

## SYNTHESE DES DIENAMINES CYCLIQUES A CONJUGAISON CROISEE PAR THERMOLYSE

L. GHOSEZ\*, J.T. GRIMALDO-MORON\*\*

\* Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse  
Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur 1  
1348 Louvain la Neuve – Belgique

\*\* Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química  
Departamento de Química Orgánica  
Av. Venezuela s/n, Lima-Perú

**Résumé:** Triénamines acycliques à conjugaison Croisée donnent lieu à des réactions électrocycliques par thermolyse classique en phase gazeuse. Diénamines cycliques à conjugaison croisée sont obtenus avec d'excellents rendements.

**Mots - clés:** Triénamines et diénamines à conjugaison croisée, thermolyse.

**Resumen:** Trienaminas acíclicas con conjugación cruzada dan lugar a reacciones electrocíclicas por termólisis clásica en fase gaseosa. Dienaminas cíclicas con conjugación cruzada son sintetizadas con excelentes rendimientos.

**Palabras clave:** Trienaminas y dienaminas con conjugación cruzada, termólisis.

### INTRODUCTION

L'étude de la fermeture thermique des triènes et tétraènes conjugués est connue depuis longtemps (1-11), et à notre connaissance ces cyclisations intramoléculaires n'ont pas été étendus aux triénamines à conjugaison croisée. En effet, cette méthode de thermolyse classique réalise un gain de temps très substantiel par rapport aux autres méthodes (ampoule scellée, chauffage en solution, ...) et lorsqu'on opère sous pression réduite (0,1 mm Hg, ...) les chocs moléculaires et les effets de paroi sont minimisés, on se rapproche alors avec un matériel très simple des conditions de la thermolyse éclair dont on sait qu'elle permet d'obtenir des composés instables (12-14).

### CYCLISATION THERMIQUE DES TRIENES

#### Réactions obtenues par chauffage

L'ensemble des travaux cités dans la littérature prouve incontestablement que la température de cyclisation des triènes par voie thermique est variable et dépend de la méthode utilisée. Nous verrons tout d'abord les méthodes thermiques qui sont utilisées en la cyclisation des triènes et qui font partie aussi des méthodes importantes qui permettent d'accéder à des

composés appartenant à des domaines très divers de la chimie organique.

D'un point de vue pratique, les nombreux procédés opératoires utilisés peuvent être classés en quatre groupes :

a) **Chauffage en phase liquide ou solide de l'adduit pur ou directement du mélange diène-diéophile:** on opère à des températures variant de 50 à 300°C, soit en ampoule scellée, soit dans un ballon maintenu sous un vide partiel. Dans ce dernier cas, la dissociation est favorisée et il devient facile de distiller au moins l'un des produits de réaction au fur et à mesure qu'il se forme. Une alternative à ce dernier procédé consiste à faire un lent barbotage d'un gaz inerte pour entraîner les produits formés.

b) **Chauffage en solution :** l'adduit (ou le mélange diène-diéophile) est chauffé dans un solvant. S'il le faut, on peut augmenter la température en opérant en ampoule scellée. Cette méthode, pouvant être employée dans le cas de produits de réaction relativement labiles, permet en outre, lorsque ceux-ci sont trop instables, leur piégeage immédiat au sein du milieu réactionnel par addition préalable d'un réactif approprié.

c) **Thermolyse classique en phase gazeuse:** l'adduit porté à l'état gazeux traverse, soit seul sous l'effet d'un gradient de pression, soit entraîné par un courant de gaz inerte un tube de verre ou d'acier, vide ou rempli d'un matériau inerte, et chauffé à des températures pouvant aller jusqu'à 600°C. Le produit à transformer est soit porté à ébullition dans un ballon placé à l'entrée du tube de thermolyse, soit introduit pur ou en solution au sommet du four en position verticale. Pour permettre des études cinétiques, des auteurs(14) ont imaginé un appareillage perfectionné avec recyclage des produits non transformés.

d) **Thermolyse éclair (Flash vacuum thermolysis, FVT):** dans cette technique le composé à thermolyser traverse un tube chauffé à une température élevée (800-1000°C) ; le temps de transit des molécules dans la zone chaude du four est de l'ordre de la milliseconde, ce qui est obtenu par injection du composé dans le four où l'on maintient un vide élevé ( $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  torr) ; les produits de réaction sont immédiatement piégés sur une paroi réfrigérée située à la sortie du tube de thermolyse. Dans la pratique, on utilise toute une gamme de fours allant du simple tube de quartz à des appareils plus complexes(12, 13, 15, 16, 17).

### SYNTHESE DES DIENAMINES CYCLIQUES EPICONGUÉES OU A CONJUGAISON CROISÉE

L'action d'une amine secondaire sur une cétone cyclique,  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthylénique conduit

normalement à une diénamine cyclique avec migration de la double liaison initiale. On obtient ainsi une structure cyclique conjuguée linéaire ou épiconjuguée mise en évidence surtout dans le cas des cyclohexénones homocycliques(18-27).

Dans notre cas, nous avons synthétisé par thermolyse, diénamines cycliques épiconjuguées, (terminologie proposée par des auteurs français(18) pour traduire l'expression anglaise **CROSS-CONJUGATED**), sans trace des diénamines cycliques conjuguées linéaires, comme c'est le cas avec d'autres méthodes de synthèse lors de la réduction des ortho anilines par les métaux dissous(28-33) ou les diénamines de l'isophorone obtenus par la méthode classique(22,34,35) ou d'autres méthodes(36,37).

Nous décrivons dans ce chapitre les réactions de thermolyse des triénamines acycliques à conjugaison croisée 1 que nous avons préparés par le processus d' $\alpha$ -aminoalcénylation électrophile(38) pour obtenir des diénamines cycliques à conjugaison croisée.

### DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE THERMOLYSE

La thermolyse des triénamines a été effectuée dans l'appareil décrit dans le schéma ci-dessous(**schéma 1**).

