

50376  
1970  
33

N° d'ordre 177

50376  
1970  
33

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

---

# THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur Troisième Cycle

(Chimie Organique)

par

Brigitte DECOCK - LE REVEREND

ETUDE DE LA STABILITE

DU SQUELETTE BICYCLIQUE (5,1,0) OCTADIENE 2,4

diversement substitué

par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

et infra-rouge



Membres du Jury : M. GLACET, Président  
Mme DRAN, Rapporteur  
M. LANDAIS, Examineur

Soutenue le 17 Mars 1970

UNIVERSITE DE LILLE  
FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

M. HEUBEL, assesseur

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE,  
FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG,  
MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,  
ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paleobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEFRETIN René (Doyen)	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. CABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
Mme SCHWARTZ Marie Hélène	Mathématiques

M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique
M. LEBRUN André	E.E.A.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BUI TRONG LIEU	Mathématiques
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

PROFESSEUR ASSOCIE

M. DEDECKER Paul	Mathématiques
------------------	---------------

MAITRES DE CONFERENCES

M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mecanique des fluides
M. BILLARS Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CAEREZ Christian	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie organique
M. DRIEUX Baudoin	Calcul Numérique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HUARD DE LE MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	Electrotechnique

M. PONSOLLE	Chimie
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
M. SAADA Georges	Physique
M. RACZY	Radioelectrique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques
M. ROY Jean Claude	Psychophysio@ogie

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie organique II  
de la faculté des sciences de Lille.

Madame R.Dran a inspiré et dirigé ce travail avec bienveillance  
et un intérêt constant. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde  
reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Glacet qui a bien voulu  
assumer la présidence de la commission d'examen et à Monsieur Landais  
pour l'honneur qu'il me fait de juger mon travail.

Enfin, je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire pour la  
sympathie qu'ils m'ont témoignée, qu'ils croient à toute mon amitié.

A mes parents.

A mon mari.

## INTRODUCTION

La chimie des petits cycles s'est beaucoup développée depuis quinze ans et de nombreux produits dont la synthèse semblait irréalisable en raison des tensions ont été préparés, tels le cubane, le prismane ou le cyclobutadiène à l'état de complexe, il est vrai.

Parmi les nombreuses voies d'accès aux microcycles azotés et carbonés, l'addition des carbènes et nitrènes aux double liaisons a une place de choix, le problème des oxydes d'éthylène étant depuis longtemps différent, étant donné leur extrême réactivité.

Après avoir préparé des dérivés cyclopropaniques et des aziridines, les auteurs se sont penchés tout particulièrement sur les problèmes de réarrangement, liés à la stabilité de tels composés.

Quant à la chimie du cycloheptatriène 1,3,5, plus communément appelé tropilidène, elle a surtout progressé ces dernières années bien que ce produit soit connu depuis 1883 (1).

Tout d'abord, ce composé a plutôt été étudié sous forme de sels de tropylium (2). Ces dérivés aromatiques non benzéniques permettent d'obtenir des tropilidènes substitués et des composés polycycliques.

Ensuite, de nombreuses réactions sur le tropilidène lui-même ont été étudiées et, en particulier, l'action de certains carbènes et nitrènes.

Dans le but de vérifier d'une façon plus générale la stabilité du squelette bicyclique  $\left[5,1,0\right]$  octadiénique, nous avons préparé le carbométhoxy 8 bicyclo  $\left[5,1,0\right]$  octadiène 2,4 et plusieurs dérivés. La stabilité a été mise en évidence en variant les paramètres expérimentaux.



## PREMIER CHAPITRE

L'action des carbènes et des nitrènes sur le tropilidène conduit à des dérivés bicycliques, l'addition se faisant en position 1-2 ou 3-4.

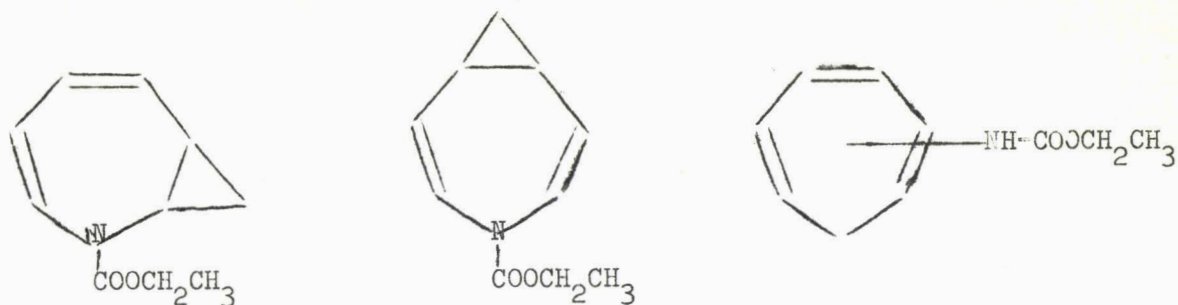
Le diazométhane réagit sur le tropilidène (3) en donnant un mélange de bicyclo [5, 1, 0] octadiène 2,4 et bicyclo [5, 1, 0] octadiène 2,5.

Par contre, le dichlorocarbène (4) et le carbène provenant du diazoacétate d'éthyle (5) ne s'additionnent qu'en position 1-2.

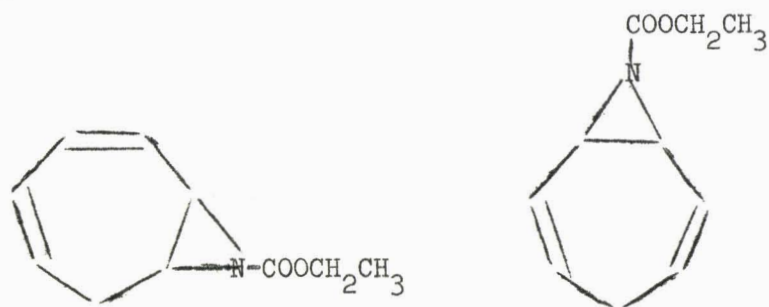
Les composés bicycliques obtenus sont plus ou moins stables ; ainsi :  
le dichloro 9,9 bicyclo [5, 1, 0] octadiène 2,4 à 150° C perd HCl et se réarrange en chlorobenzocyclobutène (4).  
le bicyclo [5, 1, 0] octadiène 2,5 , appelé " homotropilidène " subit une isomérisation de valence rapide et réversible qui se traduit en R.M.N. à température ambiante par un spectre mal résolu.

Nous avons étudié l'action du dibromocarbène sur le tropilidène mais, en raison des très faibles rendements obtenus, nous n'avons pas poursuivi cette étude.

Nous avons également fait réagir l'azidoformate de méthyle sur le tropilidène. Mais, au cours de notre travail, W. H. Okamura, W. H. Snider (6) publiaient leurs résultats concernant l'action de l'azidoformate d'éthyle sur le tropilidène. Ils obtiennent un mélange de trois produits, deux bicycliques comportant le noyau de l'azépine, un monocyclique comportant le noyau du tropilidène sur lequel la position du branchement de l'uréthane n'a pas été déterminée.



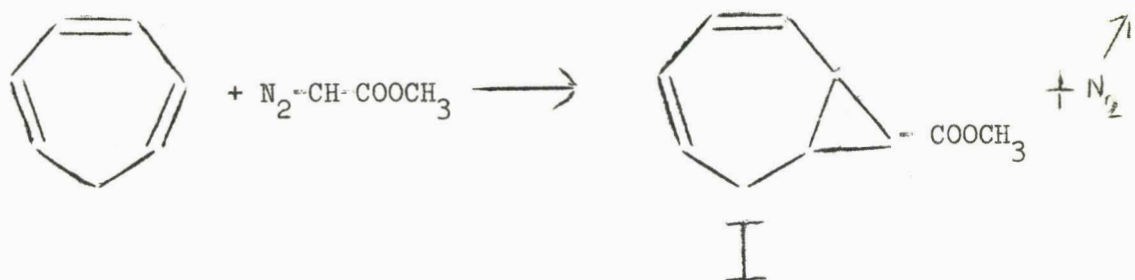
Ces trois produits résultent d'après les auteurs du réarrangement des deux produits précurseurs suivants :

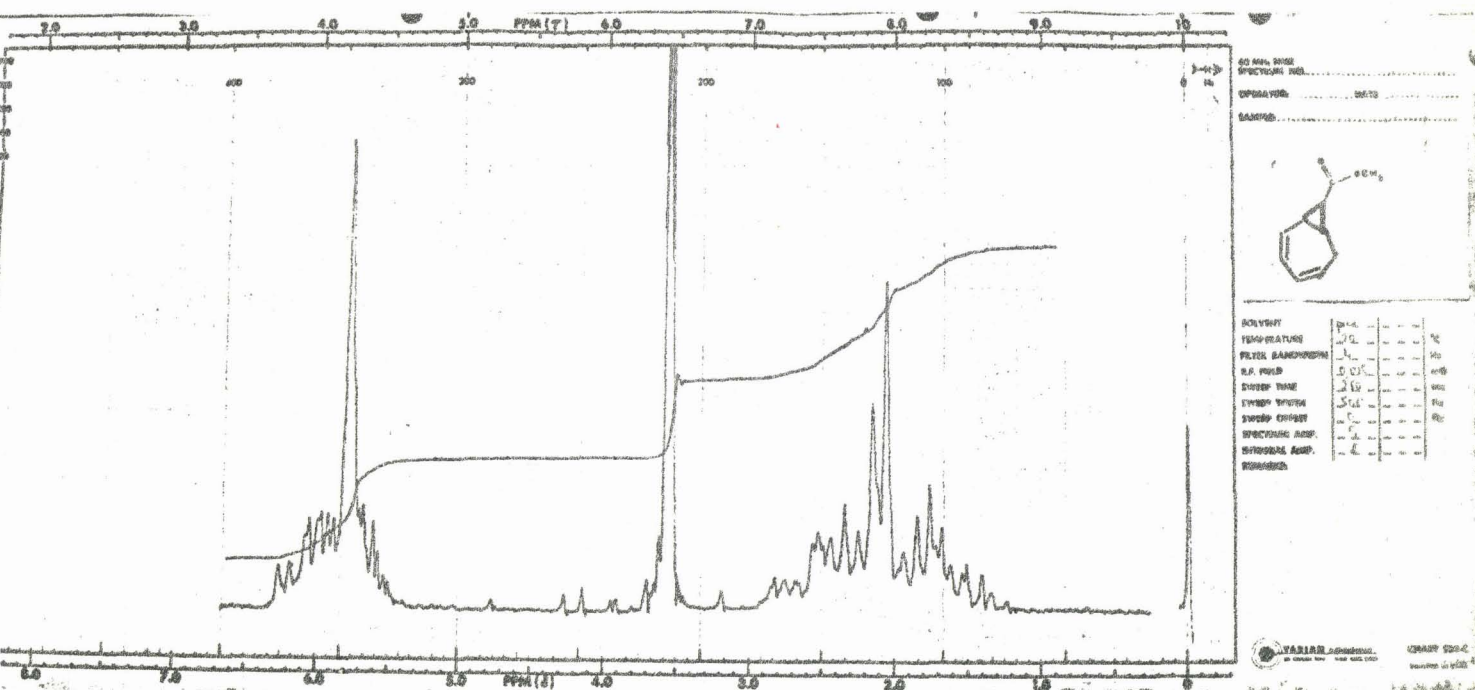


Quelques mois plus tard, Paquette et Haluka (7) publiaient des résultats analogues en utilisant l'azidoformate de méthyle.

Nous nous sommes intéressés à l'action du diazoacétate de méthyle sur le tropilidène.

Le diazoacétate de méthyle, obtenu par action du nitrite de sodium sur le chlorhydrate de glycollate de méthyle (8), réagit avec le tropilidène en présence de bromure cuivreux à chaud. Nous obtenons le carbométhoxy 8 bicyclo [ 5, 1 , 0 ] octadiène 2,4.



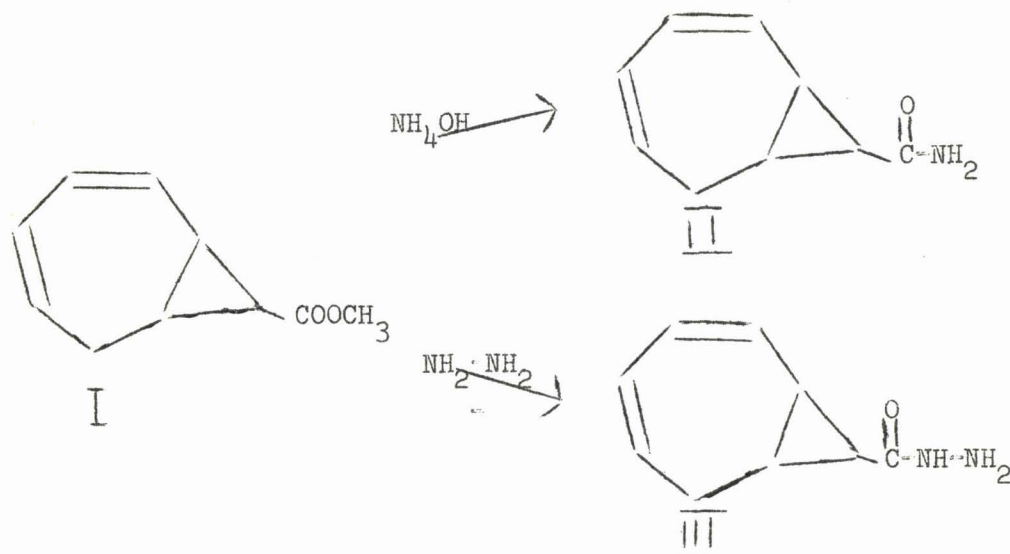


La position du branchement en 1-2 est déterminée par le spectre R.M.N. qui présente un multiplet correspondant aux quatre hydrogènes vinyliques d'un système conjugué à  $\tau = 3,7-4,5$ . Les trois hydrogènes cyclopropaniques et les deux hydrogènes du groupement méthylène du cycle heptatriénique donnent un massif complexe de  $\tau = 7,2$  à  $8,7$ . La proximité du groupement carbonyle de l'ester déplace le signal de résonance de l'hydrogène cyclopropanique en  $\alpha$  vers un champ plus bas.

Cette structure est également confirmée par les travaux de F. Korte, K. H. Büchel et F. F. Wiese (5) qui font réagir le carbéthoxy 8 bicyclo [ 5, 1, 0 ] octadiène 2,4 en synthèse de Diels-Alder avec l'anhydride maléique et obtiennent l'adduct attendu avec un rendement de 86 %.

Lors de la réaction de formation de  $\text{I}$ , il se produit également le diester méthylique de l'acide fumarique, résultant de la self-condensation du carbène. On peut éviter en grande partie cette impureté en diminuant la vitesse d'addition du diazoacétate de méthyle.

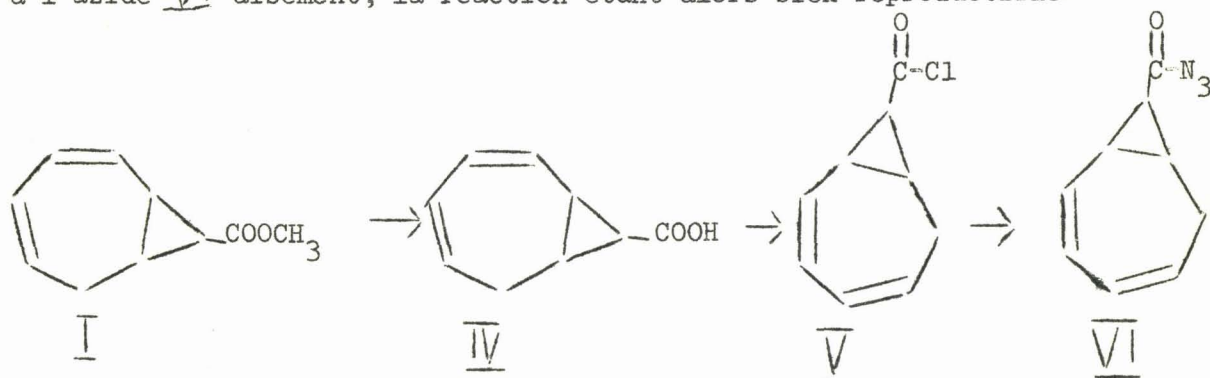
Par réaction avec de l'ammoniaque concentrée, I donne l'amide II et avec de l'hydrate d'hydrazine à 98 %, I donne l'hydrazide III.



Le produit III réagit avec l'acide nitreux pour donner l'azide mais la réaction est difficile à contrôler et nous avons préféré choisir une autre voie de synthèse.

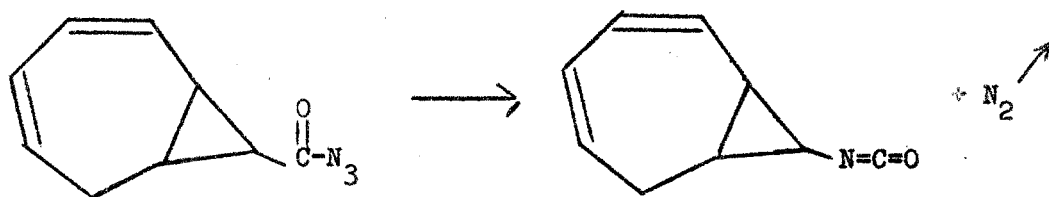
En effet, l'ester I conduit par hydrolyse à l'acide IV qui, par action du chlorure de thionyle à température ambiante, donne le chlorure d'acide V. L'acide chlorhydrique libéré n'affecte pas le cycle propanique.

