

## SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES D'AMINES SUR LES HALOGENO-1 CYCLOALCENES EN PRESENCE DE BASES DANS LE TETRAHYDROFURANNE

J. J. BRUNET, B. FIXARI et P. CAUBERE\*

Laboratoire de Chimie Organique I, Equipe de Recherche Associée au CNRS n°476, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cédex, France

(Received in France 23 January 1974; Received in the UK for publication 18 March 1974)

**Résumé**—Les condensations d'amines sur le chloro-1 cycloheptène en présence de base complexe ( $\text{NaNH}_2$ -*t*-BuONa) permettent d'obtenir des mélanges d'énamines et d'un dimère du cycloheptadiène-1,2. Dans les mêmes conditions, les chloro-2 et chloro-3 bicyclo [3,2,1] octènes-2 ne conduisent qu'à des mélanges d'énamines par l'intermédiaire du bicyclo [3,2,1] octyne-2. La discussion des résultats montre que le mécanisme de ces réactions est non seulement fonction du dérivé halogéné mais également du "milieu réactionnel." Le problème général de l'interprétation des réactions d'élimination-addition en série cycloalcénique est soulevé.

**Abstract**—Condensations of amines with 1-chloro cycloheptene in the presence of complex base ( $\text{NaNH}_2$ -*t*-BuONa) lead to mixtures of enamines and 1,2-cycloheptadiene dimer. Under the same conditions, 2-chloro and 3-chloro bicyclo [3,2,1] oct-2 enes yield only enamines via bicyclo [3,2,1] oct-2 yne. The mechanism of these reactions depends not only upon the halogeno derivatives but also upon "reaction media." The general problem of the interpretation of elimination-addition reactions is discussed.

Nous avons précédemment montré<sup>1</sup> que les réactions d'élimination-addition (E.A.) sur le chloro-1 cyclohexène sont aisément réalisables, en milieu aprotique, à condition d'utiliser une base complexe "NaNH<sub>2</sub>-activant" comme agent d'élimination.

On peut ainsi condenser sur le chloro-1 cyclohexène, avec de bons rendements, des nucléophiles aussi différents que des amines,<sup>1,2</sup> des thiolates de sodium,<sup>1,3</sup> des carbanions ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sup>-</sup>H-CN)<sup>4</sup>, ou des énolates de cétones.<sup>5-7</sup>

L'étude de chloro-1 cyclohexènes substitués<sup>8</sup> a démontré que le premier stade de ces réactions est une élimination en cyclohexyne; par la suite, le nucléophile peut se condenser sur cet intermédiaire ou sur un cyclohexadiène-1,2 formé par isomérisation.

L'intérêt synthétique de ces réactions a été plus particulièrement mis en évidence, lors des condensations d'énolates de cétones, par l'obtention d'une série nouvelle d'alcools bi et tricycliques.<sup>5-7</sup>

Compte tenu de ces résultats, nous avons entrepris<sup>9</sup> l'étude de ces réactions en série cyclohepténique; les condensations d'énolates de cétones sur le chloro-1 cycloheptène<sup>10,11</sup> ont permis de préparer, avec de bons rendements, de nombreux alcools alkylidène-cyclobutaniques peu accessibles par ailleurs.<sup>12</sup>

Nous rapportons ici les condensations d'amines sur les chloro et bromo-1 cycloheptènes. Ce travail a fait l'objet d'une note préliminaire.<sup>9</sup>

Afin d'approfondir nos connaissances des E.A. sur les dérivés cycloalcéniques et de comparer nos résultats à ceux décrits,<sup>13,14</sup> nous avons étudié les chloro-2 et chloro-3 bicyclo [3,2,1] octènes-2.

### *Etude des chloro et bromo-1 cycloheptènes*

Nous avons d'abord examiné la réactivité du chloro-1 cycloheptène dans les milieux basiques précédemment utilisés.<sup>1</sup> L'action de "NaNH<sub>2</sub>-*t*-BuONa" ou de NaNH<sub>2</sub> seul conduit essentiellement au carbure 2 (Schéma I), souillé de trace d'un autre isomère. Par contre, *t*-BuONa seul est sans action et 80% du dérivé chloré peuvent être récupérés.