Un tube en pyrex de 1,5cm de diamètre rempli de petites billes de verre est glissé à l'intérieur d'un four électrique cylindrique de 80cm de long, disposé horizontalement. Sur le tube est fixé un thermocouple fer-constantan relié à un appareil enregistreur muni d'un disjoncteur, permettant la thermostatisation du four. La référence est la température du mélange eau-glace.

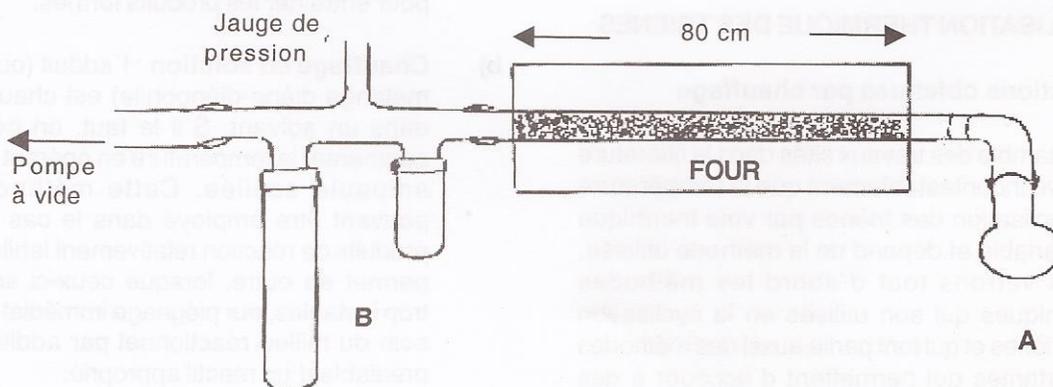


Schéma 1

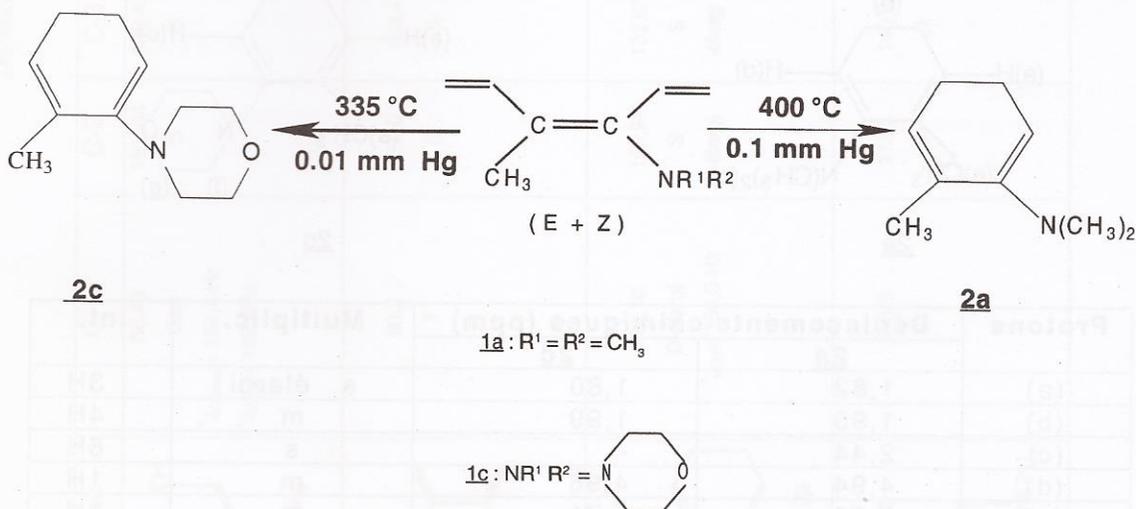
A l'extrémité «A» se trouve un petit ballon de 10 cc dans lequel sera placé le produit à thermolyser, tandis qu'à l'extrémité «B» se trouvent deux tubes dans lesquels seront récoltés les produits formés. Ces tubes sont placés dans l'azote liquide ou dans un mélange réfrigérant isopropanol-carboglase. Le premier mesurant 10 cm est plongé dans l'azote liquide, de façon à ce que le bord supérieur du vase de Dewar se trouve au ras du tube intérieur où se condense le produit. Celui-ci coule alors au fond du ballon où il se gèle immédiatement. Le second tube, mesurant 25 cm, est plongé entièrement dans l'azote liquide, de façon à ce que les produits plus volatiles qui pourraient éventuellement se former lors de l'expérience, et qui auraient franchi la première trappe, soient également captés. Entre ces deux trappes, un embout rôdé permet la fixation d'une jauge pour la mesure de la pression dans l'appareil. Enfin, à la sorti de la deuxième trappe, on fixera un robinet permettant de raccorder une pompe mécanique et de mettre l'appareil sous atmosphère d'argon à l'issue de l'expérience. Signalons que suivant la volatilité du produit de départ, il sera parfois nécessaire de chauffer le ballon «A» afin de faciliter la distillation du produit. C'est donc par simple passage des vapeurs d'un produit, d'un point chaud vers un point froid à travers le tube de pyrex que nous réaliserons la thermolyse des triénamines acycliques.

## THERMOLYSE DES TRIÉNAMINES ACYCLIQUES

Les thermolyses des triénamines ont été faites dans un appareil qui a été décrit précédemment (**Schema 1**) et qui comprend notamment d'un tube de pyrex chauffé à la température de cyclisation et relié à une pompe à vide. La triénamine est placée à l'entrée du tube, dans le ballon «A» qu'est chauffé doucement. Ainsi, lorsqu'on distille sous vide la triénamine à travers le four chaud, on recueille dans le tube de capture «B» (réfroidit à l'azote liquide) le produit **2** provenant de la fermeture du triène azoté.