L'azide de sodium réagit avec le chlorure d'acide V pour mener à l'azide VI aisément, la réaction étant alors bien reproductible.

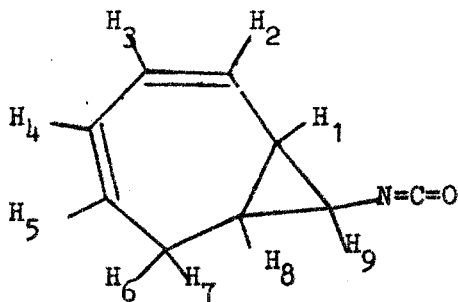
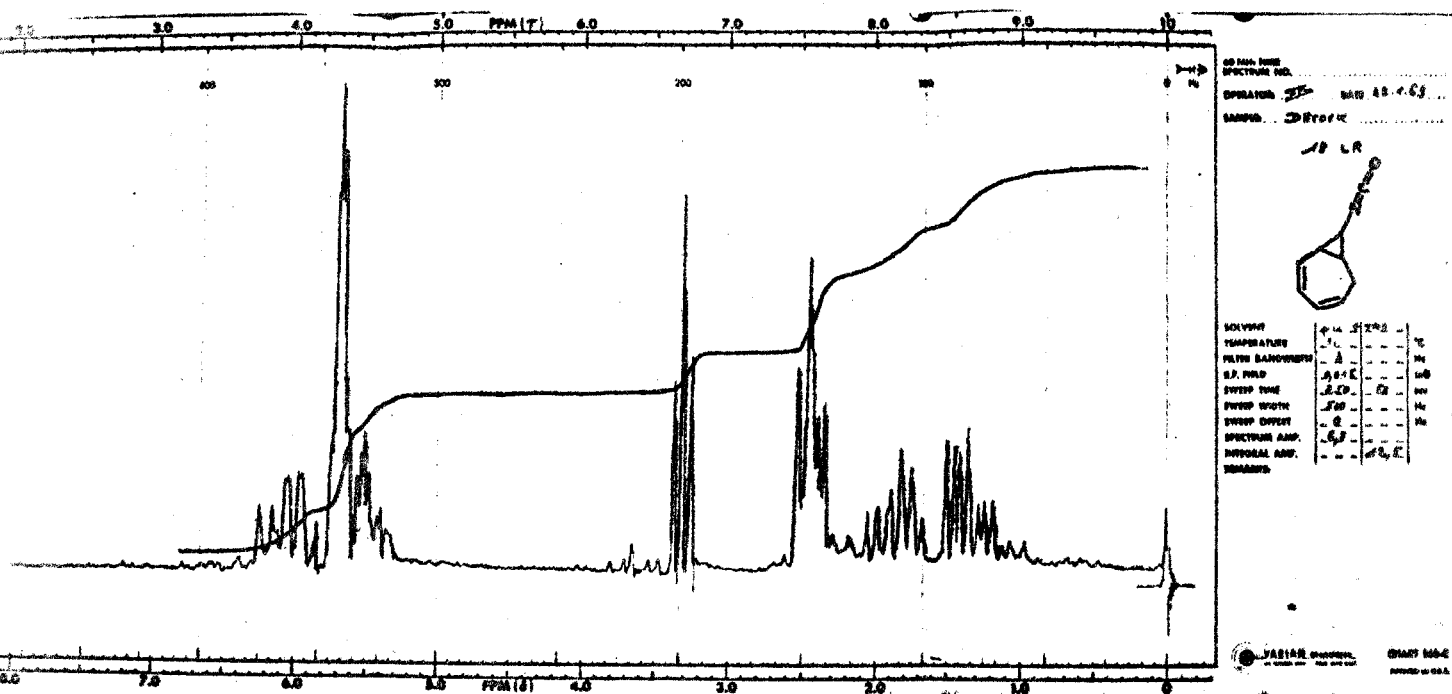


Cet azide est relativement stable. Nous avons pu le purifier par chromatographie sur alumine. Cependant, cette purification entraîne quelques pertes.

Il est donc préférable de chauffer l'azide brut dans le chloroforme sec pour obtenir le réarrangement classique en isocyanate qui est isolé et purifié par distillation. Le rendement en isocyanate VII à partir du chlorure d'acide est de 72 %.



La transposition de Curtius ne s'accompagne pas de modification du squelette bicyclique, comme le prouve le spectre R.M.N.



Le spectre de ce produit est beaucoup mieux résolu que celui de l'ester I et nous avons pu attribuer les différents multiplets comme suit :

1H de  $\tau = 3,72$  à  $4,1$  : double doublet correspondant à  $H_2$ .  $J_1 = 11,5$  Hz  
et  $J_2 = 5,5$  Hz

2H de  $\tau = 5,2$  à  $5,4$  : multiplet correspondant à  $H_3$  et  $H_4$

1H de  $\tau = 5,4$  à  $5,6$  : double triplet correspondant à  $H_5$ .  $J_1 = 1,3$  Hz  
et  $J_2 = 3$  Hz.

1H de  $\tau = 6,64$  à  $6,77$  : triplet correspondant à  $H_9$ .  $J = 3,5$  Hz.

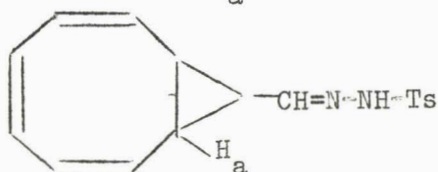
Cette valeur est certes tout à fait anormale pour un hydrogène porté par un carbone secondaire cyclopropanique, mais est très compréhensible en raison de la proximité de la fonction isocyanate.

2H de  $\tau = 7,45$  à  $7,7$  : multiplet correspondant à  $H_6$  et  $H_7$

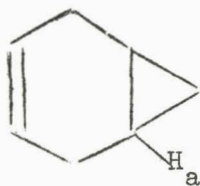
1H de  $\tau = 7,9$  à  $8,35$  : multiplet correspondant à  $H_1$  ou  $H_8$

1H de  $\tau = 9,05$  à  $8,47$  ; multiplet correspondant à  $H_1$  ou  $H_8$

Une ambiguïté reste sur l'attribution des deux derniers multiplets mais d'après les références bibliographiques, nous pensons que le multiplet de  $\tau = 7,9$  à  $8,35$  correspond plutôt à  $H_1$ . En effet, dans la littérature (9,10), nous trouvons que l'hydrogène  $H_a$  de :

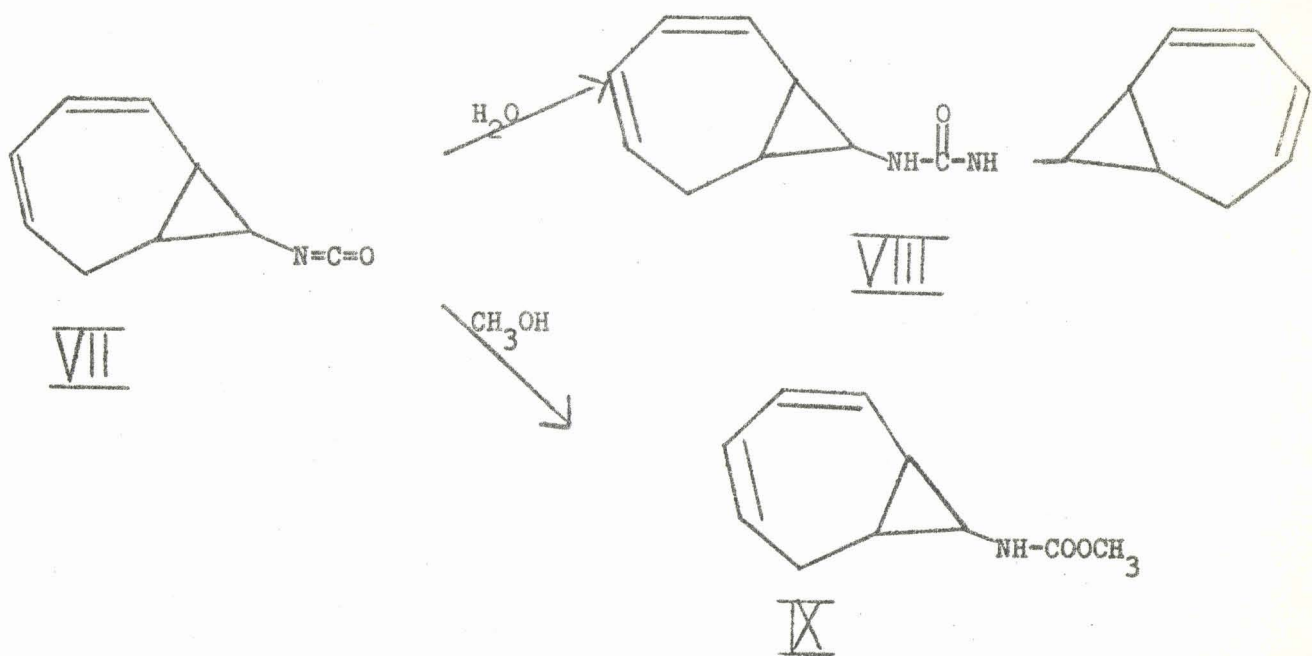


a un signal de résonance à  $\tau = 8,25$  et que l'hydrogène  $H_a$  de :

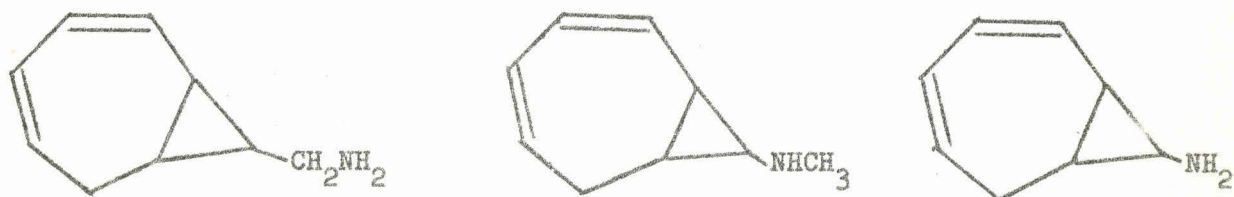


a un signal de résonance à  $\tau = 9,03$ .

Par action de l'eau, l'isocyanate donne l'urée symétrique VIII et par action de l'alcool méthylique, l'uréthane correspondante IX. L'uréthane méthylique cristallise tandis que l'éthylique reste sous forme huileuse.



L'amide II, l'isocyanate VII et l'uréthane IX pourront conduire aux amines correspondantes :



et une étude de désamination nitreuse sera entreprise sur les amines primaires.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### ACTION DU DIAZOACETATE DE METHYLE SUR LE TROPILIDENE.

La réaction a été faite selon le procédé d'addition du diazoacétate d'éthyle sur le tropilidène (5).

100 gr de tropilidène et 1 gr de bromure cuivreux sont mélangés dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule vinylique et d'un thermomètre. Le mélange est porté sous agitation magnétique jusqu'à 65° C environ puis 33 gr de diazoacétate de méthyle sont ajoutés goutte à goutte, lentement de façon à éviter le plus possible la formation du diester méthylique de l'acide fumarique. La température est maintenue entre 65 et 75° C. Après cessation du dégagement d'azote, le mélange est refroidi, filtré, et le tropilidène en excès est distillé sous pression réduite ( $E_{I6}$  30°C.) Le résidu est distillé :  $E_{O,45}$  62°C. Dans le récepteur se dépose du diester méthylique de l'acide fumarique qui après quelques jours à 0°C, peut être séparé par filtration.

Le rendement en carbométhoxy 8 bicyclo [5,1,0] octadiène 2,4 est de 53 %.

$$n_D^{25} = 1,5135.$$

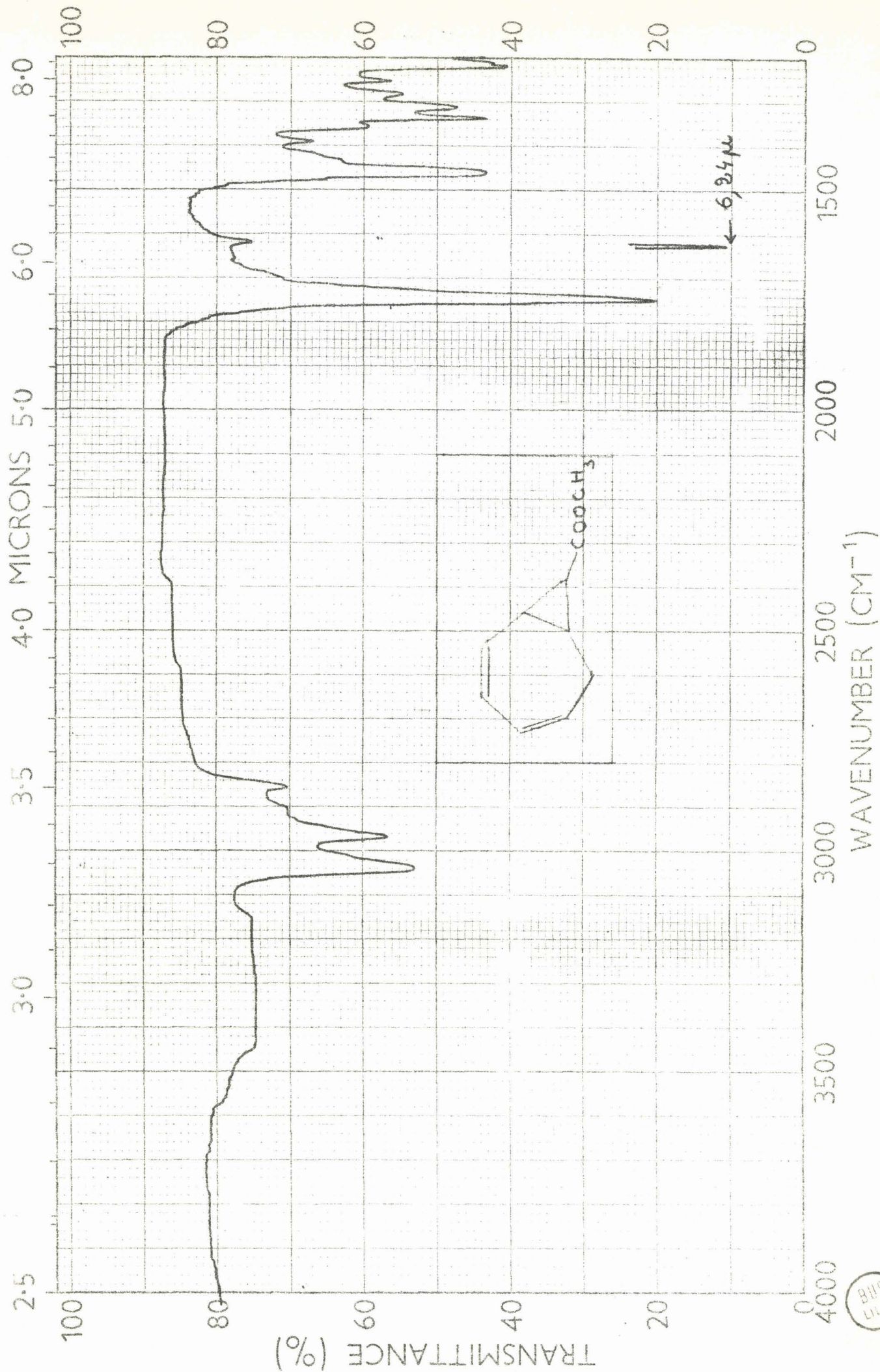
Analyse : calculé %, C 73,15 ; H 7,36 ; trouvé % , C 73,08 ; H 7,13.

Spectre I.R.

$$\vee C = O : 1725 \text{ cm}^{-1}$$

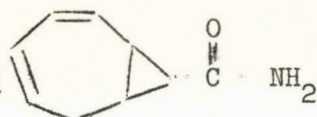
$$\vee C = C : 1640 \text{ et } 1600 \text{ cm}^{-1} \text{ (faible)}$$





BIR  
LILL

PREPARATION DE



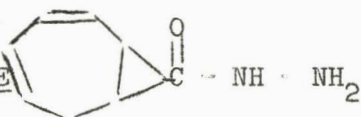
5 g. d'ester sont mélangés à température ambiante avec 70 cc d'ammoniaque concentrée et laissés sous agitation pendant quatre jours. Un solide blanc se dépose, qui est filtré et séché. Le poids obtenu est de 2,2 g., soit un rendement de 50 %. Le solide est recristallisé dans de l'éthanol ; il se forme des aiguilles blanches très fines de point de fusion : 198°C.

Analyse : calculé % ; C 72,55 ; H 7,44 ; N 9,40 ; trouvé % ; C 72,45 ; H 7,64 ; N 9,34.

Spectre I.R.