2 a été identifié par ses données spectrales<sup>16</sup> et par son adduit avec le tétracyanoéthylène.<sup>17</sup> L'isomère présent en impureté n'a pu être identifié. L'évolution de 1a en milieu basique est différente de celle du chloro-1 cyclohexène, pour lequel nous n'avons jamais pu isoler, dans les mêmes conditions, le carbure analogue à 2.

Remarquons également que, lors des condensations d'énolates de cétones sur 1a en présence de NaNH<sub>2</sub>,<sup>10,11</sup> 2 n'a jamais été obtenu. Sa formation est attribuée<sup>16,17</sup> à une dimérisation du cycloheptadiène-1,2.

Nous avons ensuite examiné le comportement de 1a et 1b, en milieu basique, en présence d'une amine, dans les conditions précédemment mises au point.<sup>1</sup> Les résultats obtenus avec la morpholine sont résumés dans le Tableau I (1a et 1b conduisent exactement aux mêmes mélanges).

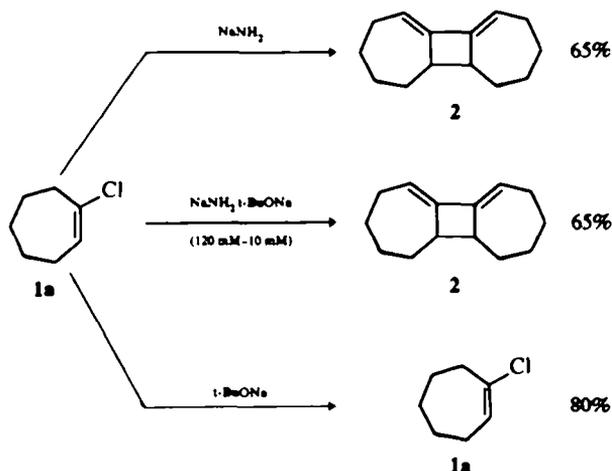
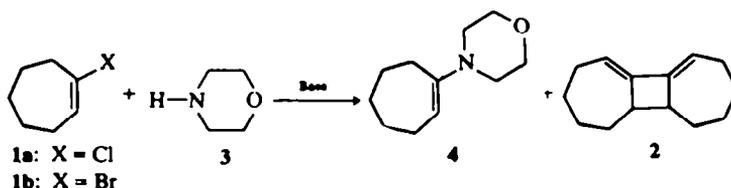


SCHÉMA I. Action de bases (130 mM) sur 1a (25 mM) pendant 16 heures à 30–35°C dans 50 ml de THF.

Tableau I. Condensation de 3 (100 mM) sur 1a ou 1b (25 mM) pendant 16 heures à 30–35°C dans 50 ml de THF



$\text{NaNH}_2$	$t\text{-BuONa}$	Rdt global %*	Rdt 4 %†	Rdt 2 %†	4/2
—	130	1 récupéré à 80%	—	—	—
130	—	77	27	50	1,04
120	10	66	30	36	1,68
120	60	36	18	18	2

\*Rendements en produits rectifiés donnés par rapport à la totalité de 1a et 1b de départ.

†Calculés, après dosage, en RMN, des proportions de 2 et 4.

L'utilisation de la base complexe n'améliore pas le taux de conversion de 1a ou 1b. Par contre, la présence de  $t\text{-BuONa}$  conduit à des mélanges plus riches en énamine. Cette observation est à rapprocher des résultats obtenus avec le chloro-1 cyclohexène<sup>1</sup> pour lequel la présence de cet alcoolate augmente le rendement en énamine aux dépens des résidus lourds.

Toutefois, lorsque la quantité de  $t\text{-BuONa}$  devient trop importante, les résultats sont moins satisfaisants.

La comparaison du Schéma I et du Tableau I montre que l'énamine 4 est formée au détriment du carbure 2.

Il nous a alors paru intéressant d'examiner la variation éventuelle du rendement en énamine en fonction de la nature de l'amine condensée. Les

résultats obtenus avec le chloro-1 cycloheptène sont rassemblés dans le Tableau II.