Nous avons fait divers essais de thermolyse en phase gazeuse de la triénamine **1a** à différentes températures, et nous avons observé que à 400°C sous une pression de 0,1 mm Hg, on recueille dans le tube de capture un liquide qui a été identifié comme le méthyl-3 diméthylamino-2 cyclohexadiène-1,3 **2a**, isomère cyclique de la triénamine acyclique à conjugaison croisée **1a**. Si, en suivant le même mode opératoire, on soumet la triénamine **1c** à la thermolyse à 335 °C sous une pression de 0.01 mm Hg, on recueille un liquide qui a été identifié comme le méthyl-3 N-morpholine-2 cyclohexadiène-1,3 **2c** (**schéma 2**).

Les diénamines cycliques à conjugaison croisée **2a** et **2c** sont des liquides incolores dans



**Schéma 2**

le tube de capture qui prennent vite une teinte jaune à température ambiante, puis se dégradent lentement en prenant une coloration rouge-brun après une heure environ. Si par contre, on maintient ces diénamines dans la carboglace sous argon, ils sont stables pratiquement indéfiniment.

La mise au point de la thermolyse elle-même nous a amené à chercher les conditions optimales de la réaction, ce que nous a permis d'atteindre des rendements presque quantitatifs, en diénamines cycliques 2.

### THERMOLYSE DE LA DIMETHYLAMINO-3 METHYL- 4 HEXATRIENE 1, 3, 5 1a

On place dans le ballon « A » de l'appareil (schéma 1) de thermolyse 1,88 gr ( 0,0137 mole) de la triénamine 1a, et on porte le four à 400°C. Lorsque cette température est atteinte, on fait le vide (0,1 mm Hg) au moyen d'une pompe mécanique. On chauffe le ballon « A » doucement (35-40°C) pour faciliter l'évaporation du produit et on laisse distiller le produit (à environ 0,5 gr/heure) à travers le four, on recueille un liquide incolore dans le tube de capture « B ». Lorsque toute la triénamine 1a de départ est distillée, on introduit de l'argon dans l'appareil et on laisse revenir à température ambiante. On recueille ainsi 1,81 g d'un pro-

duit qui fut identifié comme étant le méthyl-3 diméthylamino-2 cyclohexadiène-1, 3 2a.

Rdt. : 1,81 gr (96%)

IR(CCl<sub>4</sub>) : 1650, 1585 cm<sup>-1</sup>

UV<sub>λ<sub>max</sub>, cyclohexane, nm</sub> : 223 (ε = 6508), 278 (ε = 2158)

### THERMOLYSE DE LA N-MORPHOLINE-3 METHYL- 4 HEXATRIENE-1, 3, 5 1c

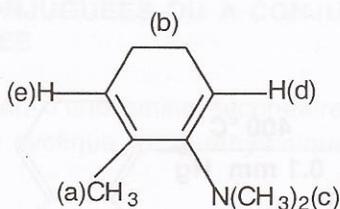
On applique le mode opératoire décrit pour l'obtention du composé 2a. Quand on fait la thermolyse de 0,50 gr(0,00279 mole) de la triénamine 1c à 335°C sous 0,01 mm Hg en chauffant doucement le ballon «A» jusqu'à 60°C, on recueille (à environ 0,25 gr/heure) dans le tube de capture « B », 0,485 gr d'un liquide incolore identifié comme étant le méthyl-3 N-morpholine-2 cyclohexadiène-1,3 2c.

Rdt. : 0,485 gr( 97%)

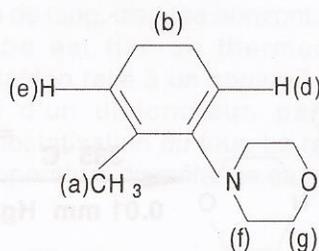
IR(CCl<sub>4</sub>) : 1640, 1575 cm<sup>-1</sup>

UV<sub>λ<sub>max</sub>, cyclohexane, nm</sub> : 225 (ε = 8465),  
275 (ε = 2277)

Tableaux 1 : RMN<sup>1</sup>H des diénamines 2a (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) et 2c (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz).



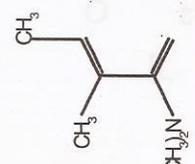
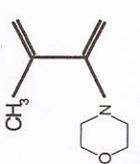
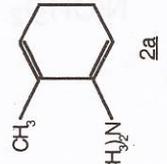
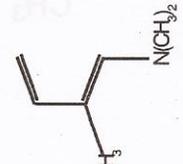
2a

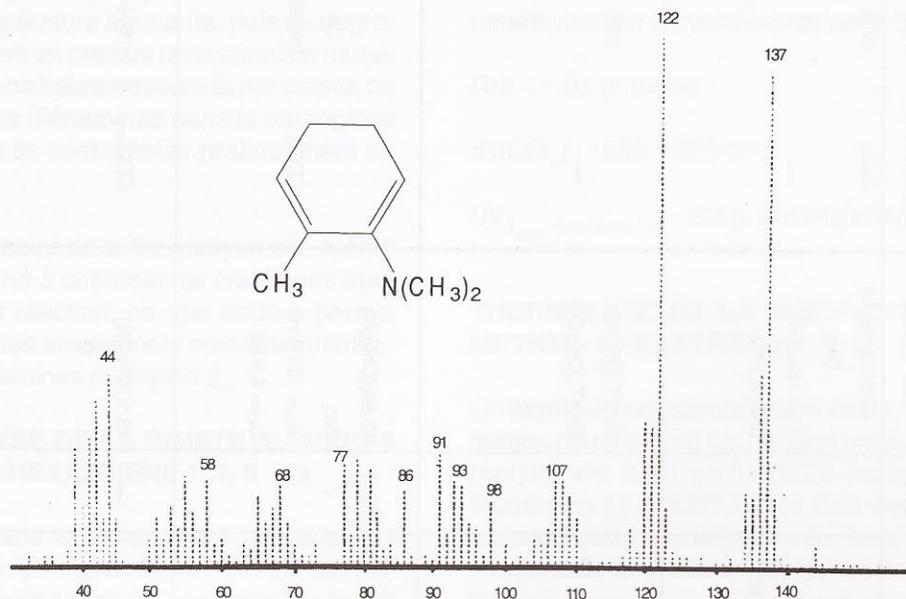


2c

Protons	Déplacements chimiques (ppm)		Multiplic.	Int.
	<u>2a</u>	<u>2c</u>		
(a)	1,82	1,80	s élargi	3H
(b)	1,95	1,99	m	4H
(c)	2,44	-	s	6H
(d)	4,94	4,96	m	1H
(e)	5,72	5,71	m	1H
(f)	-	2,58	m	4H
(g)	-	3,66	m	4H

