	—
	H <sub>c</sub>	triplet	4.86	J <sub>c-b</sub> = 6
	cycle	massif	1.4 à 1.83	
CD <sub>3</sub> OD	H <sub>a</sub>	triplet	2.78	J <sub>a-b</sub> = 7
	H <sub>b</sub>	triplet	3.68	J <sub>b-a</sub> = 7
	cycle	massif	1.5 à 2	
			2.78	J <sub>a-b</sub> = 6
CCl <sub>4</sub>	H <sub>a</sub>	triplet	3.67	J <sub>b-a</sub> = 6
	H <sub>b</sub>	triplet	1.46 à 1.95	—
	cycle	massif		



20 M, 300 cm, 1/8" inox. Le gaz vecteur est l'azote U et les conditions opératoires de température sont comprises entre 190-240°. L'analyse par RMN du produit brut de la réaction, isolé comme indiqué, montre qu'il est constitué de 57% d'oxathioloane et de 43% de dithioacétal.

**Dérivation de la loi de vitesse**

En tirant [X] de la relation (1) et en le portant dans l'expression de la vitesse:

$$v = \frac{d[\text{cétone}]}{dt} = k_1[\text{cétone}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{RSH}] - k_{-1}[\text{X}]$$

Nous arrivons à:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{cétone}] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{RSH}] + k_1 k_3 [\text{cétone}] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{RSH}]^2 - k_{-1} k_{-2} [\text{Z}] - k_{-1} k_{-3} [\text{Y}]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{RSH}]}$$

au temps initial [Z]<sub>0</sub> = [Y]<sub>0</sub> = 0 d'où

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [\text{cétone}]_0 [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{RSH}]_0 + k_1 k_3 [\text{cétone}]_0 [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{RSH}]_0^2}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{RSH}]_0}$$

Comme dans le cas du propanethiol, nous pouvons définir une fonction:

$$y = \frac{[\text{RSH}]_0^2 [\text{cétone}]_0}{v_0}$$

En portant la valeur de v<sub>0</sub> dans cette relation, on trouve:

$$y = \left( \frac{(k_{-1} + k_2) [\text{RSH}]_0 + k_3 [\text{RSH}]_0^2}{k_1 k_2 + k_1 k_3 [\text{RSH}]_0} \right) \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (2)$$

D<sub>0</sub>, D<sub>a</sub> et k sont directement obtenus par lissage de la courbe expérimentale D = D<sub>a</sub> + (D<sub>0</sub> - D<sub>a</sub>) e<sup>-kt</sup>.

A première vue, l'expression 2 n'est pas simple et nécessite une brève étude mathématique. Au terme près 1/[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] qui est constant lorsque l'on fait varier la concentration en thiol, la fonction y a la même allure que Y.

$$Y = \frac{(k_{-1} + k_2)x + k_3 x^2}{k_1 k_2 + k_1 k_3 x}$$

Cette fonction passe par l'origine (x = 0, Y = 0). Sa dérivée

seconde Y'' = -[2k<sub>1</sub><sup>2</sup>k<sub>-1</sub>k<sub>2</sub>k<sub>3</sub>/(k<sub>1</sub>k<sub>3</sub>x + k<sub>1</sub>k<sub>2</sub>)<sup>3</sup>] est toujours négative, ce qui indique que la concavité de la courbe est tournée vers les valeurs négatives de Y pour x > 0. Elle admet une asymptote d'équation Y<sub>a</sub> = [(x/k<sub>1</sub>) + (k<sub>-1</sub>/k<sub>1</sub>k<sub>3</sub>)] et le graphe de la fonction aura l'allure indiquée à la Fig 3.

Par suite, la fonction y = f([RSH]<sub>0</sub>) admet aussi une asymptote

$$y_a = \left( \frac{[\text{RSH}]_0}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_3} \right) \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

**Résultats cinétiques**

Nous donnons ci-après les résultats obtenus avec le mercapto-2 éthanol dans l'eau-éthanol 50-50 à 27.00°C. La constante k résultant du lissage de la courbe exponentielle expérimentale,

D = f(t), s'exprime en 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>. Chaque groupe de valeurs correspondant à k, D<sub>0</sub> - D<sub>a</sub>, D<sub>c</sub> est le résultat d'une mesure indépendante.