La proportion d'énamine varie effectivement en fonction de l'amine envisagée. Le cas du sel de sodium de la *N*-méthylaniline (préparé in situ) est le plus remarquable puisque 2 n'est pas obtenu. Cependant, cette condensation ne peut être directement comparée aux autres; en effet, en l'absence de base,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3(\text{Na})$  (en excès) se condense sur 1a au sein du THF, pour conduire à l'énamine correspondante (Rdt = 65%), exempte de dimère 2.

Les deux observations les plus importantes sont les suivantes (a) d'une part, le rendement en dimère 2 reste pratiquement constant quel que soit le rendement en énamine; (b) d'autre part, lorsque les rendements en énamine sont faibles ou nuls, on ne retrouve pas les 65% de dimère attendus d'après les

Tableau II. Condensation d'amines sur 1a (25 mM) en présence de  $\text{NaNH}_2$ -t-BuONa (120 mM - 10 mM) pendant 16 h à 30-35°C dans 50 ml de THF

Amine	Rdt global*	Rdt énamine %†	Rdt 2 %†
 (100 mM)	66	30	36
 (100 mM)	66	30	36
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (100 mM)	43	6	37
$(i\text{Pr})_2\text{NH}$ (100 mM)	38	—	38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3(\text{Na})$ (50 mM)	55	55	—

\*Rendements en produits rectifiés.

†Calculés après dosage, en RMN, des proportions d'énamines et de 2.

résultats du Schéma I et le dérivé chloré n'est pas récupéré. Il est donc détruit par une autre voie, ce phénomène étant provoqué par la seule adjonction d'une amine à la base complexe. La composition du milieu réactionnel conditionne donc le mode de réaction du dérivé chloré.

Dès lors, il apparaît que la discussion des résultats est très délicate et il ne nous paraît pas raisonnable de vouloir mettre en évidence un mécanisme bien défini pour ces réactions puisqu'il semble conditionné aussi bien par la base que par le nucléophile.

#### Etude des chloro-2 et chloro-3 bicyclo[3,2,1]-octènes-2

Dans le cadre de notre étude, nous avons étendu ces condensations aux chloro-2 et chloro-3 bicyclo[3,2,1]octènes-2.

Le comportement de ces dérivés et de leurs homologues bromés et iodés sous l'action de bases a été décrit dans la littérature, mais les résultats observés ne concordent pas toujours entre eux, tant

en ce qui concerne les rendements<sup>14,15</sup> qu'en ce qui concerne la composition des mélanges obtenus.<sup>13-15</sup>

Traité, en présence d'amines, par la base complexe 'NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa' (qui donne les meilleurs rendements en énamines), le chloro-3 bicyclo[3,2,1]-octène-2 conduit aux résultats du Schéma II et du Tableau III.

Les mélanges (6 + 7) sont hydrolysés en milieu acide et conduisent avec de très bons rendements (95%) aux cétones correspondantes qui sont séparées par chromatographie en phase liquide et identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques.

Nous constatons en premier lieu, que ces réactions ne conduisent pas à des dimères analogues à celui obtenu à partir du chloro-1 cycloheptène. Cette différence de comportement est confirmée par le fait que traité par NaNH<sub>2</sub> au sein du THF, 5 peut être récupéré à 95%.

Les rendements du Tableau III sont bons et supérieurs à ceux obtenus lors de l'action du pyrrolidure de sodium sur 5.<sup>15</sup> De plus, en l'absence de

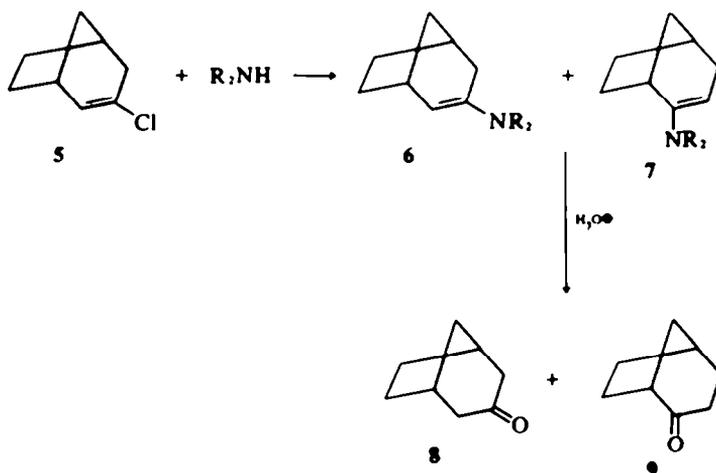


SCHÉMA II.