**Tableau 2** RMN<sup>13</sup>C de différents diènes fonctionnalisés (d en ppm).

DIENES	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	AUTRES	SOLVANT	REF.
 <chem>CC=C(C)C=C(N)C</chem>	86,43 Dxd <sup>1</sup> J <sub>CHtrans</sub> = 154,4 Hz <sup>1</sup> J <sub>CHcis</sub> = 159,8 Hz	161,04 S	136,48 S	123,23 D <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 159,8 Hz	13,54 Qxd <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 125,5 Hz <sup>3</sup> J <sub>CH</sub> = 4,8 Hz	15,53 Qxd <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 126,4 Hz <sup>3</sup> J <sub>CHtrans</sub> = 8,2 Hz		40,81((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N) Qxq <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 134,2 Hz <sup>3</sup> J <sub>CH</sub> = 4,2 Hz	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> —	(61)
 <chem>CC=C(C)C=C(N1CCOCC1)C</chem>	90,2 T	159,0 S	143,4 S	115,1 T	21,9 Q	—		50,6(T, CH <sub>2</sub> -N) 67,2(T, CH <sub>2</sub> -O)	—	(62)
 <chem>CC=C(C)C=C(N)C1=CC=CC=C1C</chem> 2a	104,10 D élargi <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 156,9 Hz	150,91 S élargi	132,87 S élargi	125,87 D élargi	19,45 Qxd <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 125,9 Hz <sup>3</sup> J <sub>CH</sub> = 6,7 Hz	23,61 T <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 130,1 Hz	23,47 T	43,59((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N) Qxq <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 134,0 Hz <sup>3</sup> J <sub>CH</sub> = 4,9 Hz	CDCl <sub>3</sub>	Ce travail
 <chem>CC=C(C)C=C(N)C</chem>	143,6 D	112,8 S	140,6 D	103,7 DD	11,1 Q	—	—	43,1((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N) Q	CDCl <sub>3</sub>	(63)



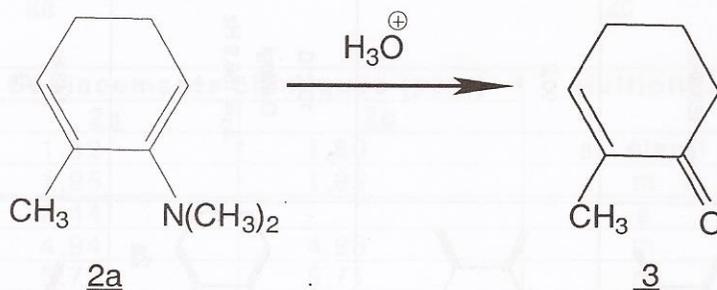
**Figure 1.** Spectre de masse du composé 2a ( $M^+ = 137$ ), par impact électronique (70 eV).

Les composés 2 ont été identifiés par spectrométrie de masse, et par spectroscopie IR, UV et RMN. Les spectres IR des diénamines épiconjuguées 2 présentent comme absorptions caractéristiques deux bandes de forte intensité entre 1575 à 1650  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux doubles liaisons du système butadiénique.

Les paramètres UV relatifs à les diénamines 2 ont été déterminés. De façon générale, l'orsqu'un auxochrome est lié directement à des chromophores ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ) la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  est sensible à l'effet mésomère de l'azote, par exemple, on note pour le méthyl-4 diméthylamino-1 cyclohexadiène-1, 3 (30) un déplacement bathochrome de 40, 5 nm par rapport au méthyl-2 cyclohexadiène -1, 3 (39).

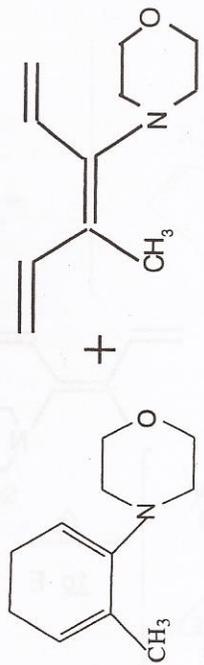
Ce déplacement n'est que légèrement plus faible en série épiconjuguée 2. Par contre les valeurs de  $\epsilon$  sont différentes pour les diénamines cycliques à conjugaison linéaires et à conjugaison croisée. Si les premières présentent une majeure intensité d'absorption que les diènes cycliques ordinaires, on note une légère diminution pour les diénamines à conjugaison croisée 2 due à la présence d'un groupement  $\text{CH}_3$  en la position 3 de la diénamine.

On remarquera aussi que : La prédominance de la structure s-trans dans l'aminocyclopentadiène (40) avec un groupement carboné exocyclique est confirmée par UV :  $\epsilon = 15200$  ; ce sont en effet les dérivés s-trans qui ont en général le coefficient



**Schéma 3**

de l'anneau du benzène. Le pic à 7.1 ppm (d, 2H, J = 7.5 Hz) correspond au proton ortho au méthyle. Le pic à 6.8 ppm (d, 2H, J = 7.5 Hz) correspond au proton para au méthyle. Le pic à 6.5 ppm (d, 2H, J = 7.5 Hz) correspond au proton ortho au méthyle. Le pic à 6.2 ppm (d, 2H, J = 7.5 Hz) correspond au proton para au méthyle. Le pic à 5.5 ppm (s, 3H) correspond au méthyle. Le pic à 4.5 ppm (s, 2H) correspond au proton du méthylène adjacent au nitrogène. Le pic à 3.5 ppm (s, 2H) correspond au proton du méthylène adjacent au nitrogène. Le pic à 2.5 ppm (s, 3H) correspond au méthyle. Le pic à 1.5 ppm (s, 3H) correspond au méthyle.