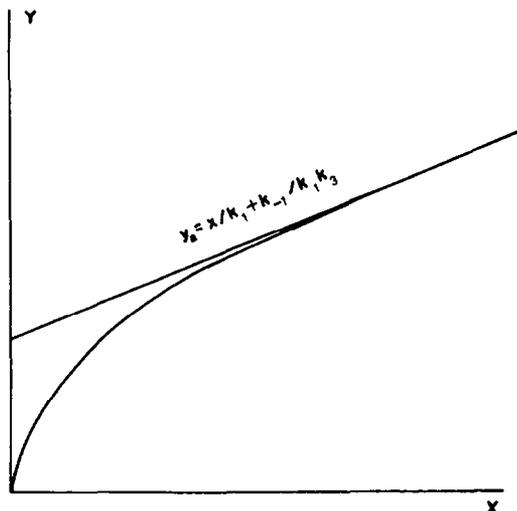


Fig 3. Allure de la fonction Y.

H<sub>2</sub>O-EtOH 50-50 [HCl] = 1M:

[RSH] <sub>0</sub>	k	D <sub>0</sub>	D <sub>0</sub> - D <sub>e</sub>	k	D <sub>0</sub>	D <sub>0</sub> - D <sub>e</sub>	k	D <sub>0</sub>	D <sub>0</sub> - D <sub>e</sub>
0-25	9-23	0-770	0-637	8-91	0-772	0-643	8-94	0-770	0-639
0-50	18-82	0-763	0-704	18-81	0-770	0-709	19-46	0-772	0-704
0-75	30-86	0-776	0-739	31-03	0-794	0-751	31-14	0-774	0-732
1-00	42-18	0-782	0-763	42-20	0-793	0-771	43-18	0-797	0-768
1-25	56-23	0-805	0-784	55-36	0-808	0-785	55-36	0-801	0-784
	54-38	0-795	0-779						
1-50	73-44	0-807	0-785	74-14	0-809	0-779	72-97	0-799	0-774
1-75	86-97	0-797	0-776	88-45	0-809	0-792	86-24	0-795	0-782
2-00	103-95	0-772	0-759	103-42	0-790	0-776	103-19	0-778	0-764
2-25	120-77	0-818	0-794	113-47	0-812	0-803	126-04	0-811	0-778
	120-00	0-852	0-833	122-83	0-885	0-863			

H<sub>2</sub>O-EtOH 50-50 [RSH]<sub>0</sub> = 1-50 M:

[HCl]	k	D <sub>0</sub>	D <sub>0</sub> -D <sub>e</sub>	k	D <sub>0</sub>	D <sub>0</sub> -D <sub>e</sub>	k	D <sub>0</sub>	D <sub>0</sub> -D <sub>e</sub>
0-1	6-678	0-719	0-702	6-451	0-730	0-712	6-730	0-726	0-703
0-25	16-73	0-739	0-720	16-70	0-739	0-716	16-42	0-727	0-711
	18-69	0-729	0-689						
0-50	36-32	0-743	0-724	35-68	0-739	0-722	37-56	0-756	0-719
0-75	54-20	0-762	0-740	53-26	0-799	0-764			
1-00	72-97	0-799	0-774	74-14	0-809	0-779	73-44	0-807	0-785

*Discussion de la précision des résultats.* La détermination de  $k_1$ , constante de vitesse d'addition du thiol sur la cétone, n'est pas immédiate. En effet (a) L'expérience permet de mesurer la variation D en fonction du temps; cette variation suit une loi exponentielle  $D = a + be^{-kt}$ ; (b) Le lissage de la courbe expérimentale permet d'obtenir les valeurs des paramètres a, b et k; (c) Nous avons montré<sup>1</sup> que la fonction:

$$y = \frac{[\text{RSH}]_0^2 [\text{cétone}]_0}{v_0}$$

peut aussi s'écrire:

$$y = \frac{[\text{RSH}]_0^2}{k} \cdot \frac{D_0}{D_0 - D_e}$$

On peut donc déduire y de l'expérience, connaissant [RSH]<sub>0</sub>

$D_0 = a + b$ ,  $D_e = b$ . Les valeurs y sont obtenues à ±2% près. (d) On trace la droite  $y = f([\text{RSH}]_0)$  dont la pente est égale à  $1/k_1[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Chaque point de la droite étant entaché d'une erreur d'environ 2%, il en résulte que la constante  $k_1$ , que nous voulons mesurer, est déterminée avec une erreur généralement inférieure à ±5%.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>L. Fournier, G. Lamaty, A. Natat et J. P. Roque, *Tetrahedron* **31**, 809 (1975)
- <sup>2</sup>G. E. Lienhard et W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3982 (1966)
- <sup>3</sup>L. Fournier, A. Natat, G. Lamaty et J. P. Roque, *Rec. Trav. Chim.* **91**, 1015 (1972)
- <sup>4</sup>F. Guinot, Thèse de Doctorat ès-Sciences physiques, Montpellier 1970
- <sup>5</sup>E. L. Eliel, L. A. Pilato et V. G. Badding, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2377 (1962)