∨ C = O	: 1640 cm <sup>-1</sup>
∨ NH libre	: 3420 cm <sup>-1</sup>
∨ NH lié	: 3200 cm <sup>-1</sup>

PREPARATION DE

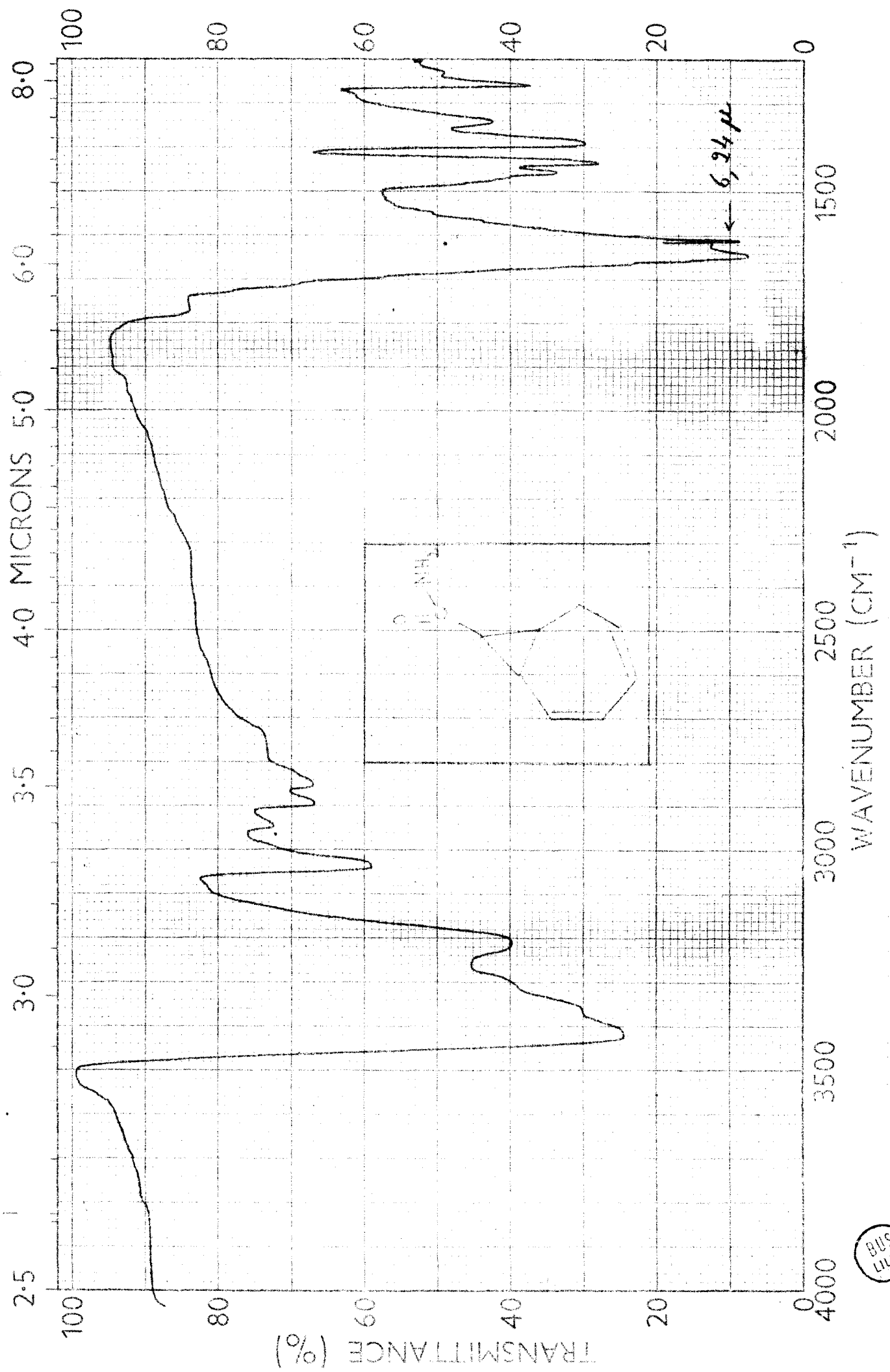


5,3 g. d'ester sont mélangés à température ambiante sous agitation avec 30 cc d'hydrate d'hydrazine à 98 %. Au bout d'une heure, il se forme un précipité blanc qui est filtré et séché sous vide. Le poids obtenu est de 4,3 g., soit un rendement de 82 %. La recristallisation se fait dans un mélange éther de pétrole - éthanol 85/15. Nous obtenons des cristaux blancs de point de fusion 140°C.

Analyse : calculé % ; C 66,32 ; H 7,42 ; N 17,19 ; trouvé % ; C 66,25 ; H 7,45 ; N 16,85.

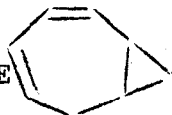
Spectre I.R.

∨ C = O	: 1630 cm <sup>-1</sup>
∨ NH	: 3200 cm <sup>-1</sup> (amide)
∑ NH	: 1520 cm <sup>-1</sup> (amide)
∨ NH	: 3300 cm <sup>-1</sup> (amine)



BUS  
LILLE

PREPARATION DE



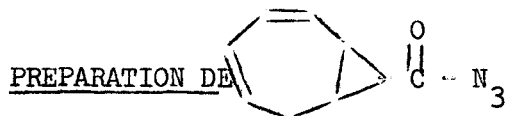
COOH

5 g. d'ester sont placés avec 30 cc de méthanol, 2,5 cc d'eau et 2 g. de potasse dans un ballon muni d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé pendant une journée à 40°C environ sous agitation. Le méthanol est chassé sous pression réduite. Le résidu est repris par 25 cc d'eau ; 35 cc d'acide chlorhydrique 1,25 M sont ajoutés. Le pH est alors de 1 à 2. L'acide qui se sépare est repris par 30 cc d'éther. La couche organique, obtenue par décantation, est séchée sur sulfate de magnésium. L'éther est évacué et il reste un solide jaune : 3,9 g. Le rendement est de 87 %. Après recristallisation dans de l'éther de pétrole et décoloration par du charbon actif, il se forme un solide blanc de point de fusion : 98°C. ( 96 - 98°C litt. (5) ).

Le chlorure de benzyle isothiouronium donne avec le sel de sodium de l'acide le dérivé caractéristique de point de fusion : 197 - 198°C après recristallisation dans de l'éthanol.

Analyse : calculé % ; N 8,85 ; trouvé % N 8,79.

Le passage au chlorure d'acide est décrit dans la littérature (5).

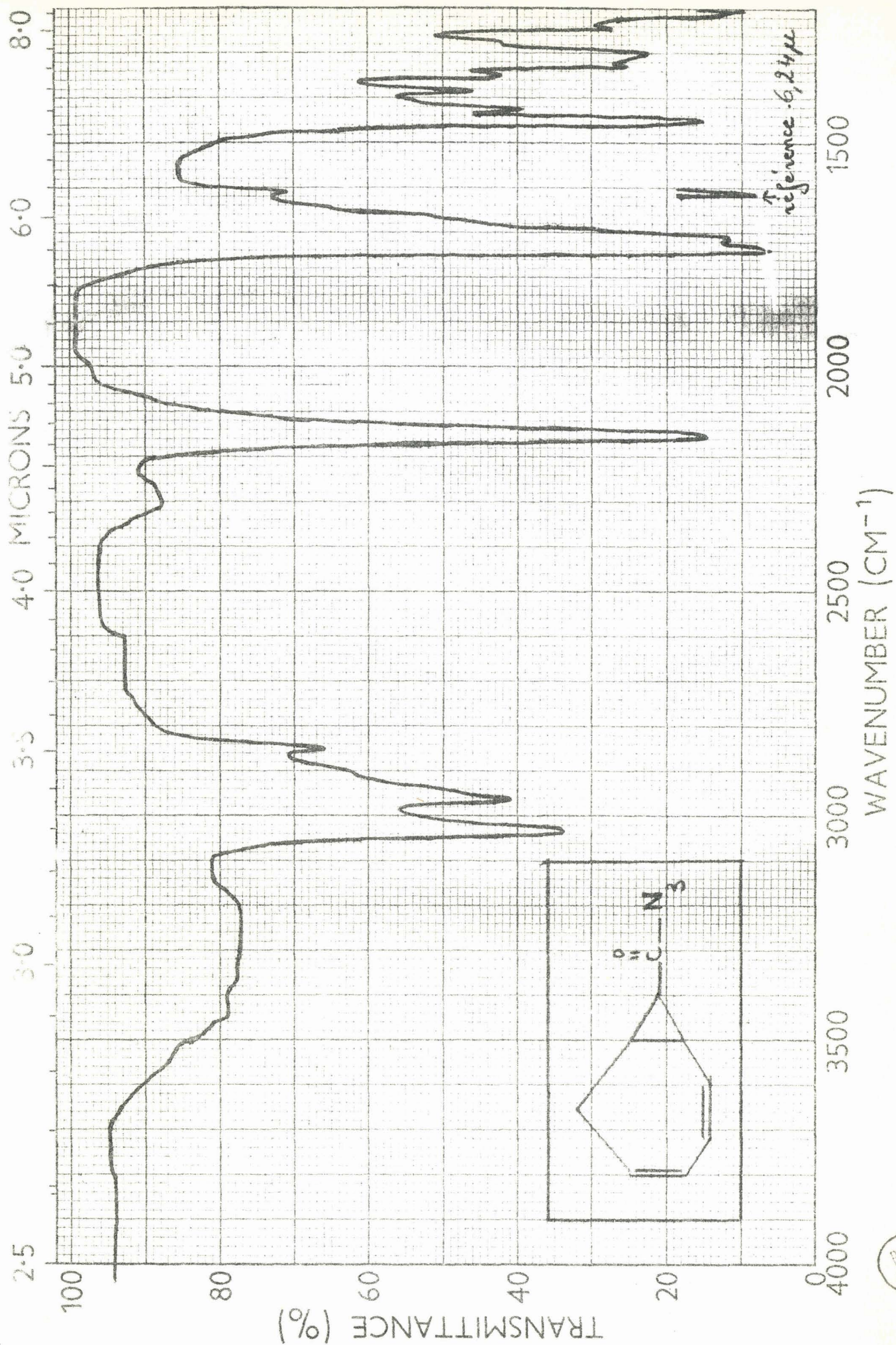


TRANSPOSITION EN ISOCYANATE.

Le mode opératoire est celui décrit dans organic reactions (II)

3,7 g. de chlorure d'acide en solution dans 30 cc d'acétone sèche sont refroidis à 0°C et ajoutés goutte à goutte à une solution concentrée d'azide de sodium activé (2,5 g. ) ( 12 ) avec refroidissement dans un bain glace - sel. Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est transvasé dans une ampoule à décanter, additionné de 150 cc d'eau froide puis extrait à l'éther deux fois. L'extrait est séché sur sulfate de magnésium, filtré. Après évacuation de l'éther, nous obtenons un liquide jaune.

Spectre I.R. :  $\nu$  N<sub>3</sub> = 2140 cm<sup>-1</sup>



BUS  
LILLE

L'azide est immédiatement additionné de chloroforme sec, porté à reflux pendant six heures, puis une nuit à température ambiante.

L'isocyanate est obtenu par distillation avec un rendement de 72 % par rapport au chlorure d'acide.

$E_{0,I}$  36°C

$n_D^{20}$  1,5350

Analyse : calculé % ; C 73,54 ; H 6,17 ; N 9,53 ; trouvé % ; C 72,78 ; H 6,40 ;  
N 9,20.

Spectre I.R.

$\nu$  N = C = O : 2260  $\text{cm}^{-1}$

#### PREPARATION DE L'UREE SYMETRIQUE.

L'isocyanate est mis en solution dans du chloroforme et additionné d'eau. Le mélange est porté à reflux sous agitation pendant une nuit puis décanté. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation du chloroforme, il reste un solide blanc jaune qui par recristallisation dans un mélange éthanol - eau et décoloration par de la norite donne des cristaux blancs très fins de point de fusion 192°C.

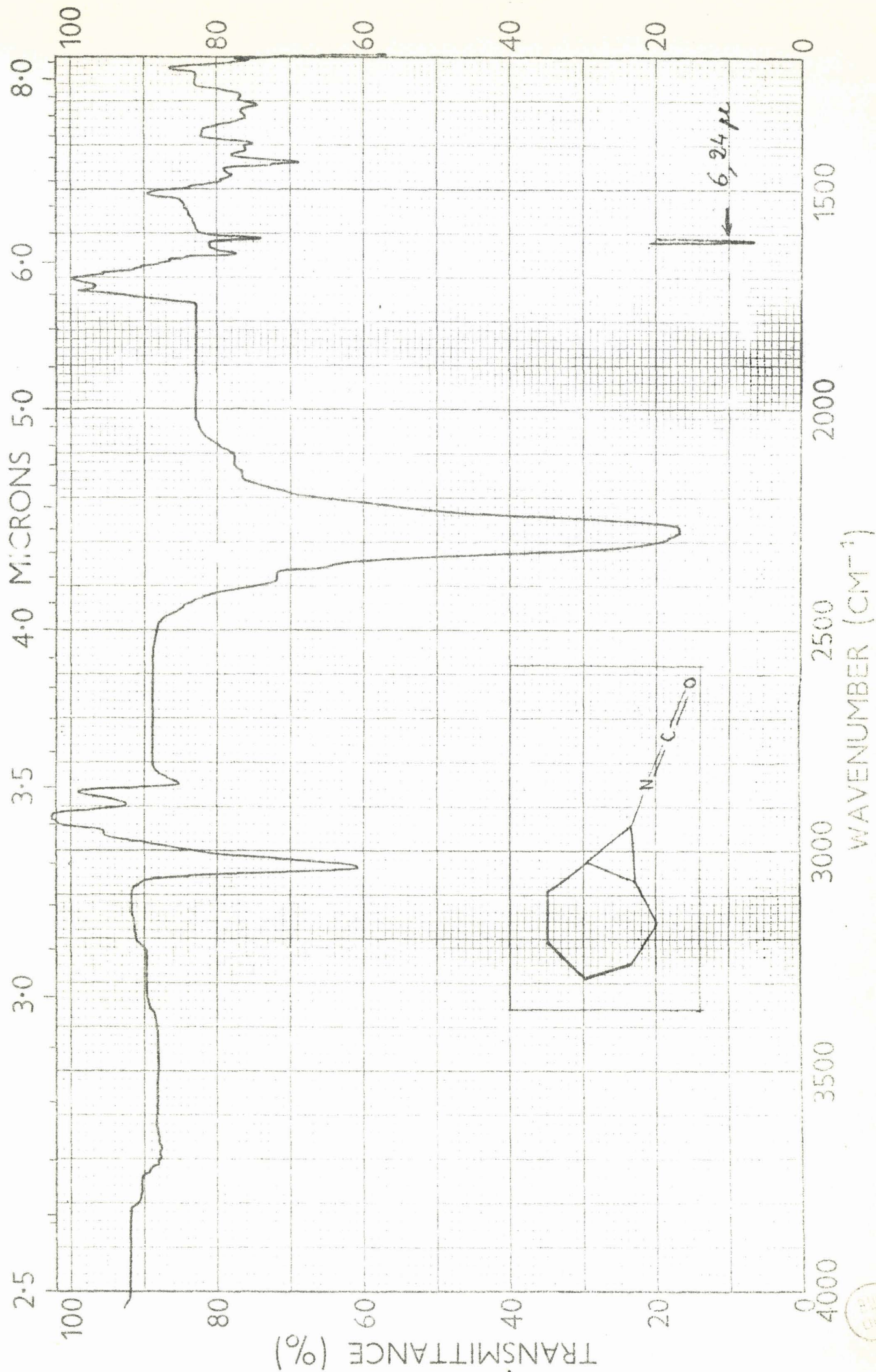
Analyse : calculé % ; C 76,19 ; H 7,52 ; N 10,45 ; trouvé % ; C 75,9 ; H 7,76 ;  
N 10,74.

Spectre I.R.

$\nu$  NH = 3200  $\text{cm}^{-1}$

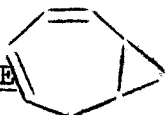
$\nu$  C=O = 1620  $\text{cm}^{-1}$

$\delta$  NH = 1565  $\text{cm}^{-1}$



100

PREPARATION DE



NH - COOCH<sub>3</sub>

L'isocyanate est mélangé avec du méthanol sec et est porté à douce ébullition sous agitation pendant deux heures. Après évacuation du méthanol, il reste une huile orangée qui par chromatographie sur alumine avec le chlorure de méthylène comme éluant donne une huile blanc-jaune qui cristallise à basse température. La recristallisation se fait dans de l'éther de pétrole. Nous obtenons des cristaux blancs de point de fusion 42°C.