1c : E

2c

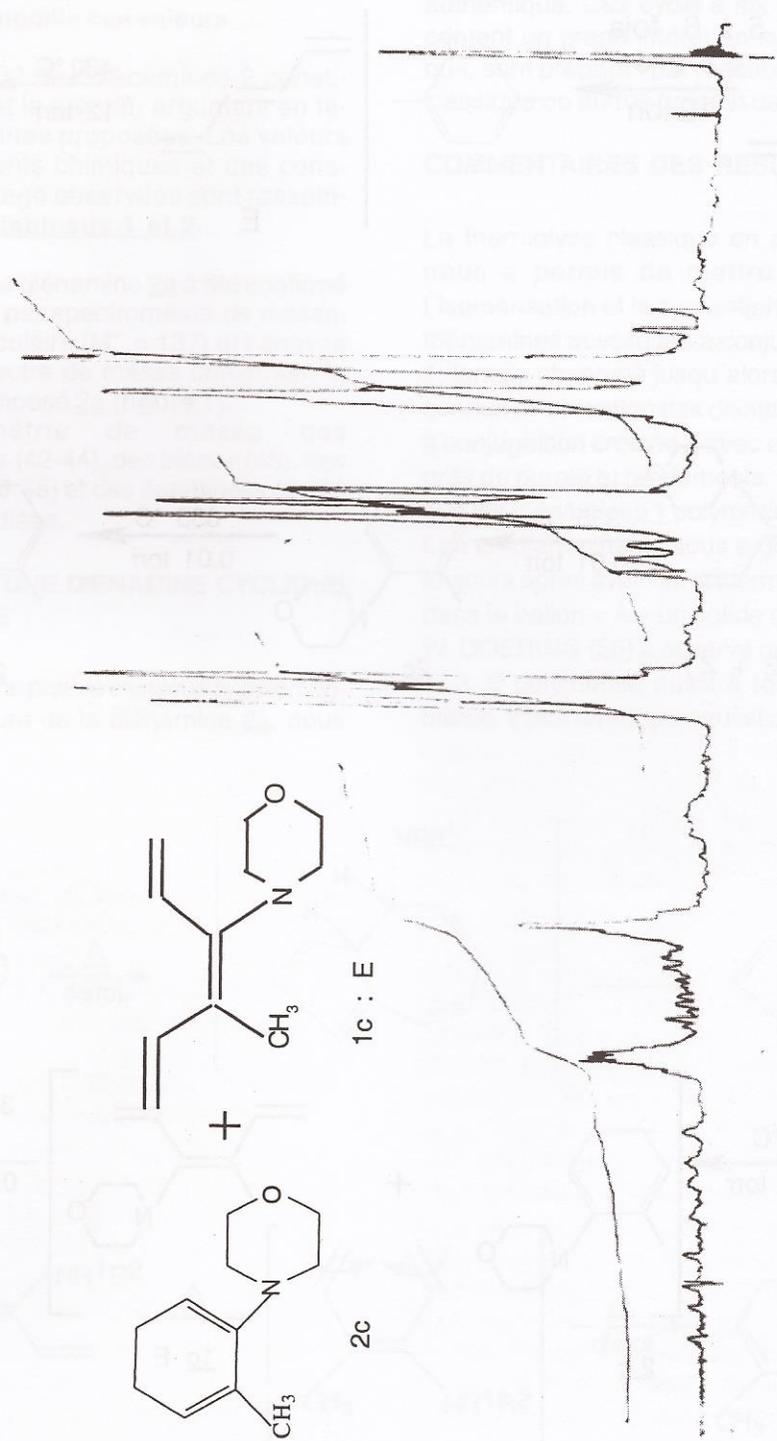


Figure 2. Spectre RMN<sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz) des composés 2c et 1c. E. obtenu par thermolyse de la triénamine 1c (E + Z) à 325 °C et 0.01 torr.