Tableau III. Condensation d'amines sur 5 (25 mM) en présence de  $\text{NaNH}_2$ - $t$ -BuONa (120 mM - 10 mM) pendant 16 h à 30-35°C dans 50 ml de THF

Amine	(6 + 7)%*	8%†	9%†
(100 mM)	55	90	10
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (100 mM)	60	60	40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2(\text{Na})$ (50 mM)	75	80	20

\*Rendements par rapport à la totalité du dérivé chloré de départ.

†Moyennes de plusieurs essais—Dosages effectués en CPV à 100°C sur 50 m de Carbowax capillaire.

$\text{NaNH}_2$ - $t$ -BuONa,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2(\text{Na})$  se condense très mal sur 5 dont 70% sont récupérés. Ces observations confirment l'intérêt de l'utilisation d'une base complexe pour la formation d'énamines dans ce type de réaction.

Par ailleurs, il est clair que la répartition de 6 et 7

dépend de la nature de l'amine condensée et semble orientée, au moins en partie, par l'encombrement stérique de celle-ci.

L'action de bases sur 5 peut conduire à deux types d'éliminations (Schéma III).

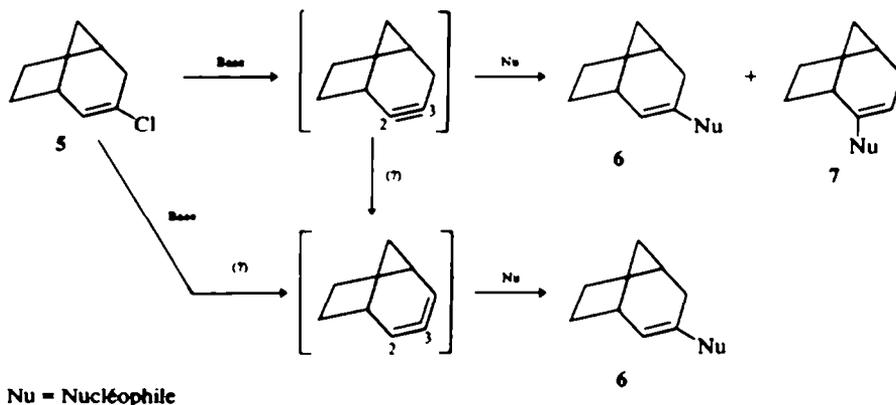
L'obtention des énamines 7 montre que le bicyclo[3,2,1]octyne-2 intervient.<sup>17</sup> Cependant, nous ne pouvons exclure la formation d'une partie des énamines 6 à partir du bicyclo[3,2,1]octadiène-2,3.

Pour le, chloro-2 bicyclo[3,2,1]octène-2, seule l'élimination en cycloalcyne est possible; l'élimination en diène-1,2 par arrachement d'un hydrogène tertiaire conduisant à un composé de Bredt est fort peu probable.<sup>18</sup>

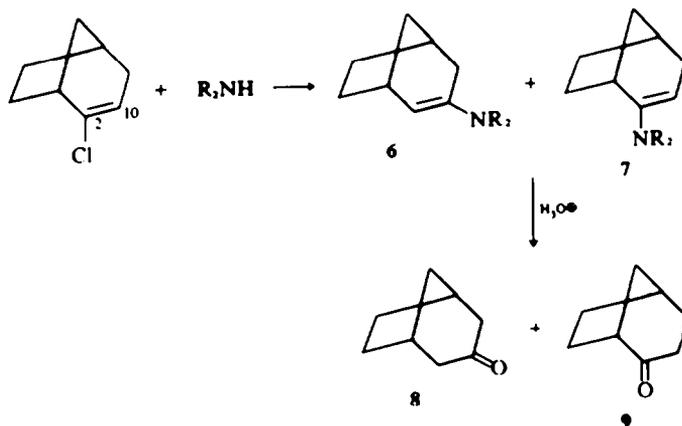
Traité dans les mêmes conditions que 5, le chloro-2 bicyclo[3,2,1]octène-2 10 conduit à un schéma réactionnel analogue (Schéma IV). Les résultats obtenus avec quelques amines sont rassemblés dans le Tableau IV.