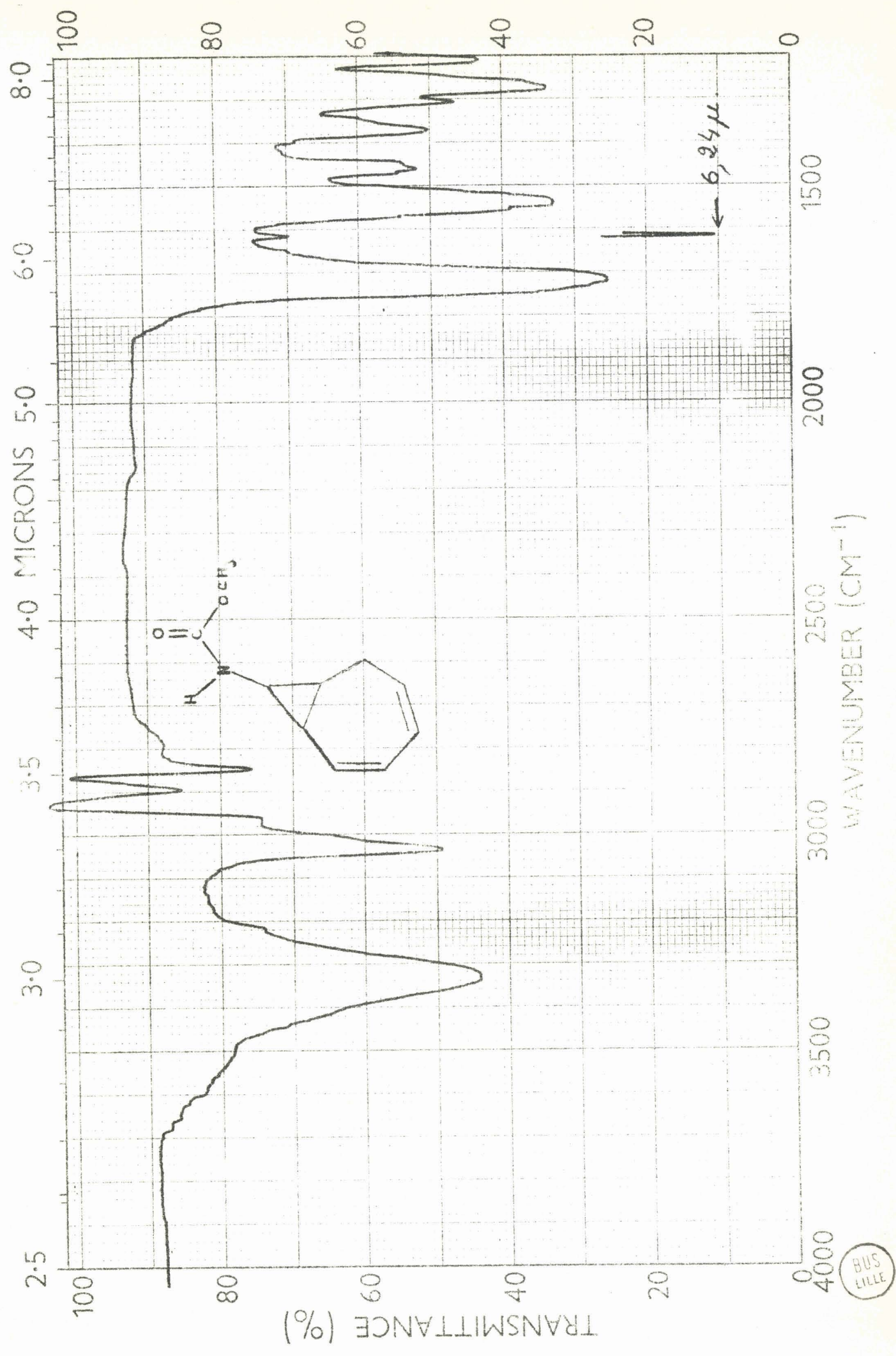
Spectre I.R.

$$\nu_{\text{NH}} = 3320 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{NH}} = 1520 \text{ cm}^{-1}$$





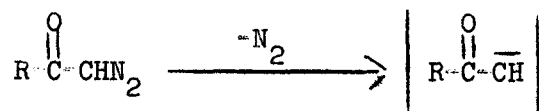
BUS  
LILLE

DEUXIEME CHAPITRE.

La préparation d'un isocyanate à partir d'un azide fait appel, comme intermédiaire, à une structure nitrène.



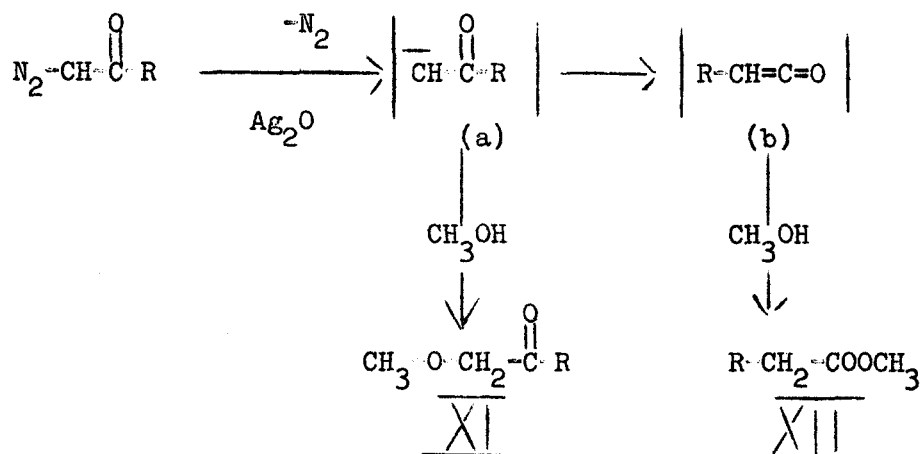
Nous avons voulu préparer à partir du chlorure d'acide une diazocétone pour étudier le réarrangement de la molécule quand on obtient comme intermédiaire un carbène.



La diazocétone  $\overline{\text{X}}$  est obtenue par addition du chlorure d'acide  $\overline{\text{V}}$  à une solution étherée de diazométhane; elle est relativement propre mais peut être encore purifiée par chromatographie sur gel de silice avec tetrachlorure de carbone-acétate d'éthyle 96/4 comme éluant. Cependant, elle peut être utilisée brute pour la suite des réactions, à condition que le chlorure d'acide initial ait été préparé à partir d'acide recristallisé. Il faut éviter toutes traces de l'ester de départ  $\overline{\text{I}}$ . En effet, le point d'ébullition de l'ester  $\overline{\text{I}}$  est de 63°C sous 0,45mmHg et celui du chlorure d'acide  $\overline{\text{V}}$  de 56-57°C sous 0,2mmHg, la purification ne peut être faite au stade de la distillation du chlorure d'acide.

La réaction de transposition de Arndt Eistert appliquée à cette diazocétone donne des résultats variables en présence d'oxyde d'argent et de méthanol. Le temps de réaction, imposé par la vitesse de dégagement de l'azote dans la phase lente de la réaction, varie de un à dix jours et on obtient généralement deux produits en proportion variable suivant les essais. Il s'agit de la cétone étheroxyde  $\overline{\text{XI}}$  formée par addition du méthanol sur le carbène intermédiaire (a) et de l'ester  $\overline{\text{XII}}$  résultant de l'action du méthanol sur le

cétène intermédiaire admis (b) lors de la transposition. Ce dernier composé est quelquefois à peu près absent en fin de réaction.

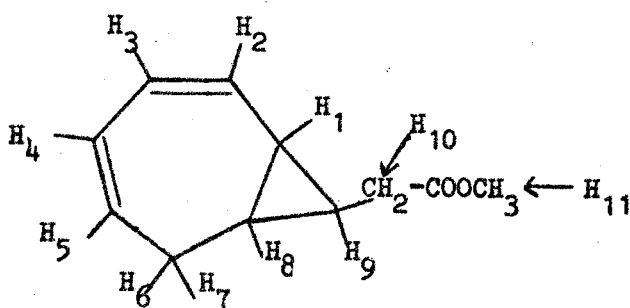
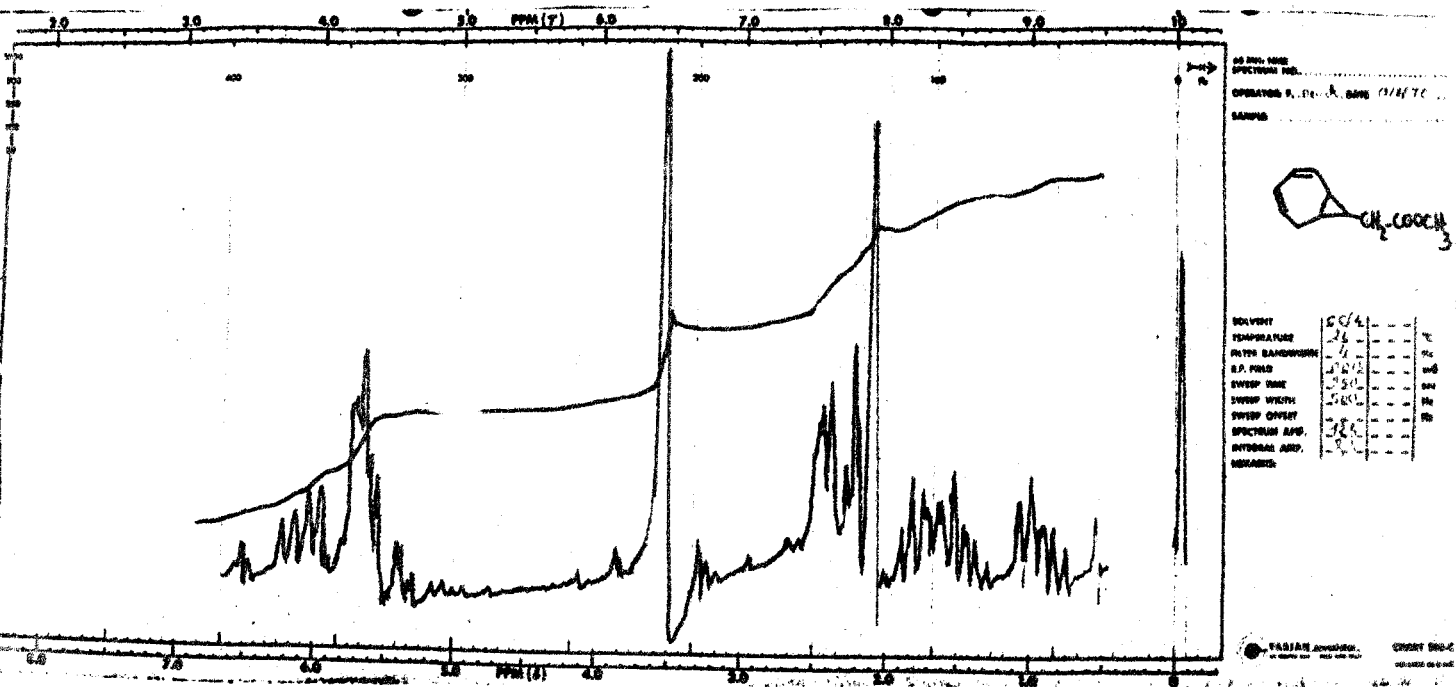


L'oxyde d'argent commercial ou fraîchement préparé, purifié et séché selon plusieurs méthodes fournies par les auteurs employant ce catalyseur, donne toujours des résultats non reproductibles.

De tels cas de réactions d'Arndt Eistert difficiles ou impossibles avec l'oxyde d'argent sont signalés dans la littérature (13) et différentes méthodes ont été mises au point pour obtenir chacun des deux produits, cétone étheroxyde et ester transposé, de façon sélective.

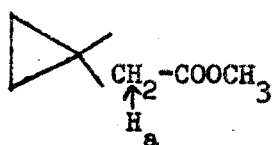
Newman et Beal (13) ont réalisé des transpositions en milieu homogène avec du benzoate d'argent dans la triéthylamine à température ambiante. Ce procédé s'est révélé valable pour nous, nous l'avons donc utilisé pour fabriquer l'ester XIII. Le spectre R.M.N. montre qu'il n'y a pas eu modification du squelette carboné. Comme dans le cas de l'ester I, les quatre hydrogènes vinyliques donnent un multiplet complexe de  $\tau = 3,7$  à  $4,65$ .

Le fait que la fonction ester soit en  $\beta$  du cycle propanique mène à une meilleure résolution de la partie haute du spectre.



- 2H à  $\tau = 7,42-7,65$  : multiplet correspondant à  $H_6$  et  $H_7$   
 2H à  $\tau = 7,7-7,9$  : doublet correspondant aux deux  $H_{10}$   $J=7cps$   
 2H à  $\tau = 8,4-8,7$  : multiplet correspondant à  $H_1$  et  $H_8$   
 1H à  $\tau = 8,87-9,24$  : multiplet correspondant à  $H_9$

L'attribution du doublet à  $\tau = 7,7-7,9$  aux deux hydrogènes  $H_{10}$  est confirmée par les données de la littérature (13a). En effet, dans le produit :



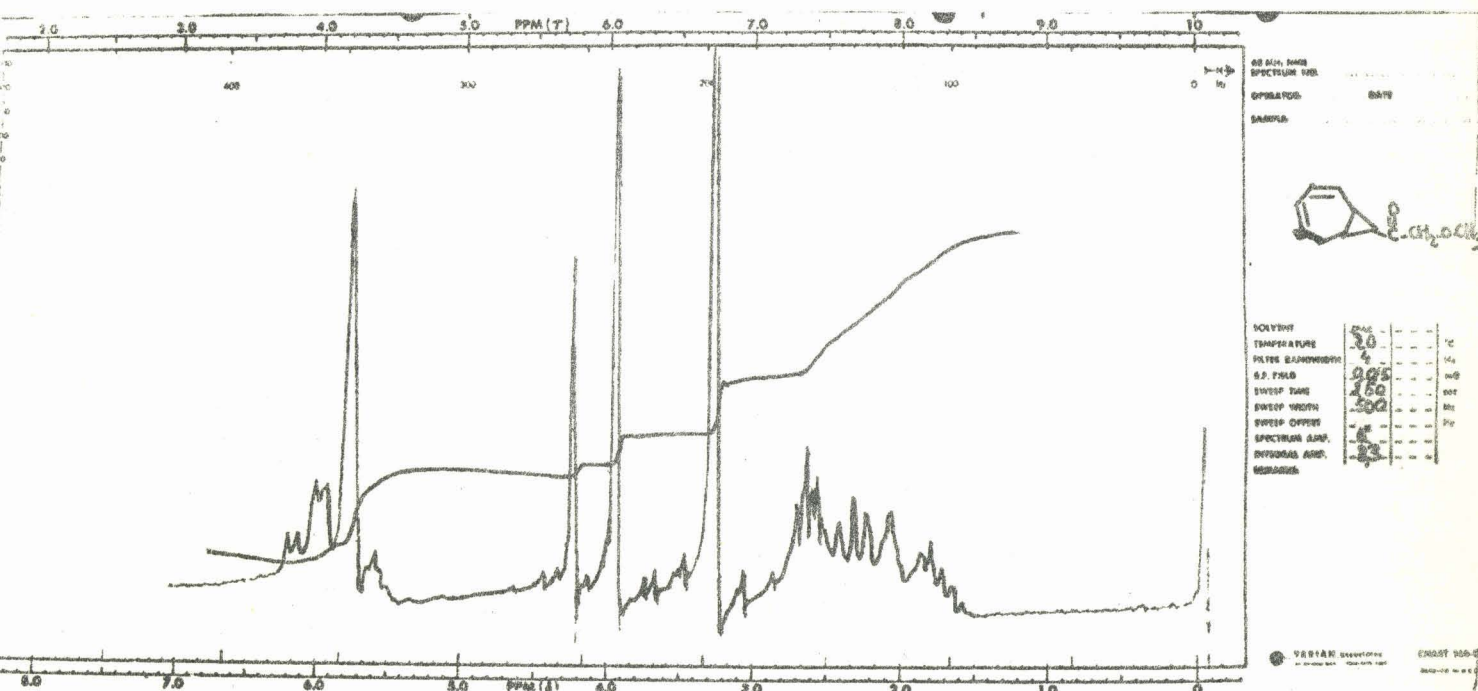
les deux  $H_a$  ont un signal de résonance à  $\tau = 7,83$ .

D'autre part, ces mêmes auteurs ont préparé une cétone étheroxyde à partir de la diazoacétophénone en présence de chlorure d'aluminium à température ambiante. Nous avons également utilisé avec succès cette méthode pour fabriquer la cétone étheroxyde XI.