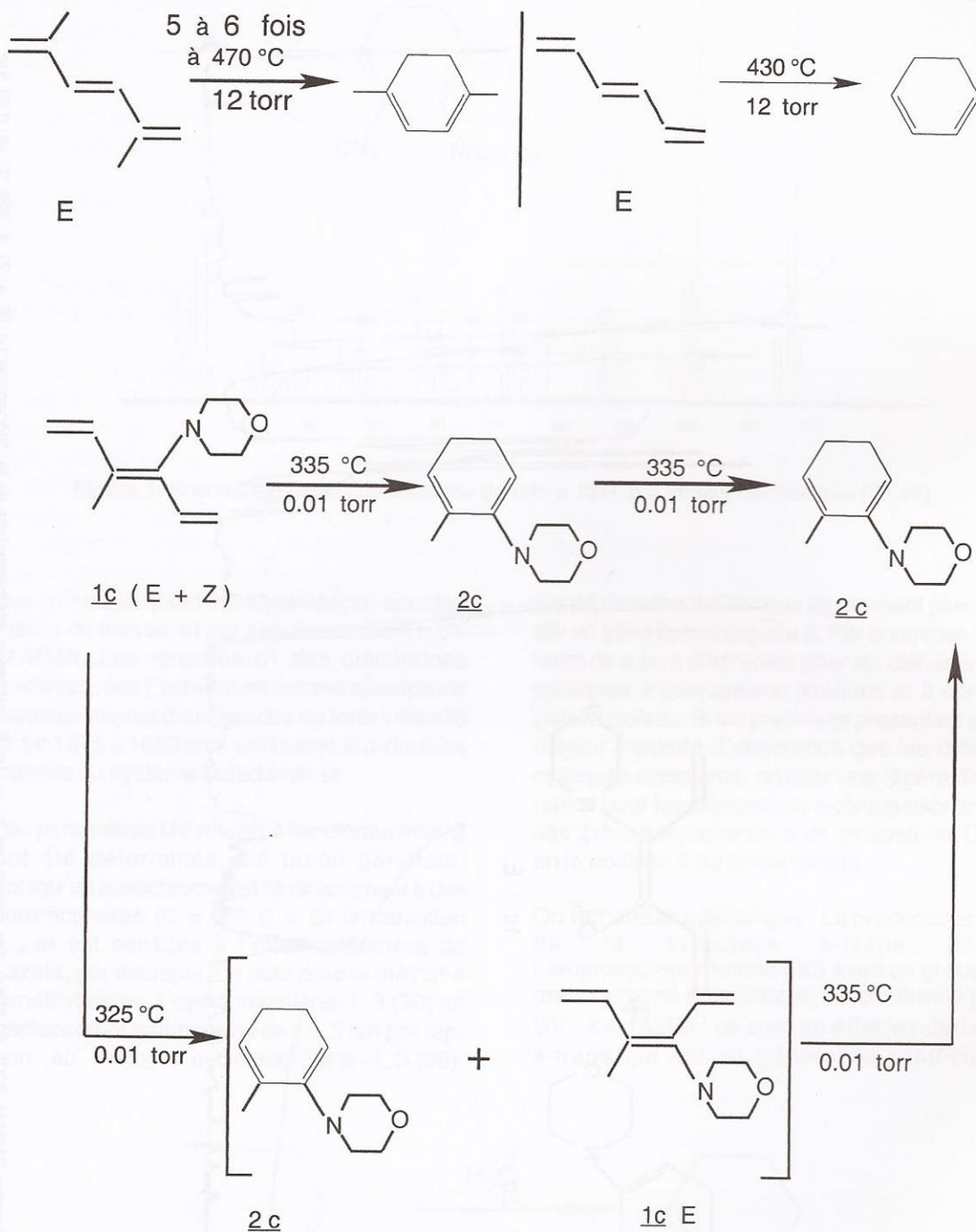


Schéma 4

d'extinction moléculaire  $\epsilon$  le plus élevé (41), comme ce le cas dans le cholestadiène-3, 5 (s-trans,  $\epsilon = 23000$ ) et le cholestadiène-2, 4 (s-cis,  $\epsilon = 6500$ ). Bien entendu, la tension de Bayer modifie ces valeurs.

La RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des diénamines 2 constituent évidemment le premier argument en faveur des structures proposées. Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage observées sont rassemblés dans les **tableaux 1 et 2**.

La structure de la diénamine 2a a été confirmée sans ambiguïté par spectrométrie de masse. La masse moléculaire ( $M^+ = 137$ ) et l'analyse des pics du spectre de masse confirment la structure du composé 2a (**figure 1**).

La spectrométrie de masse des cyclohexadiènes (42-44), des triènes (45), des caroténoïdes (46-48) et des énamines (49-50) ont déjà été étudiées.

#### HYDROLYSE D'UNE DIENAMINE CYCLIQUE EPICONGUGUEE

Afin d'apporter une preuve chimique supplémentaire à la structure de la diénamine 2a, nous

avons procédé à son hydrolyse en milieu acide, nous avons pu ainsi isoler la cyclohexénone 3 attendue (**schéma 3**). La cyclohexénone 3 fut identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. Ces cycles à six pièces qui présentent un grand intérêt en synthèse organique, sont préparés par réactions d'annélation classique ou autres processus (36, 51-54).

#### COMMENTAIRES DES RESULTATS

La thermolyse classique en phase gazeuse nous a permis de mettre en évidence l'isomérisation et la cyclisation thermique des triénamines acycliques à conjugaison croisée 1, jamais observée jusqu'alors, ce qui nous a conduit à l'obtention des diénamines cycliques à conjugaison croisée 2 avec de très bons degrés de pureté et rendements. Il faut souligner que les triénamines 1 polymérisent à température ambiante même sous argon. On observe toujours après avoir fini la thermolyse qu'il reste dans le ballon « A » un solide couleur rouge, et W. DOERING (55) a observé que l'hexatriène-1, 3, 5 polymérise aussi à température ambiante. Il faut remarquer aussi que la nature du