Les mélanges (6 + 7) sont traités et identifiés comme précédemment.

Les rendements en énamines sont du même ordre



SCHEMA III.



SCHEMA IV.

Tableau IV. Condensation d'amines sur **10** (25 mM) en présence de  $\text{NaNH}_2$ - $t$ -BuONa (120 mM - 10 mM) pendant 16 h à 30-35°C dans 50 ml de THF

Amine	(6 + 7)%*	8%†	9%‡
(100 mM)	55	82	18
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (100 mM)	55‡	65	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3(\text{Na})$ (50 mM)	75	80	20

\*Rendements par rapport à la totalité du dérivé chloré de départ

†Moyennes de plusieurs essais—Dosages effectués en CPV à 100°C sur 50 m de Carbowax capillaire

‡40% du dérivé chloré peuvent être récupérés

de grandeur que ceux obtenus à partir de **5** et la répartition de **6** et **7** est ici encore gouvernée par la nature des amines condensées.

Les proportions d'attaque en position 2 et 3 sont légèrement différentes, pour une même amine, selon que l'on part de **5** ou de **10**, mais il est illusoire de vouloir interpréter de tels écarts.

L'obtention d'énamines à partir de **10** montre que le bicyclo[3,2,1]octyne-2 est engendré au cours de ces réactions<sup>15</sup> et la formation des énamines **7** confirme<sup>9</sup> que les amines peuvent se condenser sur cet intermédiaire. Les résultats obtenus avec la diéthylamine indiquent clairement que, dans ce cas au moins, le bicyclo[3,2,1]octyne-2 est le principal intermédiaire mis en jeu, au niveau de la condensation.

Nous ne pouvons toutefois pas exclure la formation d'une partie des énamines **6** par condensation de l'amine sur le bicyclo[3,2,1]octadiène-2,3 engendré par isomérisation (Schéma V). La contribution exacte des deux mécanismes ne peut être déterminée.

La similitude des condensations sur **5** et **10** montre que ces réactions s'effectuent, pour une amine donnée, par le ou les mêmes

intermédiaires réactionnels. Néanmoins, toute comparaison entre les résultats obtenus pour deux amines différentes est impossible, puisque celles-ci peuvent modifier la nature de la base complexe, sa basicité ou son pouvoir isomérisant.

Ces réactions ne sont pas dépourvues d'intérêt synthétique. En choisissant convenablement l'amine, on peut obtenir des mélanges d'énamines très riches (> 90%) en énamines **6** peu accessibles par les méthodes classiques.<sup>19</sup>

#### Remarques générales sur les réactions d'élimination-addition en série cycloalcénique

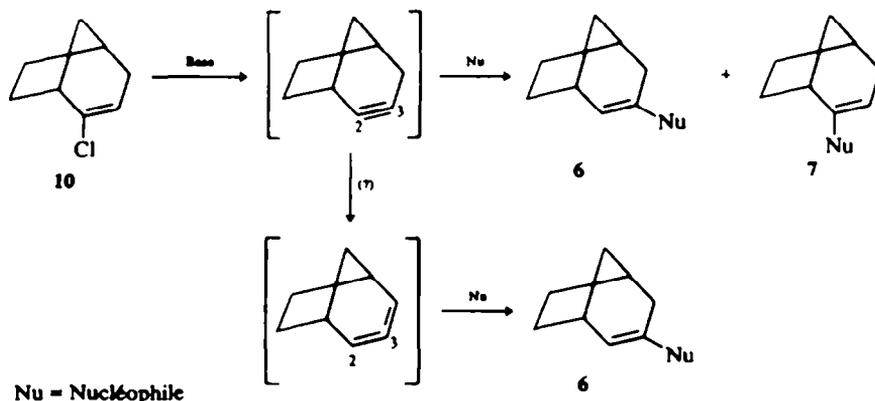
Ce travail, ainsi que les précédents<sup>1,4,8</sup> montre que les réactions d'élimination-addition en série cycloalcénique<sup>20</sup> sont très complexes, tant au stade de l'élimination qu'au niveau de la condensation.