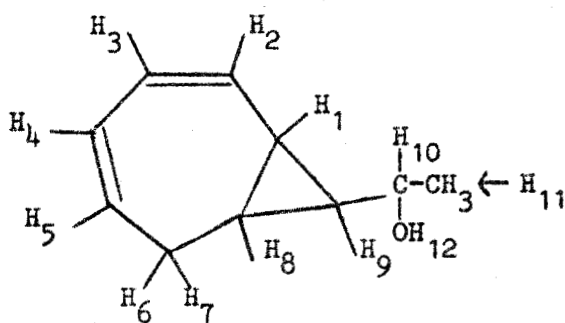
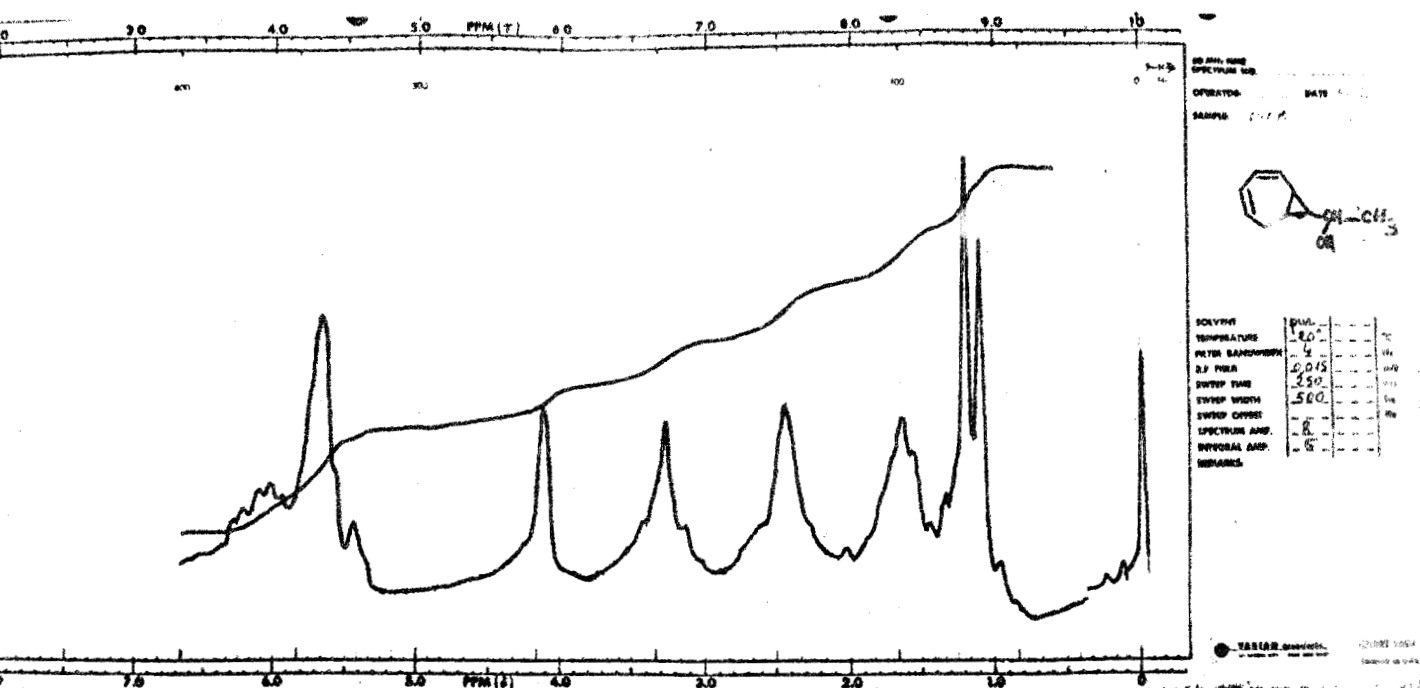
Le spectre infra-rouge du produit XI montre deux fréquences d'absorption dues à la vibration  $\nu$  C=O à 1685 et 1705  $\text{cm}^{-1}$ ; il pourrait s'agir de deux isomères. Le phénomène est connu pour les cétones  $\alpha$  chlorées (17).

En R.M.N., la présence de deux singulets à  $\tau = 5,7$  et 6 pour les protons du groupe  $\text{CH}_2$  aliphatique et la courbe d'intégration qui correspond à un total de deux protons pour l'ensemble des deux pics renforceraient cette hypothèse. Cependant, nous n'avons pu la vérifier.

La région haute du spectre est à nouveau complexe comme pour l'ester I.

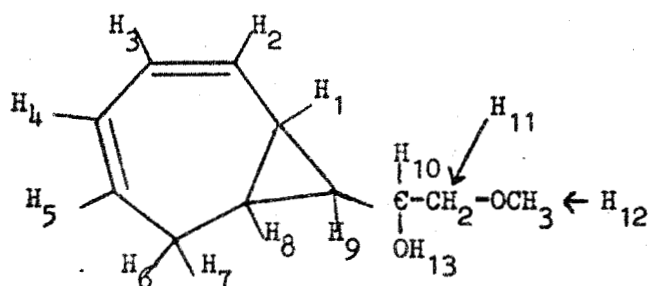
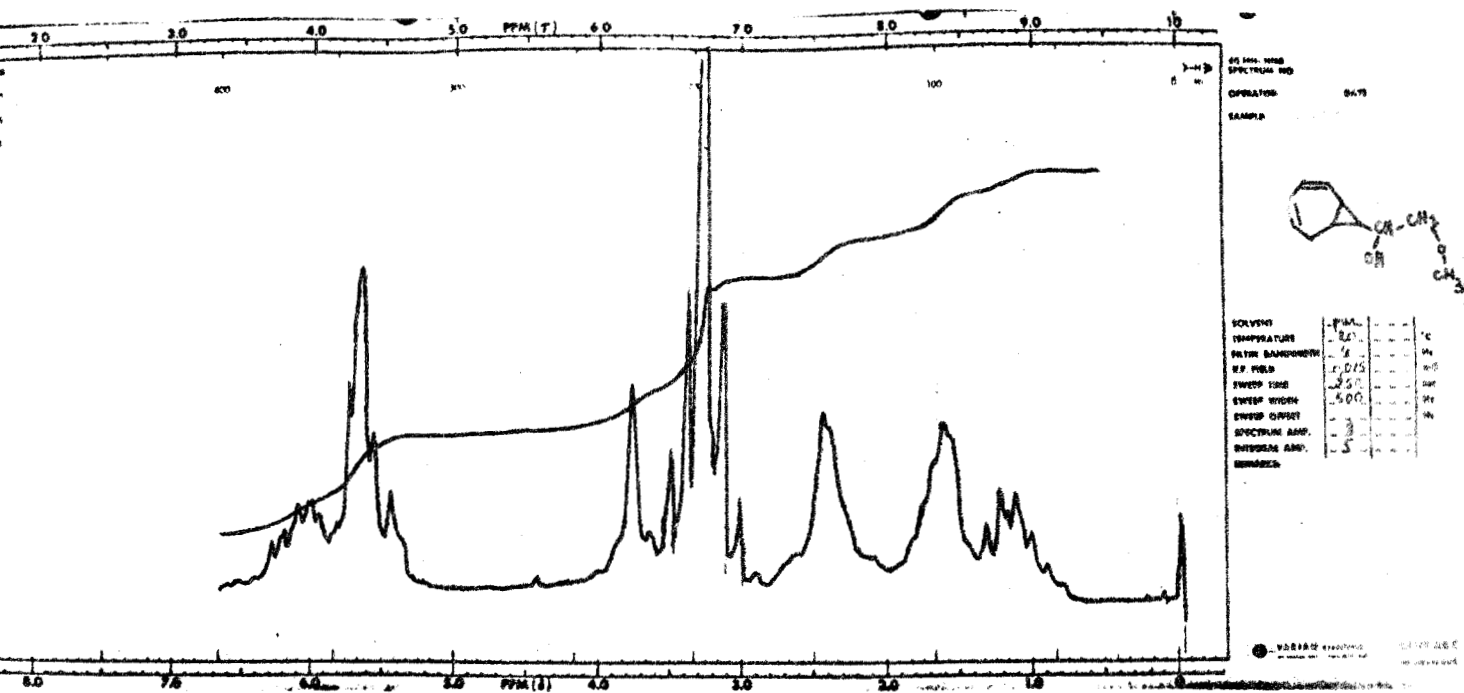


La réduction de la cétone étheroxyde XI avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium conduit à la formation de deux alcools XIII et XIV, dans des proportions de 30:70, déterminées par chromatographie en phase gaz. Les structures ont été déterminées par spectroscopie R.M.N.



XIII

- 4H à  $\bar{\tau} = 3,7-4,65$  : multiplet correspondant à  $H_2, H_3, H_4, H_5$
- 1H à  $\bar{\tau} = 5,86$  : singulet correspondant à  $H_{12}$
- 1H à  $\bar{\tau} = 6,7$  : multiplet correspondant à  $H_{10}$
- 2H à  $\bar{\tau} = 7,35-7,75$  : multiplet correspondant à  $H_6$  et  $H_7$
- 2H à  $\bar{\tau} = 8,1-8,5$  : multiplet correspondant à  $H_1$  et  $H_8$
- 4H à  $\bar{\tau} = 8,6-9,1$  : doublet correspondant aux trois  $H_{11}$  ( $J=6\text{cps}$ ) recouvrant partiellement un multiplet correspondant à  $H_9$ .

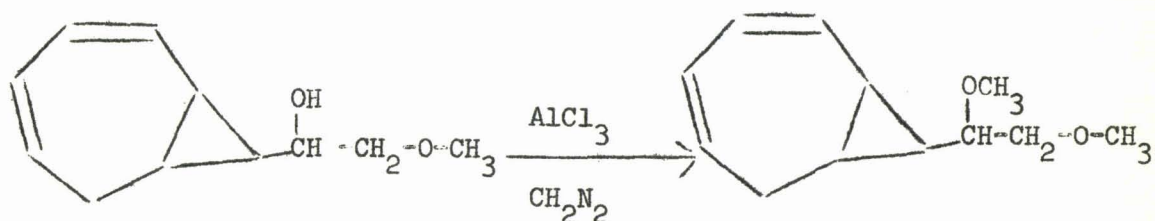


### XIV

- 4H à  $\tau = 3,7-4,65$  : multiplet correspondant à  $\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5$   
 1H à  $\tau = 6,2$  : singulet correspondant à  $\text{H}_{13}$   
 6H à  $\tau = 6,4-7$  : multiplet correspondant à  $\text{H}_{10}$ , aux deux  $\text{H}_{11}$  et aux  
 trois  $\text{H}_{12}$   
 2H à  $\tau = 7,4-7,75$  : multiplet correspondant à  $\text{H}_6$  et  $\text{H}_7$   
 2H à  $\tau = 8,1-8,55$  : multiplet correspondant à  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_8$   
 1H à  $\tau = 8,6-9,15$  : multiplet correspondant à  $\text{H}_9$

Des cas de coupure de la fonction étheroxyde sont signalés dans la littérature et notamment en présence d'un mélange hydrure double de lithium et d'aluminium chlorure d'aluminium (14). Nous avons vérifié que, même en l'absence de chlorure d'aluminium, la réduction de la cétone étheroxyde XI donne les deux alcools dans les mêmes proportions. Nous pensons que la présence de la fonction cétone rend plus fragile la liaison étheroxyde et que, au cours de la réduction, l'aluminium se lie, non seulement avec l'oxygène de la cétone, mais aussi avec celui de l'étheroxyde sous forme complexe; au cours de l'hydrolyse, la liaison étheroxyde peut alors se casser.

Le diazométhane réagit en présence de chlorure d'aluminium à 0°C sur l'alcool étheroxyde XIV pour donner le diétheroxyde correspondant XV. Le spectre R.M.N. montre la disparition du signal à  $\tau = 6,2$  de l'hydrogène alcool, ce qui confirme l'interprétation du spectre de l'alcool étheroxyde.

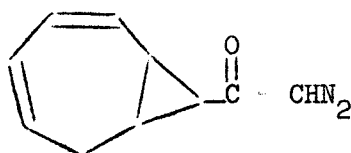


Nous avons ainsi montré que, comme dans le cas de la transposition de Curtius, la transposition d'Arndt Eistert ne s'accompagne pas de modification du squelette carboné, mais elle est assez difficile à réaliser.



## PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DE



Le mode opératoire est celui d'Arndt, Eistert et Partale (15).

13,3 g. de chlorure d'acide dans 50 cc d'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte sous agitation et à 0° C à une solution étherée de diazométhane préparée à partir de 42 g. de nitrosométhane. Après la fin de l'addition, le mélange est laissé encore sous agitation dans la glace pendant une heure ; puis, après filtration, le solvant ainsi que le diazométhane en excès sont éliminés sous pression réduite. L'huile résiduelle peut être chromatographiée sur gel de silice avec comme éluant un mélange tétrachlorure de carbone - acétate d'éthyle 96/4.

Spectre I.R.

$$\nu_{C=O} : 1625 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{N=N} : 2100 \text{ cm}^{-1}$$

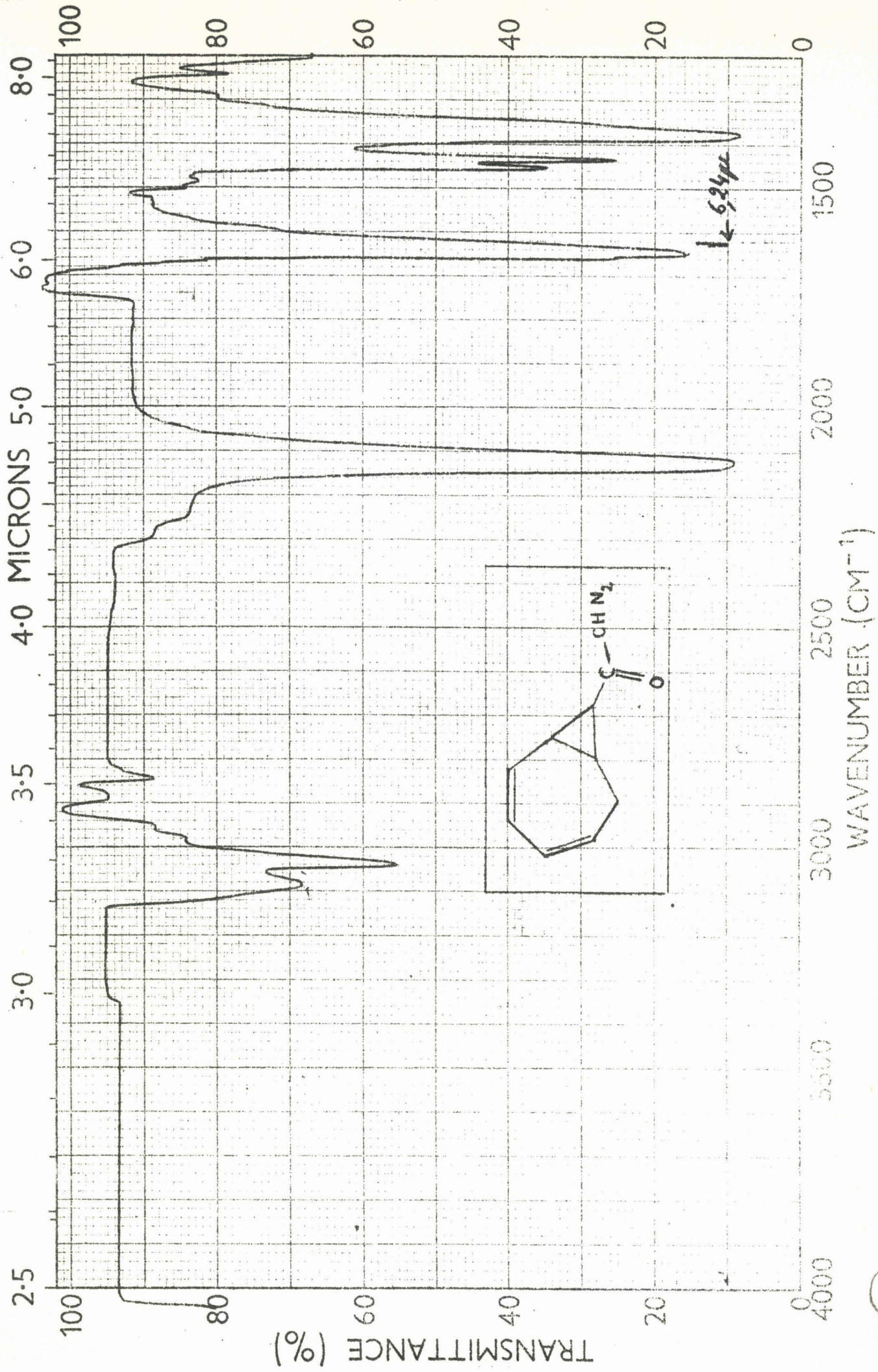
$$\nu_{CHN_2} : 3060 \text{ cm}^{-1}$$

REACTION DE

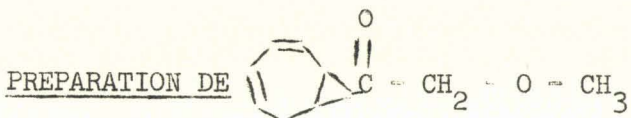


AVEC LE METHANOL ET L'OXYDE D'ARGENT (16).

La diazocétone obtenue à partir de 12 g. de chlorure d'acide est additionnée de 150 cc de méthanol absolu. Le mélange est porté sous agitation à doux reflux du méthanol et une petite quantité d'oxyde d'argent est ajoutée. Lorsque le dégagement d'azote se ralentit, de nouvelles quantités d'oxyde d'argent sont ajoutées et ce jusqu'à la fin de la réaction qui est contrôlée par spectroscopie infra-rouge. Les temps de réaction sont très variables d'une fois à l'autre. De la norite est ajoutée, puis, après filtration et évaporation du solvant, le ou les produits obtenus sont récupérés par distillation.



PREPARATION DE



Le procédé est celui utilisé par M. S. Newman et P.F. Beal. (13 b).

La diazocétone obtenue à partir de 13,3g. de chlorure d'acide est mélangée avec 150 cc de méthanol absolu. 1g. de chlorure d'aluminium est ajouté en petites portions à température ambiante sous agitation en 3 h 30. La fin de la réaction est vérifiée par spectroscopie infra-rouge. Le méthanol est chassé sous pression réduite. Le résidu est repris par de l'éther, lavé à l'acide chlorhydrique dilué puis au carbonate de sodium dilué. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le produit est obtenu par distillation, après filtration et évacuation de l'éther, avec un rendement de 65 % par rapport au chlorure d'acide.