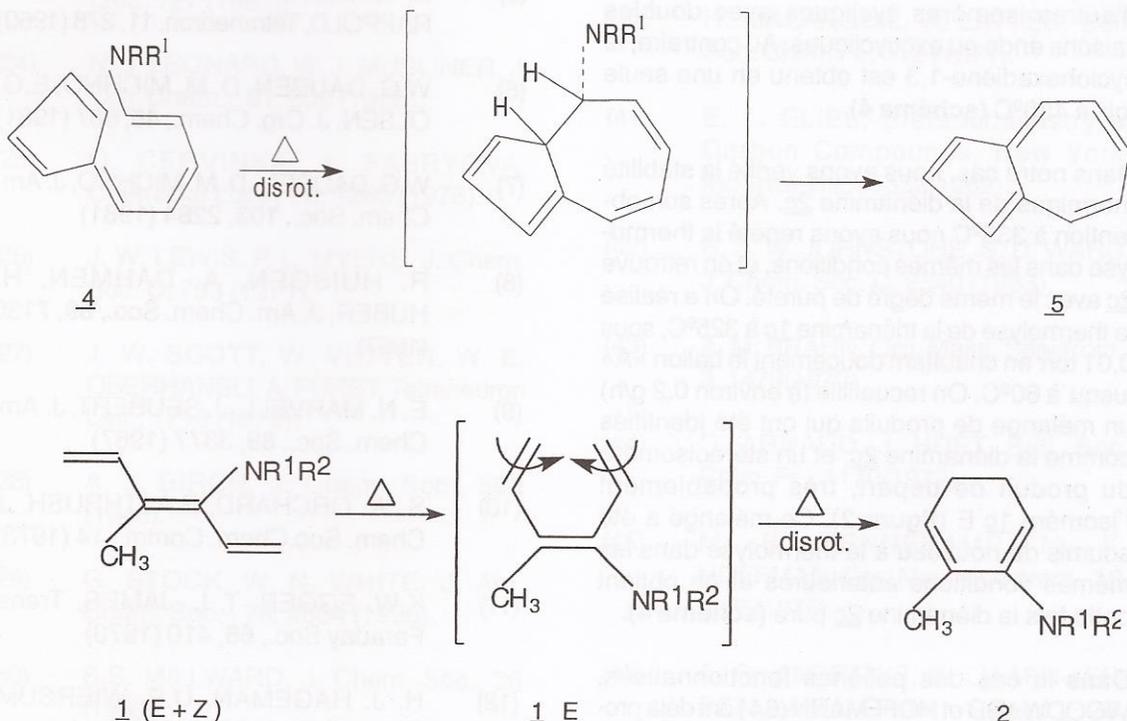


Schéma 5

groupe amino joue un certain rôle dans les réactions électrocycliques des triénamines, ainsi on s'aperçoit dans ce travail que, une augmentation de la basicité du groupe amino entraîne un ralentissement de la réaction de cyclisation thermique.

Nous avons donc préparé des diénamines cycliques épiconjuguées, molécules difficilement accessibles à l'état pur par d'autres voies (34, 37, 40, 56-59). Ainsi par exemple dans la méthode classique, l'action des amines secondaires sur une cétone  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturée cyclique ne permet pas d'isoler l'aminodiène correspondante à l'état pur, car le produit obtenu est indistillable même dans les conditions les plus douces (40).

Autres cyclisations thermiques ont été décrites. Ainsi K. ALDER (60) a publié la cyclisation des triènes par thermolyse classique en phase gazeuse (tube en pyrex de 1,2 cm de diamètre, four électrique de 80 cm de long, vide de 12 torr dans des conditions presque analogues aux nôtres (tube en pyrex de 1,5 cm de diamètre, four électrique de 80 cm de long, vide de 0,1 ou 0,01 torr). Dans le cas du diméthyl-2,5 hexatriène-1,3,5, il est surprenant que K. ALDER repete la thermolyse 5 à 6 fois avec le même échantillon à 470°C pour obtenir le diène cyclique sans triène de départ et sans avoir d'autres isomères cycliques avec doubles liaisons endo ou exocycliques. Au contraire, le cyclohexadiène-1,3 est obtenu en une seule fois à 430°C (**schéma 4**).

Dans notre cas, nous avons vérifié la stabilité thermique de la diénamine **2c**. Après son obtention à 335°C nous avons répété la thermolyse dans les mêmes conditions, et on retrouve **2c** avec le même degré de pureté. On a réalisé la thermolyse de la triénamine **1c** à 325°C, sous 0,01 torr en chauffant doucement le ballon «A» jusqu'à 60°C. On recueille (à environ 0,2 g/h) un mélange de produits qui ont été identifiés comme la diénamine **2c**, et un stéréoisomère du produit de départ, très probablement l'isomère **1c E** (**figure 2**). Ce mélange a été soumis de nouveau à la thermolyse dans les mêmes conditions antérieures et on obtient cette fois la diénamine **2c** pure (**schéma 4**).

Dans le cas des poliènes fonctionnalisés, WOODWARD et HOFFMANN (64) ont déjà proposé, pour la synthèse de l'azulène **5** (65-67) par cyclisation thermique du poliène **4** (avec un groupe électrodonneur), une réaction disrotatoire qui contient  $(4q+2)$  électrons ( $q=2$ ) (**schéma 5**).

En conclusion, nous pouvons dire que la synthèse des diénamines cycliques épiconjuguées **2** que nous avons réalisé par cyclisation thermique des triénamines **1** est selon toutes probabilités, une réaction électrocyclique disrotatoire. Ce qui satisfait la règle de WOODWARD et HOFFMANN. C'est la première fois dans le cas de cyclisation des triénamines à conjugaison croisée **1** par voie thermique que sera appliquée la règle de WOODWARD et HOFFMANN (**schéma 5**).

### Bibliographie

- (1) E.N. MARVELL, G. CAPLE, B. SCHATZ, *Tetrahedron Lett.*, 385(1965)
- (2) D.S. GLASS, J. W. H. WATTHEY, S. WINSTEIN, *Tetrahedron Lett.*, 377 (1965)
- (3) H. MEISTER, *Chem. Ber.*, **96**, 1688 (1963).
- (4) E. VOGEL, W. GRIMME, E. DINNE, *Tetrahedron Lett.*, 391 (1965).
- (5) E. HAINGA, R.J. DE KOCK, M. P. RAPPOLD, *Tetrahedron*, **11**, 278 (1960)
- (6) W.G. DAUBEN, D. M. MICHNO, E.G. OLSEN, *J. Org. Chem.*, **46**, 687 (1981)
- (7) W.G. DAUBEN, D. M. MICHNO, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2284 (1981)
- (8) R. HUISGEN, A. DAHMEN, H. HUBER, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7130 (1967)
- (9) E. N. MARVELL, J. SEUBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3377 (1967)
- (10) S. W. ORCHARD, B.A. THRUSH, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 14 (1973)
- (11) K.W. EGGER, T. L. JAMES, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 410 (1970)
- (12) H. J. HAGEMAN, U.E. WIERSUM, *Chem. Brit.*, **9**, 206 (1973)
- (13) G. SEYBOLD, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 365 (1977)