L'étude de dérivés substitués n'autorisant que l'élimination en cycloalcyne met en évidence l'intervention de cet intermédiaire,<sup>8,11</sup> mais les isomérisations possibles<sup>20</sup> ne permettent pas de donner une image exacte des proportions relatives de cycloalcyne et de cycloalcadiène-1,2 dans le milieu réactionnel.

Dans le cas général, le problème est encore plus complexe puisque les deux types d'élimination peuvent intervenir, seuls ou simultanément.

Si l'on examine l'ensemble des résultats décrits dans la littérature sur ce type de réaction, il apparaît que les mécanismes mis en jeu dépendent de nombreux facteurs parmi lesquels, la nature de l'halogène,<sup>21,22</sup> la taille du cycle, l'agent d'élimination, le nucléophile et le solvant utilisés, semblent les plus importants.<sup>20</sup>

Notre travail montre en particulier que les résultats diffèrent suivant la composition de l'agent d'élimination, dont les propriétés peuvent d'ailleurs être modifiées par le nucléophile. Du point de vue purement mécanistique, il convient donc de considérer chaque élimination-addition comme un cas particulier et d'interpréter les résultats obtenus avec la plus grande prudence. Cependant, du point



SCHEMA V.

de vue synthétique, l'obtention d'énamines est une réaction générale. Le présent travail confirme qu'en milieu aprotique, les bases complexes constituent, pour l'instant, l'un des meilleurs systèmes permettant de réaliser des réactions d'élimination-addition en série cycloalcénique.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Indications générales

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457, les spectres UV sur un appareil Beckmann DK-2A. Les spectres de RMN ont été effectués sur des appareils Varian A 60 ou Jeol C 60 HL, en utilisant le tétraméthylsilane en référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en unités  $10^4$ . Les CPV analytiques sont réalisées sur des appareils Girde 75 CD/PT et Girde 3000, détecteurs à ionisation de flamme. Les chromatographies en phase liquide sont effectuées sur colonne de silice Merck (70-230 mesh ASTM), éluant éther de pétrole-éther en proportion variable.

Nous utilisons l'amidure de sodium Fluka lavé plusieurs fois avec du THF et finement broyé dans ce solvant. Les réactions, filtrations et distillations sont effectuées sous atmosphère d'azote R. Tous les composés décrits par une formule moléculaire ont donné des résultats analytiques compatibles avec cette formule, pour les éléments indiqués, avec une erreur maximum de  $\pm 0,2\%$ . Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse de l'Université de Paris VI.

Le chloro-1 cycloheptène est préparé selon<sup>21</sup> et le bromo-1 cycloheptène, par action d'une base complexe sur le trans dibromo-1,2 cycloheptane.<sup>24</sup> Le chloro-2 bicyclo[3,2,1]octène-2 est obtenu par action de PCl<sub>5</sub> sur la cétone correspondante.<sup>25</sup> Le chloro-3 bicyclo[3,2,1]octène-2 est obtenu par une méthode décrite.<sup>24</sup>

Tous les dérivés halogénés sont distillés avant usage sur une colonne à bande tournante NFT 50.