$E_{0,15}^{80^{\circ}\text{C}}$ .

Analyse : calculé % ; C 74,23 ; H 7,93 ; trouvé % ; C 73,82 ; H 8,09.

Spectre I.R.

$\nu \text{ C} = \text{O} = 1685 \text{ et } 1705 \text{ cm}^{-1}$

PREPARATION DE



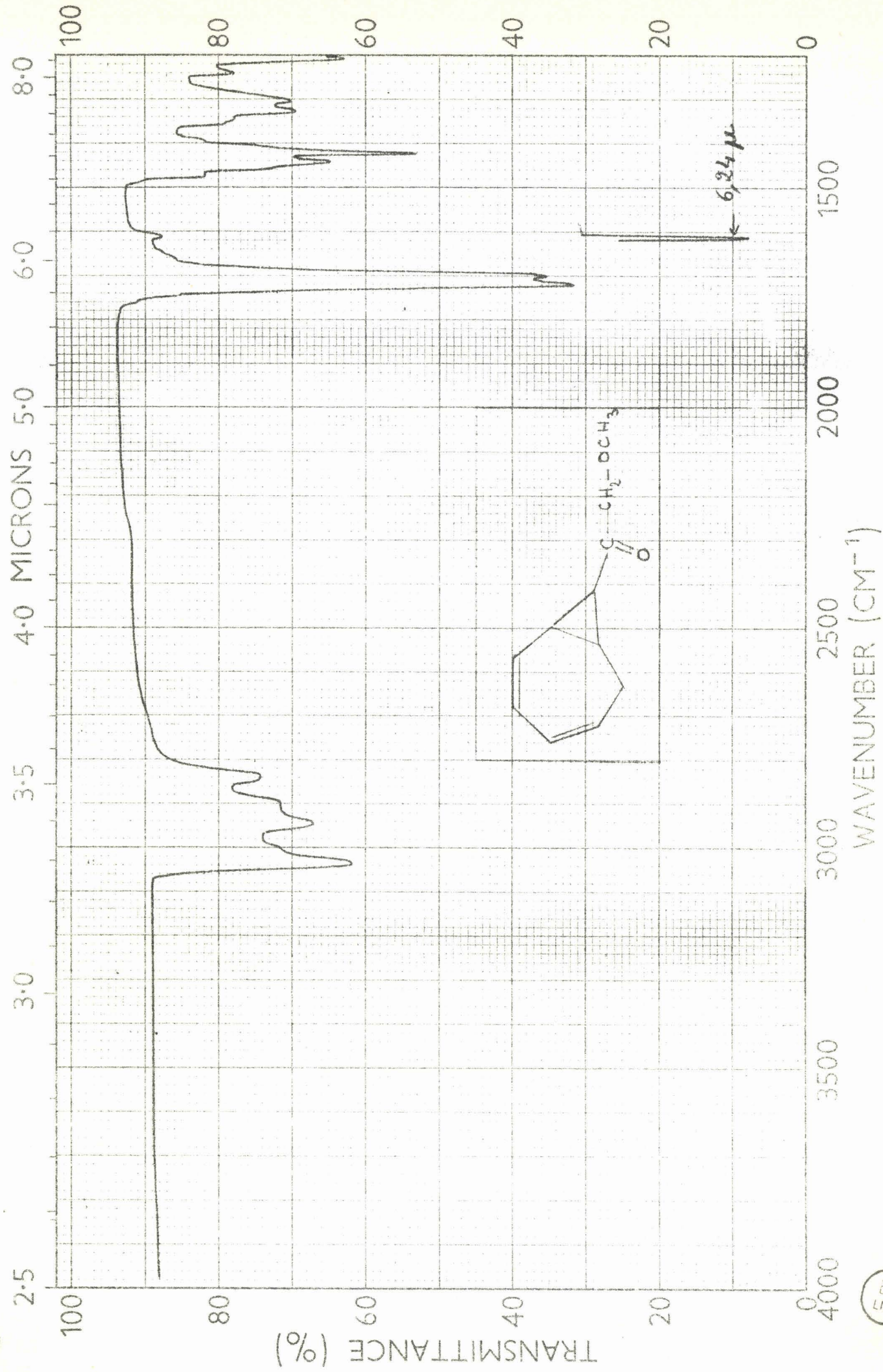
La diazocétone est mélangée avec 150 cc de méthanol absolu et une solution de benzoate d'argent dans la triéthylamine est ajoutée par petites portions. Le solution devient noire. Quand la réaction est terminée, environ huit jours, du charbon actif est ajouté. Le mélange est porté à reflux quelques minutes puis filtré et le solvant est évaporé. Le résidu est repris par de l'éther, lavé avec une solution de carbonate de sodium et séché sur sulfate de magnésium. L'ester transposé est obtenu ensuite par distillation.

$E_{0,15}^{62^{\circ}\text{C}}$ .

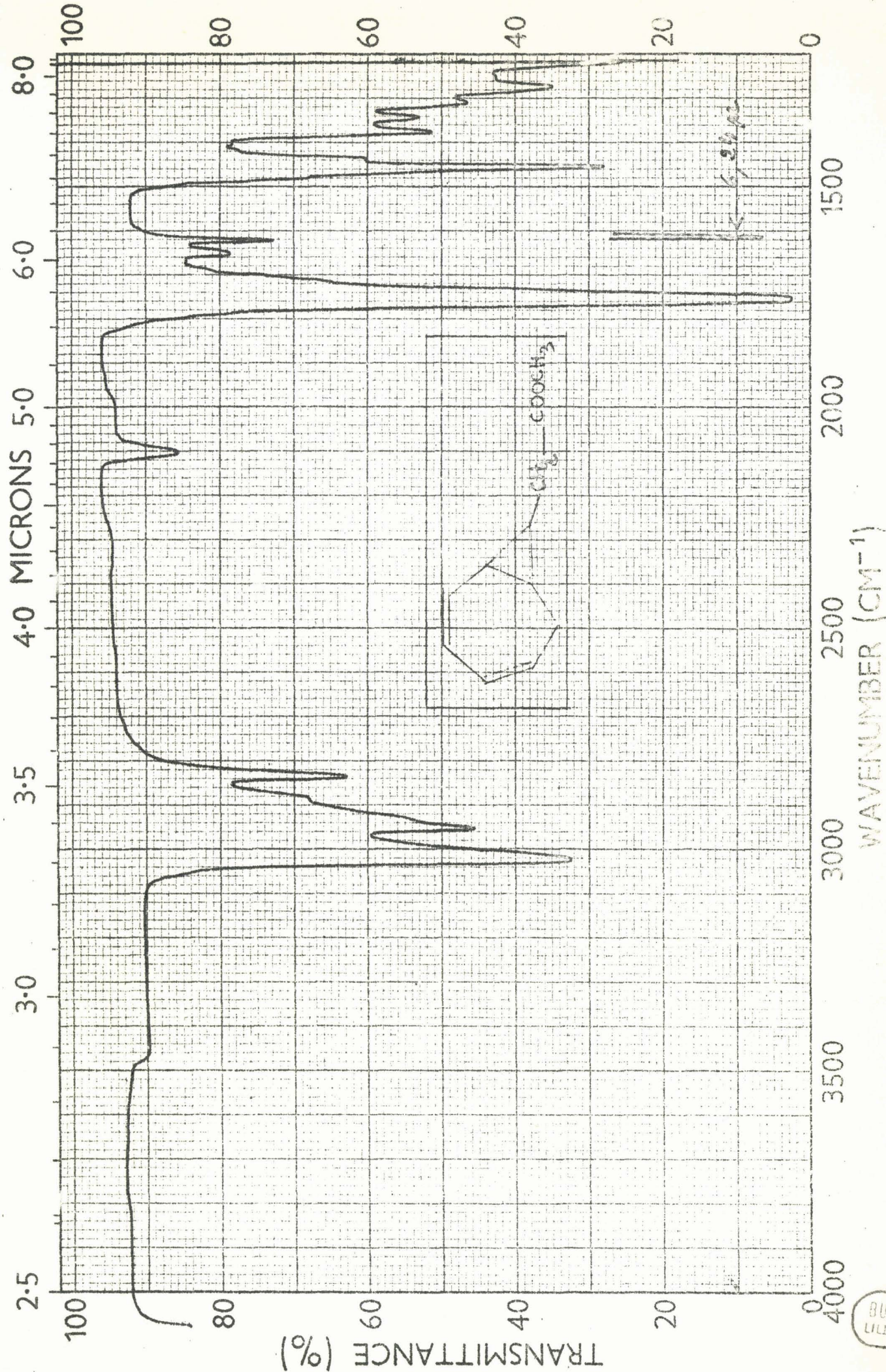
La réaction a été faite sur une très faible quantité de produit et les rendements n'ont pas été calculés.

Spectre I.R.  $\nu \text{ C} = \text{O} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ .

Analyse : calculé % C 74,23 ; H 7,93 ; trouvé % C 75,01 ; H 7,86.

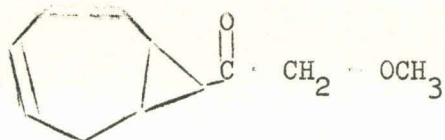


3771  
 SRS  
 LILLE



BUS LITTLE

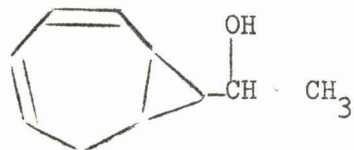
REDUCTION DE



Le procédé utilisé est celui de R. F. Nystrom et W. G. Brown (18)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant protégé par une garde à chlorure de calcium et d'une ampoule vinylique sont placés 100 cc d'éther anhydre et 4 g. d'hydrure double de lithium et d'aluminium. 7 g. de cétone étheroxyde dans 30 cc d'ether anhydre sont additionnés goutte à goutte sous forte agitation et avec refroidissement dans la glace. Après la fin de l'addition, le mélange est laissé revenir à température ambiante puis porté à reflux pendant cinq heures. Après une nuit à température ambiante, le mélange est hydrolysé dans la glace ; l'ether et l'eau sont chassés sous pression réduite. Le résidu est mis sur filtre et rincé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est séché sur sulfate de magnésium. Après filtration et évacuation du chloroforme, nous recueillons une huile jaune pale dont l'analyse chromatographique révèle la composition : deux produits dans des proportions de 30 et 70 %. La distillation permet de les séparer : XIII  $E_{0,2}$  59 et XIV  $E_{0,2}$  68° C.

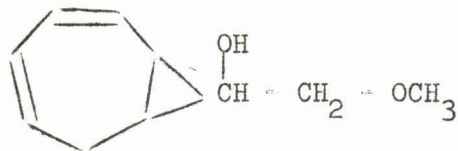
Le poids total obtenu est de 5 g.



Spectre I.R.

$\nu$  OH : 3350  $\text{cm}^{-1}$

Analyse : calculé % , C 80,07 ; H 9,41 ; trouvé % ; C 79,66 ; H 9,27.

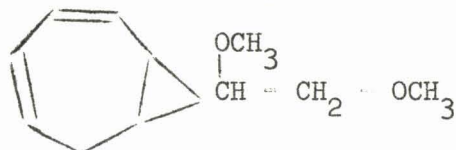


Spectre I.R.

$\nu$  OH : 3450  $\text{cm}^{-1}$

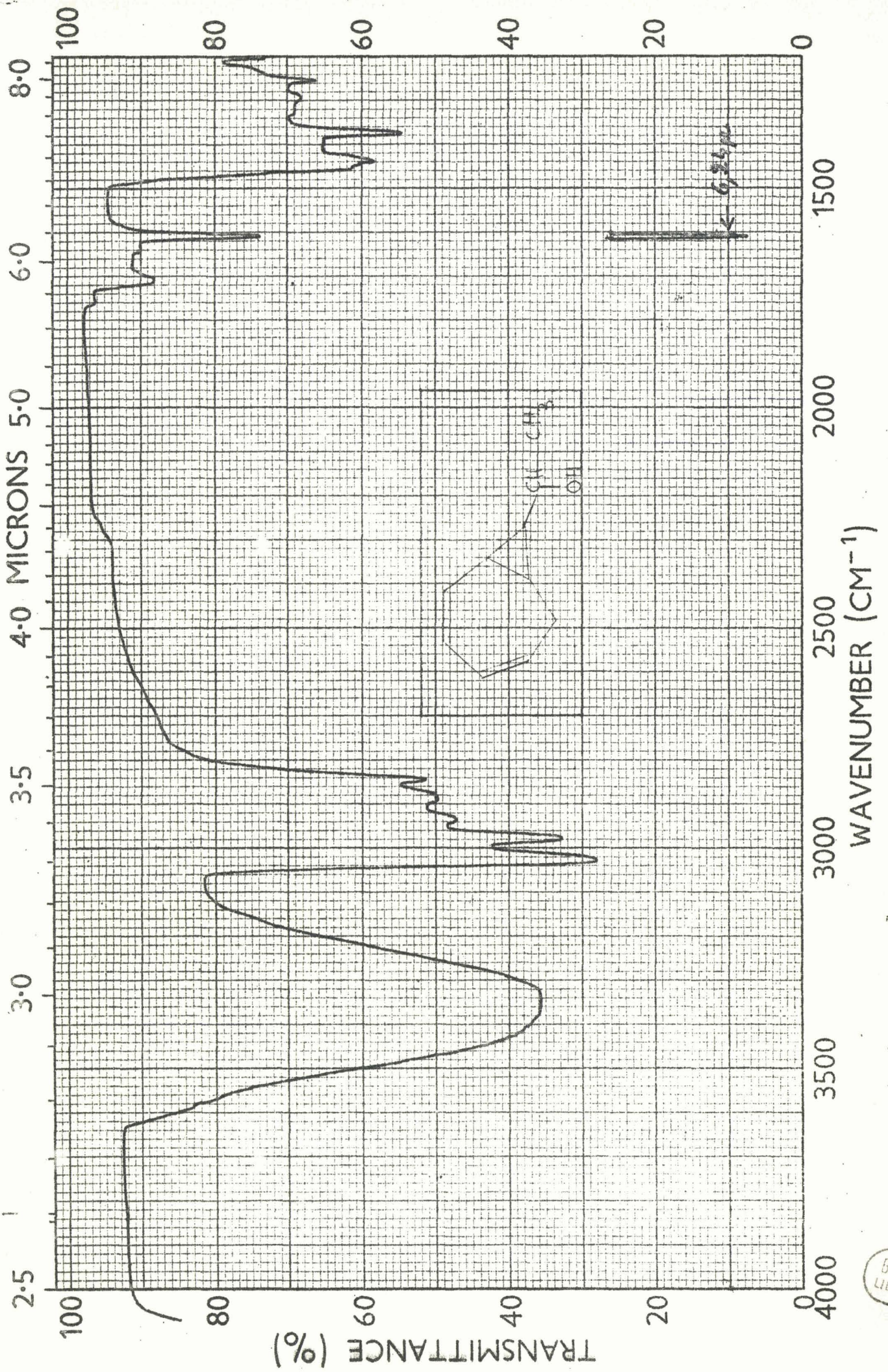
Analyse : Calculé % ; C 73,40 ; H 8,96 ; trouvé % ; C 72,87 ; H 9,00.