- (14) E. VEDEJS, E. S. C. WU, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4706 (1975)
- (15) E. HEDAYA, D. McNIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4213 (1967)
- (16) G. SEYBOLD, U. JERSAK, *Chem. Ber.*, **110**, 1239 (1977)
- (17) J. F. KING, P. de Mayo, C. L. McINTOSH, K. PIERS, D. J. H. Smith, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3704(1970)
- (18) M. G. DANA, F. WEISBUCH, C. R. Acad. Sci. Paris, **C 267**, 1154(1968)
- (19) J. L. JONHSON, M. E. HERR, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 430 (1955)
- (20) M.E. HER, F. W. HEYL, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1918 (1953)
- (21) G. STORK, g. Birnbaum *Tetrahedron Lett.*, 313 (1961)
- (22) G. OPITZ, W. MERS, *Ann.*, **652**, 139 (1962)
- (23) L. VELLUZ, G. NOMINE, *Tetrahedron Lett.*, 127 (1961).
- (24) N. J. LEONARD, W. J. MUSLINER, *J. Org. Chem.*, **31**, 639 (1966).
- (25) O. CERVINKA, A. FABRYOVA, *Chemické Listy*, **70**, 1266 (1976).
- (26) J. W. LEWIS, P. L. MYERS, *J. Chem. Soc. C*, 753 (1971).
- (27) J. W. SCOTT, W. VETTER, W. E. OBERHANSLI, A. FÜRST, *Tetrahedron Lett.*, 1719 (1972).
- (28) A. J. BIRCH, *J. Chem. Soc.*, 593 (1946).
- (29) G. STOCK, W. N. WHITE, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4604 (1956).
- (30) B.B. MILLWARD, *J. Chem. Soc.*, 26 (1960)
- (31) A. J. BIRCH, E. G. HUTCHINSON, G. SUBRA RAO, *J. Chem. Soc.*, 657 (1970).
- (32) A. J. BIRCH, E. G. HUTCHINSON, *J. Chem. Soc. Perkin Trans., I*, 1757 (1973).
- (33) A. J. BIRCH, E. G. HUTCHINSON, G. SUBBA RAO, *J. Chem. Soc. C*, 637 (1971).
- (34) H. NOZAKI, T. YAMAGUTI, S. UEDA, K. KONDO, *Tetrahedron*, **24**, 1445(1968)
- (35) N. F. FIRRELL, P. W. HICKMOTT, *J. Chem. Soc. B*, 293 (1969).
- (36) J. P. GENET, J. FICINI, *Tetrahedron Lett.*, 1499 (1979).
- (37) T. W. HART, R. N. HASZELDINE, A. E. TIPPING, *J. Chem. Soc. Perkin, I*, 1544(1980).
- (38) L. GHOSEZ I.U.P.A.C., 145(1981), Pergamon Press.
- (39) C. W. SPANGLER, T. P. JONDAHL, B. SPANGLER, *J. Org. Chem.*, **38**, 2478(1973)
- (40) H. MAZARGUIL, A. LATTES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 112 (1971).
- (41) E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, New York, McGraw-Hill, p. 332(1962).
- (42) R. A. W. JOHNSTONE, S. D. WARD, *J. Chem. Soc. C*, 2540 (1968).
- (43) A. M. BRAUN, *Org. Mass. Spectrom.*, **3**, 1479(1970)
- (44) C. ARNAUD, J. HUET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4170(1972)
- (45) M. E. RENNEKAMP, M. K. HOFFMAN, *Org. Mass spectrom.*, **10**, 1075(1975).
- (46) A. G. ANDREWS, S. LIAAEN-JENSEN, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2194(1972).
- (47) G. W. FRANCIS, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1443(1972).

- (48) U. SCHWIETER, G. ENGLERT, N. RIGASSI, W. VETLER, *Pure Appl. Chem.*, **20**, 365(1969).
- (49) S.J. HUANG, M. V. LESSARD, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2432 (1968).
- (50) H. H. JAKOBSEN, S. O. LAWESSON, J. T. B. MARSHALL, G. SCHORROLL, D. H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, **B**, 940(1966).
- (51) E. W. WARNHOFF, D. G. MARTIN, W.S. JOHNSON, *Org. Synth.*, **4**, 162 (1964).
- (52) M. E. JUNG, YUA-GUOPAN, *J. Org. Chem.*, **42**, 3961 (1977).
- (53) R. E. GAWLEY, *Synthesis*, 777 (1976).
- (54) M. E. JUNG, *Tetrahedron*, **32**, 3 (1976).
- (55) W. VON DOERING, G. H. BEASLEY, *Tetrahedron*, **29**, 2231 (1973).
- (56) A. L. BEGBEI, B. T. GO,LDING, *J. Chem. Soc. Perkin, I*, 602 (1972).
- (57) A. L. BEGBEI, B. T. GO,LDING, *J. Chem. Soc. Perkin, I*, 1837 (1979).
- (58) H. MAZARGUIL, A. LATTES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1874, 1880 (1972)
- (59) H. MAZARGUIL, A. LATTES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 500 (1974).
- (60) K. ALDER, H. VON BRACHEL, *Ann. Chem. Liebigs*, **608**, 195 (1957).
- (61) M. GUILLARD, *Dissertation U. C. L., Louvain-la-Neuve - Belgique* (1980).
- (62) J. BARLUENGA, F. AZBNAR, R. LIZ, M. PAZ CABAL, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1375 (1985).
- (63) B. PORTTOFF, E. BREITMALER, *Chem. Ber.*, **120**, 255 (1987).
- (64) R. B. WOODWARD and R. HOFFMANN, «The conservation of orbital symetry», *Verlag-Chimie*, 1970.
- (65) K. ZIEGLER, K. HAFNER, *Angew. Chem.*, **67**, 301(1955).
- (66) K. HAFNER, *Ann. Chem.*, 7606, 79(1957).
- (67) K. HAFNER, K. ZIEGLER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 380(1963)