##### Etude des chloro-1 et bromo-1 cycloheptènes

**Action des bases.** Schéma I. On additionne, goutte à goutte, 25 mM de chloro-1 cycloheptène à une solution de base (130 mM) en suspension dans le THF. Le mélange est porté à 30-35°C sous agitation. Après 16 h à cette température, on jette sur glace, extrait à l'éther et sèche sur MgSO<sub>4</sub>. Lorsque l'on utilise NaNH<sub>2</sub> ou NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa<sup>7</sup> comme base, on isole par distillation le carbure 2. C<sub>11</sub>H<sub>20</sub> (C, H). Eb<sub>2</sub> = 110-112°C litt.<sup>19</sup>; Eb<sub>1</sub> = 160°C. IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1630-1660 \text{ cm}^{-1}$  (faible). UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 260 (4,10); 255 (4,07); 270 (3,91) RMN (CDCl<sub>3</sub>): 5,72, triplet (J = 6 cps), 2 H; 1,1-2,6, massif, 18 H. 2 est caractérisé par son adduit avec le tétracyanoéthylène (F = 282-284°C) préparé selon Wittig.<sup>17</sup>

**Condensation d'amines** Tableau I et II. On additionne goutte à goutte 100 mM d'amine à une solution de base en suspension dans le THF. Le mélange est porté à 40°C pendant 3 h. On ajoute alors goutte à goutte 25 mM de chloro-1 cycloheptène à 35°C. Après 16 h à cette température, on filtre sur fritté (sous azote). Par distillation du filtrat, on isole les mélanges d'énamines et de 2. **Cas de la morpholine**, Eb<sub>2</sub> = 70-90°C, IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  énamine = 1640  $\text{cm}^{-1}$ , RMN (CDCl<sub>3</sub>): 5,72, triplet (J = 6 cps); 4,85, triplet (J = 7 cps); 3,7, massif; 2,7, massif; 1,0-2,7, massifs. **Cas de la pipéridine**, Eb<sub>2</sub> = 65-90°C, IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  énamine = 1640  $\text{cm}^{-1}$ , RMN (CDCl<sub>3</sub>): 5,72, triplet (J = 6 cps); 4,77, triplet (J = 7 cps), 2,75, massif;

1,1-2,6, massifs. **Cas de la diéthylamine**. Eb<sub>10</sub> = 90-120°C, IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  énamine = 1635  $\text{cm}^{-1}$ , RMN (CDCl<sub>3</sub>): 5,72, triplet (J = 6 cps); 4,76, triplet (J = 6,5 cps); 2,87, quadruplet (J = 7 cps); 1,0-2,6, massifs; 1,0 triplet (J = 7 cps). **Cas de la diisopropylamine**, Eb, IR et RMN identiques à ceux de 2. **Cas de la N-méthylaniline** Eb<sub>2</sub> = 130-135°C, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N (C, H, N). IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  énamine = 1640  $\text{cm}^{-1}$ , RMN (CDCl<sub>3</sub>): 6,4-7,35, massif; 5,45, triplet (J = 7 cps); 3,0, singulet; 2,0-2,4, massif; 1,4-1,8, massif.

Les rendements en énamine et en dimère sont calculés à partir des spectres de RMN de mélange. Les protons vinyliques des énamines et de 2 permettent un dosage facile. Par hydrolyse acide, tous ces mélanges conduisent à la cycloheptanone et au dimère 2 qui sont séparés par CPL sur gel de silice. La cycloheptanone est caractérisée par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone et 2 est identifié comme précédemment.

##### Etude des chloro-2 et chloro-3 bicyclo[3,2,1]octènes-2. Tableau II et III.

Le mode opératoire est le même que précédemment. **Cas de la morpholine**. Le mélange d'énamines est obtenu par distillation (Eb<sub>2</sub> = 130-135°C) C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO (C, H, N); (6 + 7): IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$ , RMN (CDCl<sub>3</sub>): 4,85, doublet (J = 7 cps), 1 H; 3,7, massif, 4 H; 2,7, massif, 4 H; 1,3-2,6, massifs, 10 H. **Cas de la diéthylamine**; par distillation (Eb<sub>2</sub> = 105-110°C) on obtient (6 + 7): C<sub>12</sub>N<sub>2</sub>N (C, H, N), IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1662 \text{ cm}^{-1}$ , RMN (CDCl<sub>3</sub>): 4,7, doublet (J = 7 cps), 1 H; 2,9, quadruplet (J = 7 cps), 4 H; 1,2-2,7, massifs, 10 H; 0,98, triplet (J = 7 cps), 6 H. **Cas de la N-méthylaniline**; le mélange d'énamines est obtenu par distillation (Eb<sub>2</sub> = 155-157°C) (6 + 7): C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N (C, H, N), IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$ , RMN (CDCl<sub>3</sub>): 6,6-7,4, massif, 5 H; 5,5, doublet (J = 7,5 cps), 1 H; 2,9 et 3,05, 2 singulets correspondant aux CH<sub>2</sub> de 6 et de 7, 3 H; 1,4-2,7, massif, 10 H.