PREPARATION DE

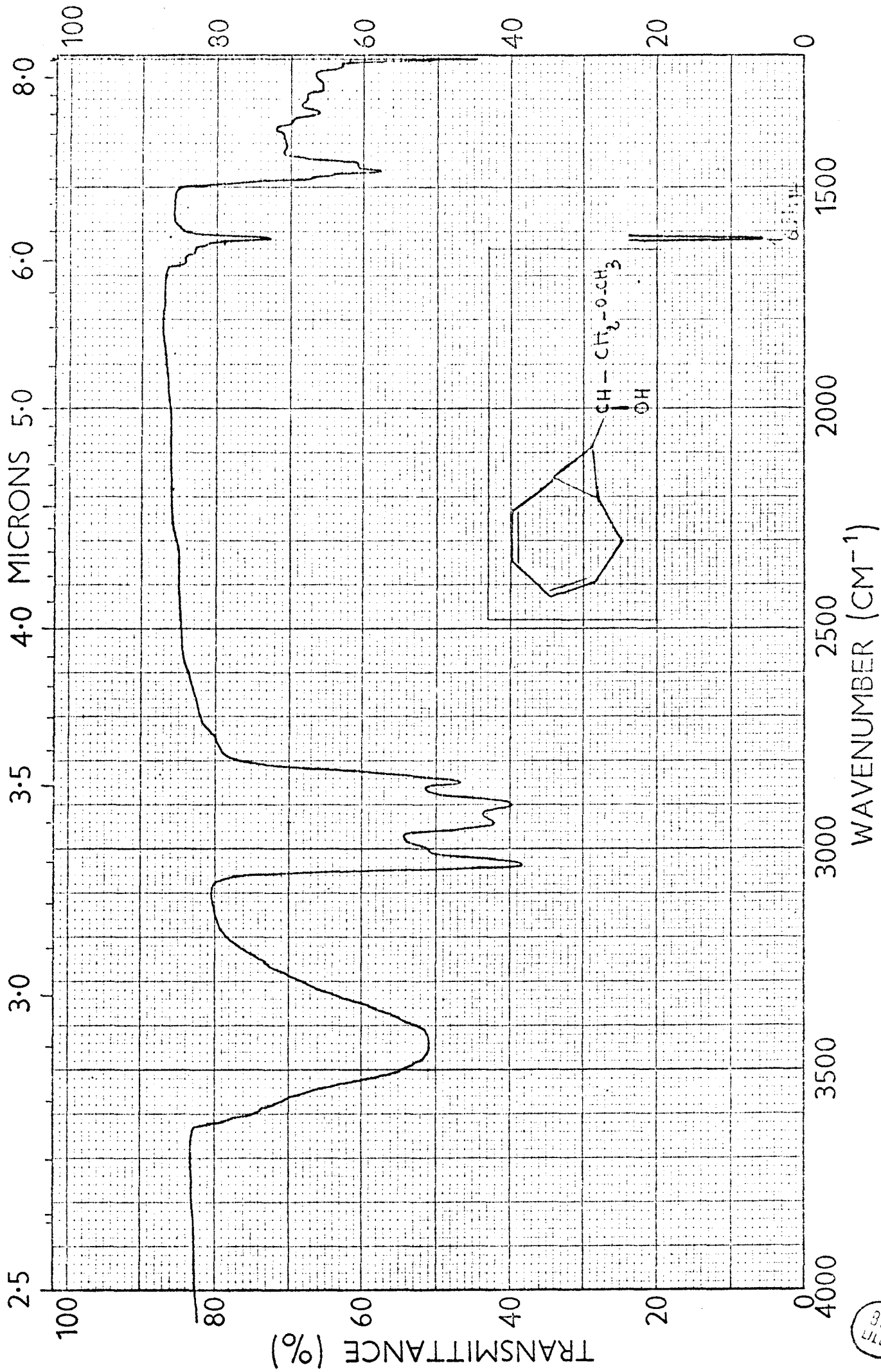


Le procédé utilisé est celui de E. Müller, R. Heischkeil et M. Bauer. (19).

3 g. d'alcool étheroxyde sont mélangés avec 100 cc d'ether anhydre purifié et refroidis à 0° C. Une petite quantité de chlorure d'aluminium est ajoutée



BUS  
LIFE



377E  
S77E



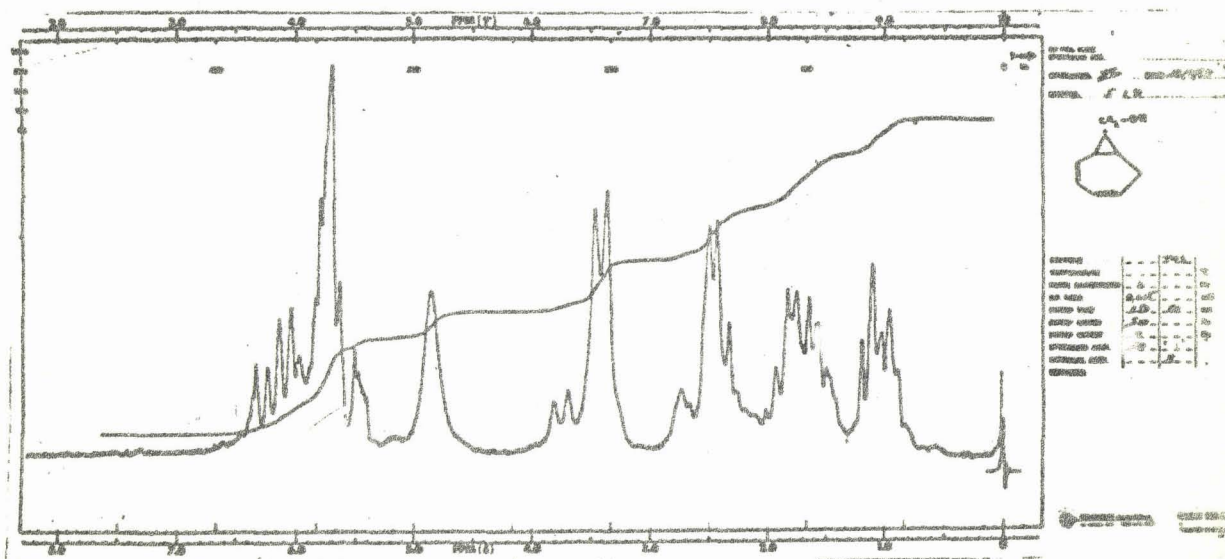
puis une solution étherée de diazométhane est additionnée goutte à goutte sous agitation. Lorsque le dégagement d'azote se ralentit, de nouvelles fractions de chlorure d'aluminium sont additionnées. Après la fin de la réaction, la solution est lavée à l'acide chlorhydrique dilué puis au carbonate de sodium dilué et séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration et évacuation du solvant, nous obtenons le diéther par distillation.

$E_{0,15}$  67° C.

### TROISIEME CHAPITRE.

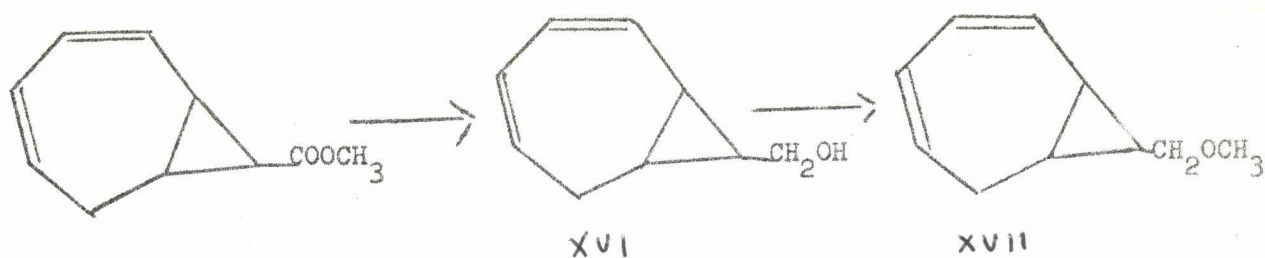
Dans un dernier temps, nous avons commencé l'étude de la stabilité du cycle propanique et nous avons provoqué son ouverture.

La réduction de l'ester I par l'hydrure double de lithium et d'aluminium conduit à l'alcool XV avec un rendement très satisfaisant. Le spectre R.M.N. de cet alcool est très proche, en ce qui concerne les protons du squelette carboné, de celui de l'ester transposé XII ou de l'alcool XIII.

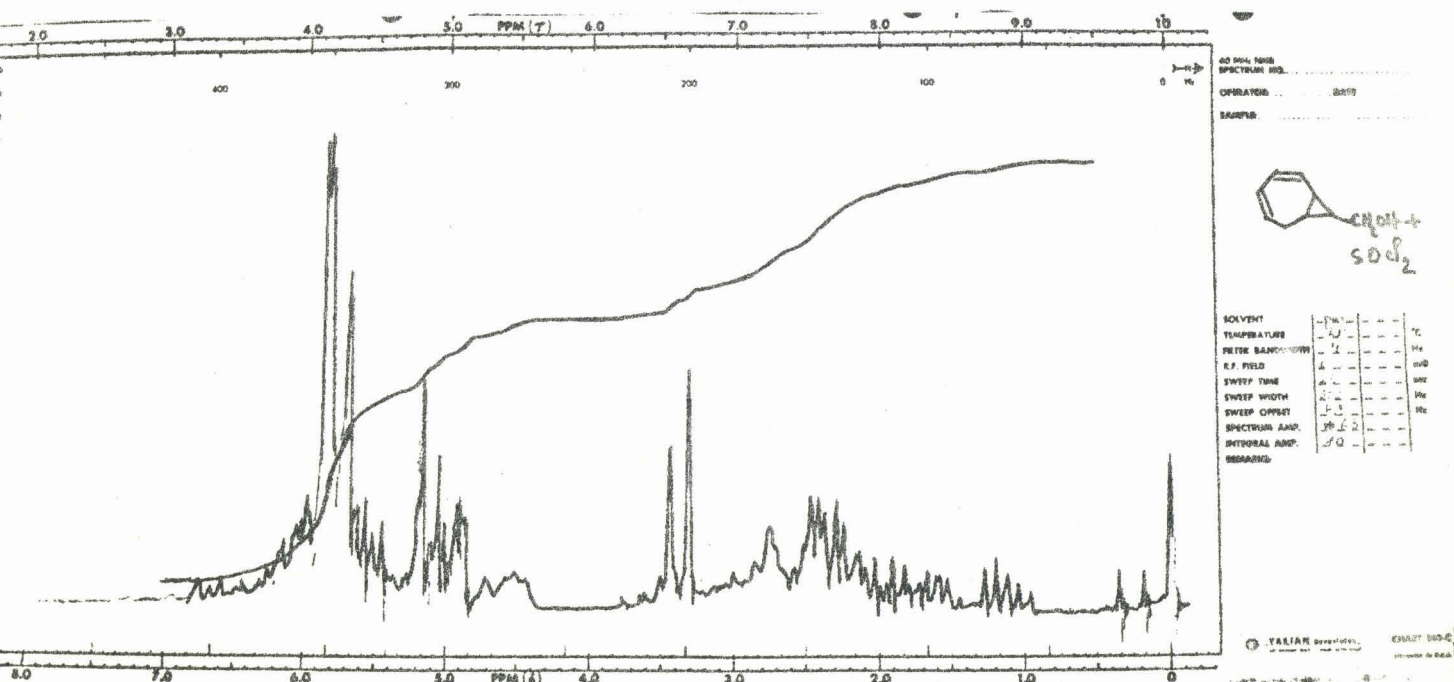


Les deux hydrogènes du carbone portant le groupement hydroxyle donnent un doublet principal à  $\tau = 6,55$  mais nous pouvons discerner un doublet de plus faible intensité à  $\tau = 6,15$ . Il pourrait donc s'agir d'un mélange de deux isomères, les formes endo et exo du carbinol par rapport au bicyclo [5, 1, 0] octadiène.

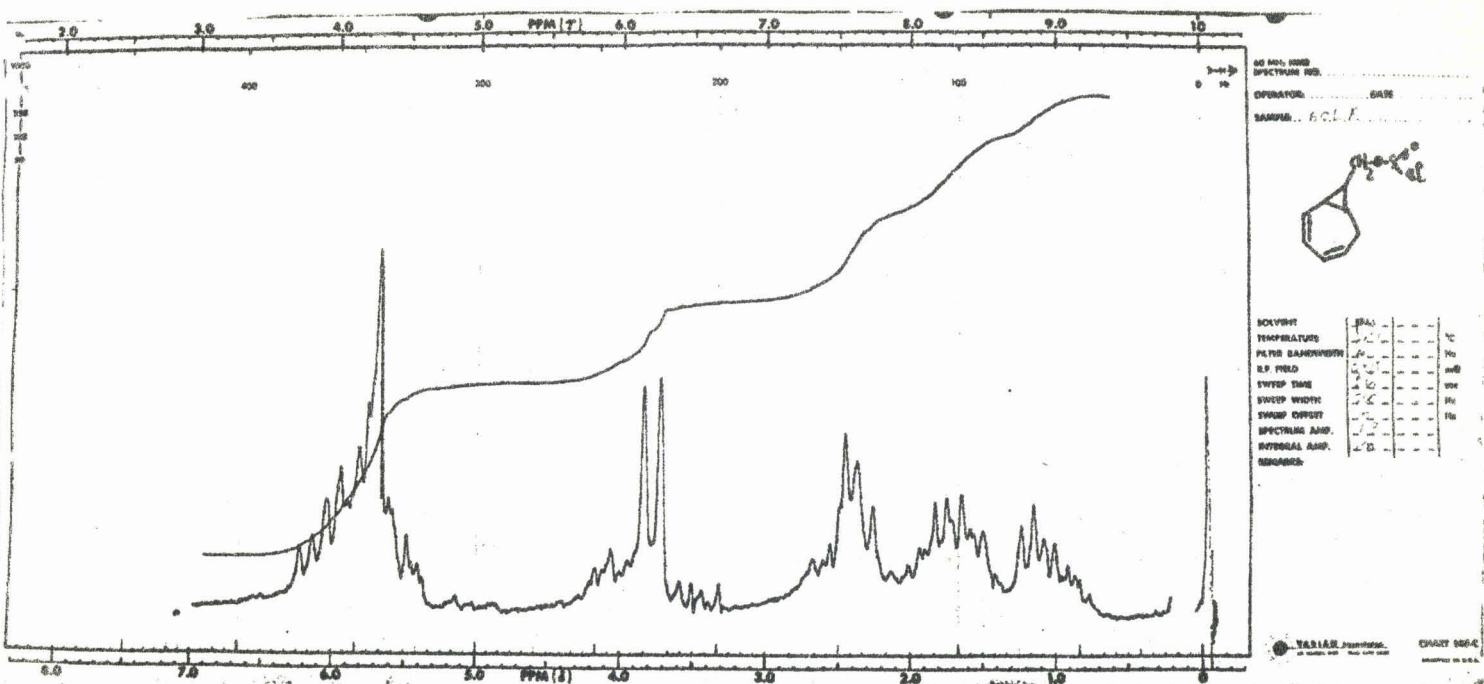
Le diazométhane réagit en présence de chlorure d'aluminium sur cet alcool pour donner l'ethéroxyde XVII.



La substitution de l'hydroxyle de l'alcool par un halogène, chlore ou brome, n'est pas résolu. L'action du tribromure de phosphore ou du chlorure de thionyle dans les conditions habituelles, c'est à dire à basse température d'abord avec réchauffement progressif ensuite, est une réaction complexe. Bien que l'analyse montre que la formule brute  $C_9H_{11}Cl$  est correcte, il s'agit d'un mélange de produits non encore séparés.

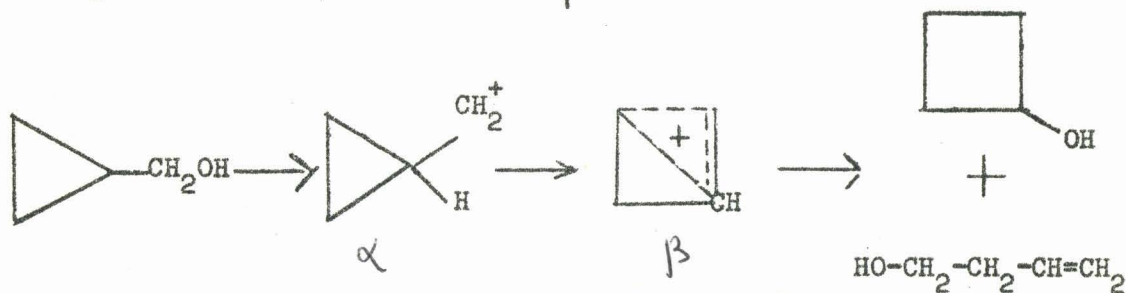


Nous pouvons affirmer seulement que l'alcool XVI à basse température ( $-20^{\circ}C$ ) avec le chlorure de thionyle conduit au chlorosulfite peu stable ; le spectre R.M.N. montre que dans cette première phase la structure bicyclique est inchangée.

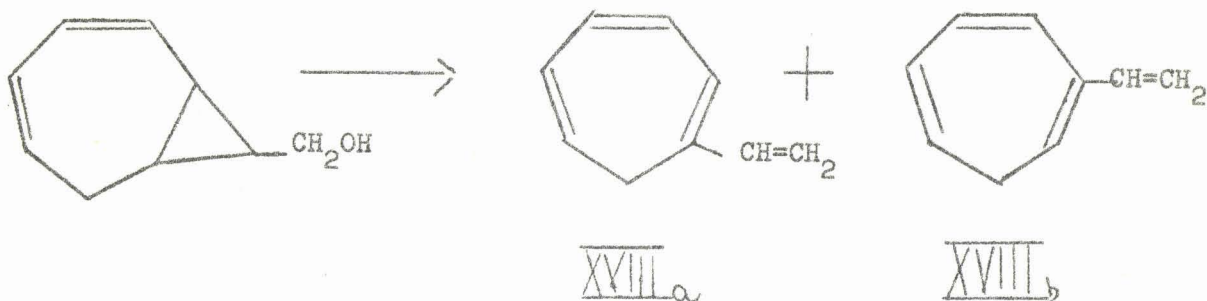


Cette réaction nous a amenés à étudier les réactions d'ouverture du cycle propanique.