Les mélanges (6 + 7) sont hydrolysés par chauffage (12 h à 80°C) en milieu acide et conduit (Rdt = 95%) aux cétones 8 + 9 séparées par CPI sur gel de silice et identifiées par comparaison à des échantillons authentiques (RMN, F, F<sub>max</sub>).<sup>21,26</sup>

**Remerciements**—Nous remercions M. Dorme et ses collaborateurs (Laboratoire de Microanalyse, Paris VI) qui ont effectué les analyses et MM. Bourguignon et Diter qui ont enregistré les spectres de RMN. L'un de nous (J.J.B.) remercie le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide financière.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>P. Caubere et J. J. Brunet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2418 (1970)
- <sup>2</sup>P. Caubere et G. Coudert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2234 (1971) et références citées
- <sup>3</sup>P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron Letters* 3323 (1969)
- <sup>4</sup>J. J. Brunet, *Thèse à l'Université de Nancy*, 1972
- <sup>5</sup>P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* 28, 4835 (1972)
- <sup>6</sup>P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* 28, 4847 (1972)
- <sup>7</sup>P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* 28, 4859 (1972)
- <sup>8</sup>P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* 27, 3515 (1971)
- <sup>9</sup>J. J. Brunet, B. Fixari et P. Caubere, *C.R. Acad. Sci.* 276, 1045 (1973)
- <sup>10</sup>J. J. Brunet, B. Fixari et P. Caubere, *Tetrahedron* (1974) sous presse

- <sup>11</sup>J. J. Brunet, B. Fixari et P. Caubere, *Tetrahedron* (1974) sous presse
- <sup>12</sup>R. C. Cookson et N. R. Rogers, *J. C. S. Chem. Comm.* 809 (1972)
- <sup>13</sup>M. Mohanakrishnan, S. R. Tayal, R. Vaidyana et D. Devaprabhakara, *Tetrahedron Letters* 2871 (1972)
- <sup>14</sup>P. K. Freeman et T. A. Hardy, *Tetrahedron Letters* 3317 (1973)
- <sup>15</sup>A. T. Bottini et B. Anderson, *Tetrahedron Letters* 3321 (1973)
- <sup>16</sup>W. J. Ball et S. R. Landor, *J. Chem. Soc.* 2298 (1962)
- <sup>17</sup>G. Wittig et J. Meske-Schuller, *Ann.* 711, 76 (1968)
- <sup>18</sup>G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Edit.* 12, 464 (1973)
- <sup>19</sup>A. G. Cook *Enamines*, M. Dekker New York (1969)
- <sup>20</sup>R. W. Hoffman, *Dehydrobenzene and cycloalkynes*, Verlag Chemie, Academic Press (1967)
- <sup>21</sup>A. T. Bottini, F. P. Corson, R. Fitzgerald et K. A. Frost, *Tetrahedron Letters* 4753 (1970)
- <sup>22</sup>A. T. Bottini, F. P. Corson, R. Fitzgerald et K. A. Frost, *Tetrahedron* 28, 4883 (1972)
- <sup>23</sup>M. Mousseron et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 648 (1950)
- <sup>24</sup>P. Caubere et G. Coudert, *Chem. Comm.* 1289 (1972)
- <sup>25</sup>P. Nedenskov, H. Heide et N. Clauson Kaas, *Acta. Chem. Scand.* 16, 246 (1962)
- <sup>26</sup>C. W. Jefford, J. Gunsher, D. T. Hill, P. Brun, J. Legras et B. Waegell, *Org. Synth.* 51, 60 (1971)