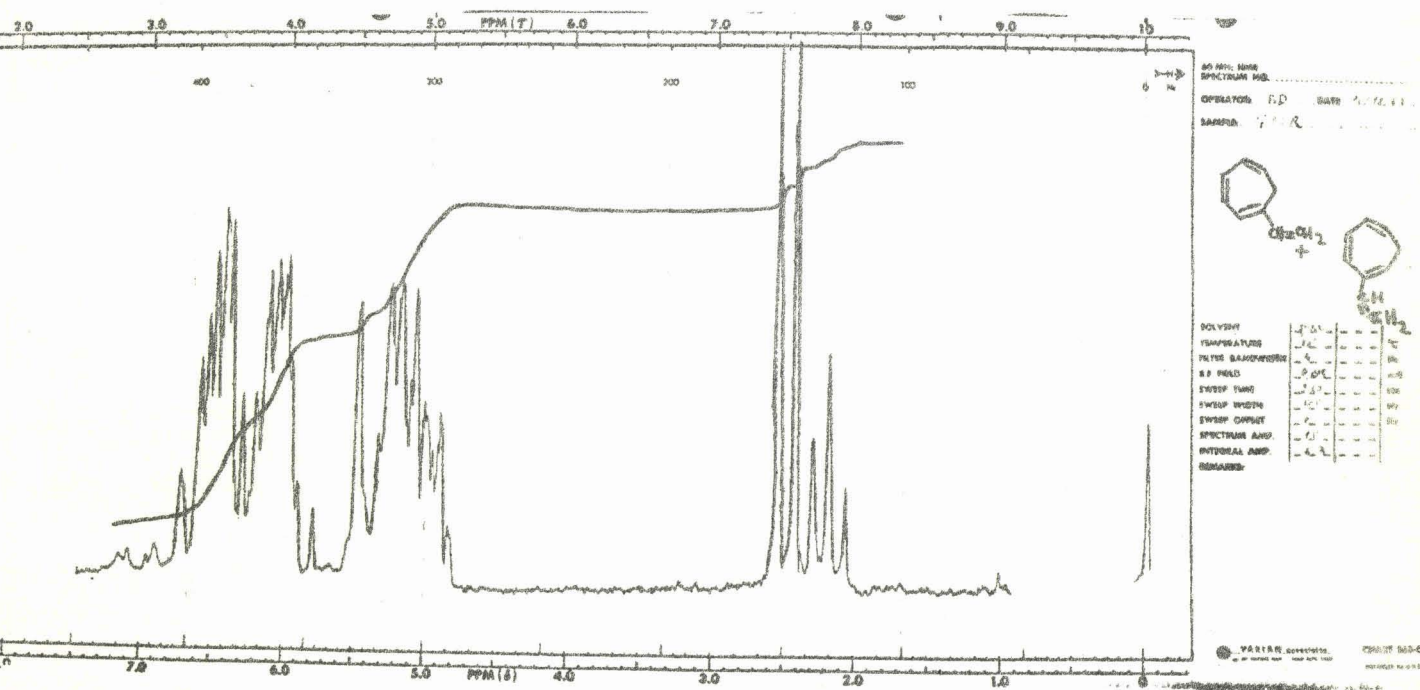
M.C. Caserio, W. H. Graham et J. D. Roberts (20) étudient l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur le cyclopropyl carbinol. Ils obtiennent avec un rendement global de 70 % le cyclobutanol et l'allyl carbinol dans des proportions de 93 : 7 à 97 : 3 et interprètent les résultats expérimentaux par les intermédiaires  $\alpha$  et  $\beta$ .

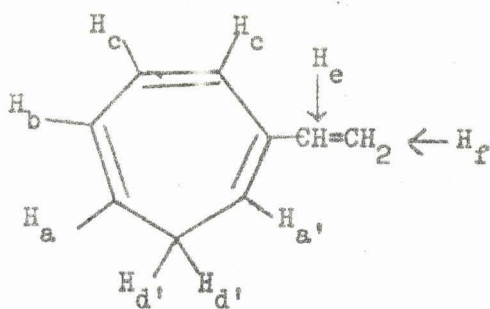
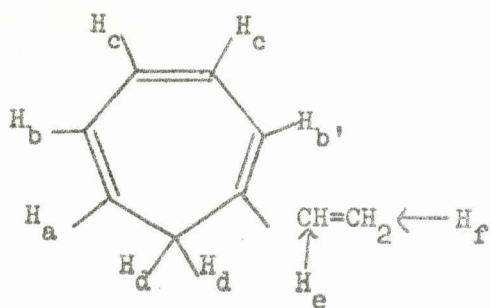


Pour nous, l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur l'alcool conduit à la formation d'un mélange. Nous isolons avec un rendement de 40 % un produit purement carboné qui est lui-même le mélange des deux vinyl 1 et 2 cycloheptatriène 1, 3, 5 comme le montre le spectre R.M.N.



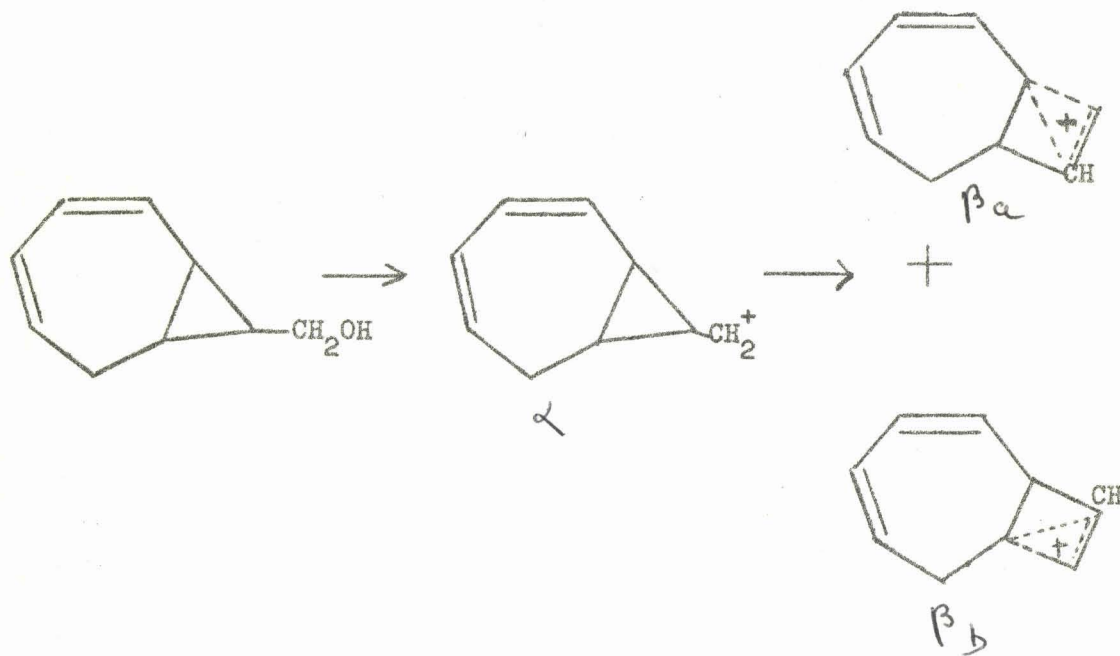
Les deux hydrogènes du groupement méthylène du cycle heptatriénique donnent un doublet pour l'isomère  $\text{XVIII}_a$  à  $\tau = 7,5$  et un triplet pour l'isomère  $\text{XVIII}_b$  à  $\tau = 7,8$ . Leurs intensités relatives donnent des proportions de 60 et 40 % en vinyl 1 et vinyl 2 cycloheptatriène 1, 3, 5. L'interprétation complète du spectre a été faite en comparaison avec celui du cycloheptatriène 1, 3, 5. (21)



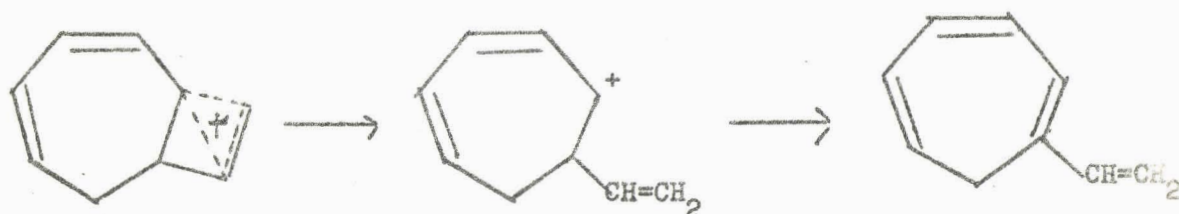


- 2H  $\tau = 3,33 - 3,65$  : multiplet correspondant aux deux  $H_c$   
 2H + 60 % H  $\tau = 3,68 - 4,1$  : multiplet correspondant à  $H_e, H_b, H_b'$   
 3H + 40 % H  $\tau = 4,48 - 5,15$  : multiplet correspondant aux deux  $H_f, H_a, H_a'$   
 2H x 60 % H  $\tau = 7,4 - 7,6$  : doublet correspondant aux deux  $H_d$   $J = 7$  cps  
 2H x 40 % H  $\tau = 7,65 - 7,95$  : triplet correspondant aux deux  $H_d'$   $J = 6,5$  cps.

Nous expliquons ce résultat en reprenant l'interprétation de Caserio, Graham, Roberts. Passant ici de l'intermédiaire  $\alpha$  à l'intermédiaire  $\beta$ , deux ions peuvent se former  $\beta_a$  et  $\beta_b$ .



L'ion  $\beta_a$  semble plus favorisé en raison de la stabilisation de la charge positive par le système diénique ; il conduit au vinyl 1 cycloheptatriène 1, 3, 5 selon :

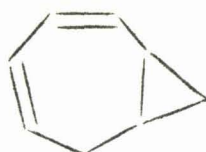


tandis que, par un même processus, l'ion  $\beta_b$  conduit au vinyl 2 cycloheptatriène 1, 3, 5. Rappelons que les proportions obtenues dans l'expérience sont 60 : 40.

Dans la littérature (22), seul le vinyl 7 cycloheptatriène 1, 3, 5 est signalé.

D'autres produits doivent être isolés dans cet essai mais une résinification notable intervient, probablement due aux vinyl tropilidènes eux-mêmes.

REDUCTION DE  EN ALCOOL.



La réduction a été faite selon la méthode de R. F. Nystrom et W. G. Brown (18). Dans un tricol muni d'un réfrigérant protégé par une garde à chlorure de calcium et d'une ampoule vinylique sont placés 100 cc d'ether anhydre et 2 g. d'hydrure double de lithium et d'aluminium . 11 g. d'ester sont additionnés goutte à goutte sous forte agitation et avec refroidissement dans la glace. Après la fin de l'addition, le mélange est laissé revenir à température ambiante puis porté à reflux pendant cinq heures. Après une nuit à température ambiante, le mélange est hydrolysé dans la glace ; l'ether et l'eau sont chassés sous pression réduite. Le résidu est mis sur filtre et rincé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est séché sur sulfate de magnésium. Après filtration et évacuation du chloroforme sous pression réduite, le produit est distillé. Le distillat est un liquide incolore assez visqueux, obtenu avec un rendement de 87 %.

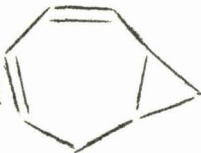
$E_{0,15}^{71^{\circ} C}$   
 $n_D^{19} = 1,5350$ .

Analyse : calculé % ; C 79,49 ; H 8,89 ; trouvé % ; C 79,60 ; H 8,23.

Spectre I.R.

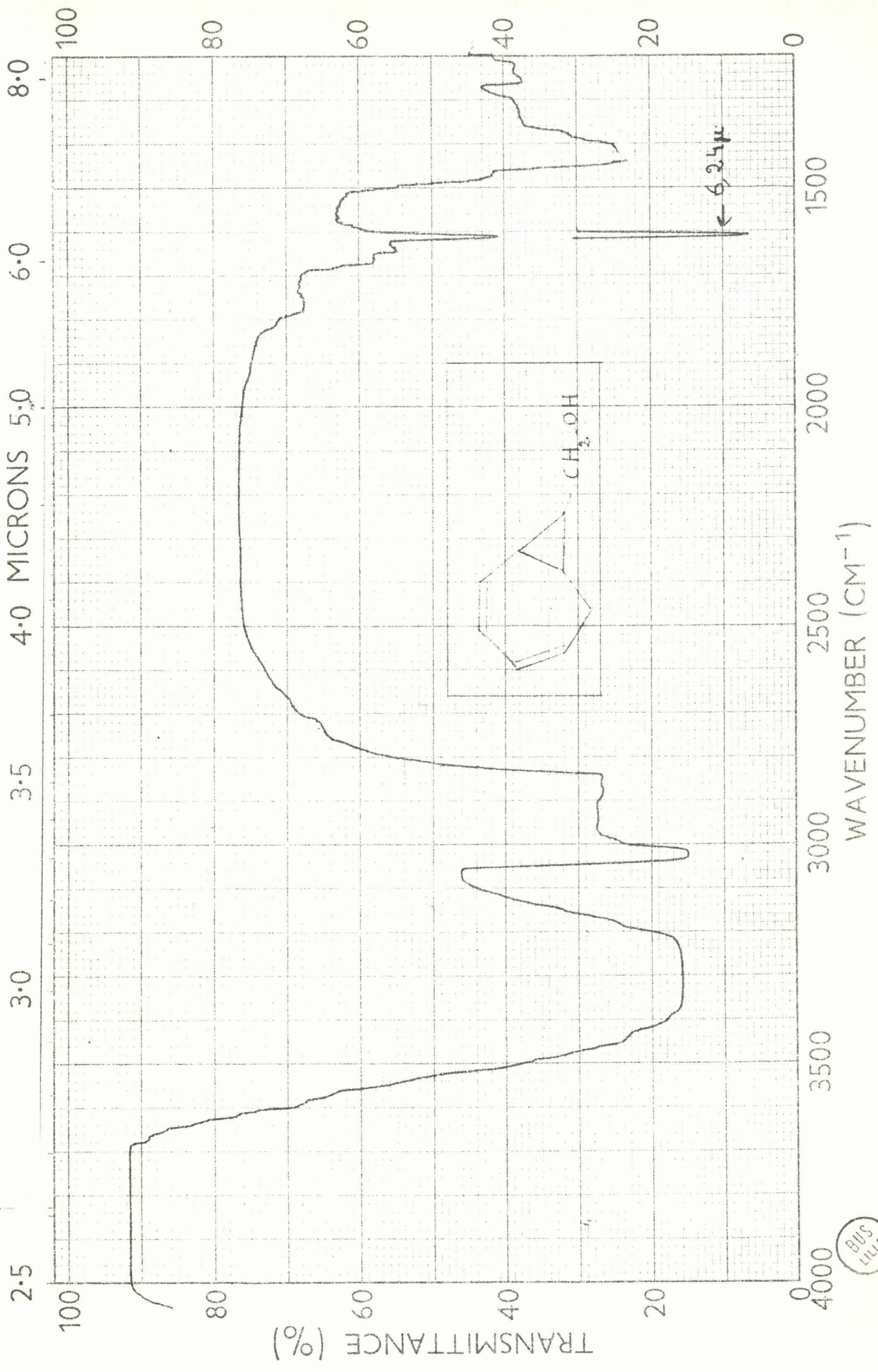
$\nu_{OH} : 3300 \text{ cm}^{-1}$

PREPARATION DE  CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>3</sub>.



Le procédé utilisé est celui de E. Müller, R. Heischkeil et M. Bauer (19). 7 g. d'alcool sont mélangés avec 100 cc d'ether purifié anhydre et refroidis à 0°C. Une petite quantité de chlorure d'aluminium est ajoutée puis une solution étherée de diazométhane est additionnée goutte à goutte sous agitation. Lorsque le dégagement d'azote se ralentit, de nouvelles fractions de chlorure d'aluminium sont additionnées. En tout, un gramme de chlorure d'aluminium est nécessaire. La solution est ensuite lavée à l'acide chlorhydrique dilué puis





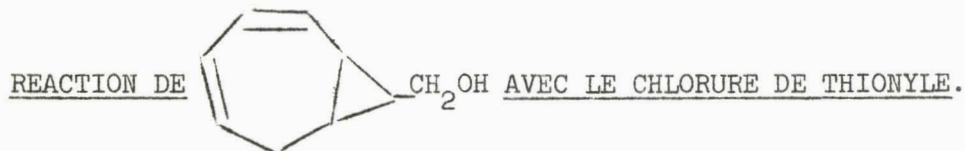
BU'S  
LITTLE

au carbonate de sodium dilué et séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration et évacuation du solvant, nous obtenons l'ether par distillation avec un rendement de 70 %.

$E_{0,15}^{37^\circ \text{C}}$

$n_D^{18} = 1,5080$

Analyse : calculé % ; C 80,07 ; H 9,41 ; trouvé % ; C 80,07 ; H 9,74.



Le procédé utilisé est celui de CH. Prévost et Collaborateurs.(23).

120 cc d'éther anhydre et 8 g. d'alcool sont agités et refroidis à  $-25^\circ \text{C}$ . 7,6 g. de chlorure de thionyle sont additionnés goutte à goutte en deux heures. La température est maintenue entre  $-20$  et  $-30^\circ \text{C}$ . Après la fin de l'addition, le bain est laissé se réchauffer lentement et le mélange est laissé encore sous agitation pendant quatre heures. Puis il est lavé au bicarbonate de sodium dilué et à l'eau. La phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration et évacuation du solvant, les produits sont récupérés par distillation sous vide. L'analyse chromatographique révèle la présence de quatre produits dont deux principaux. Le spectre R.M.N. est trop complexe pour apporter quelques lumières sur la composition du mélange.

Analyse : calculé % ; Cl 22,87 ; trouvé % ; Cl 22,16.

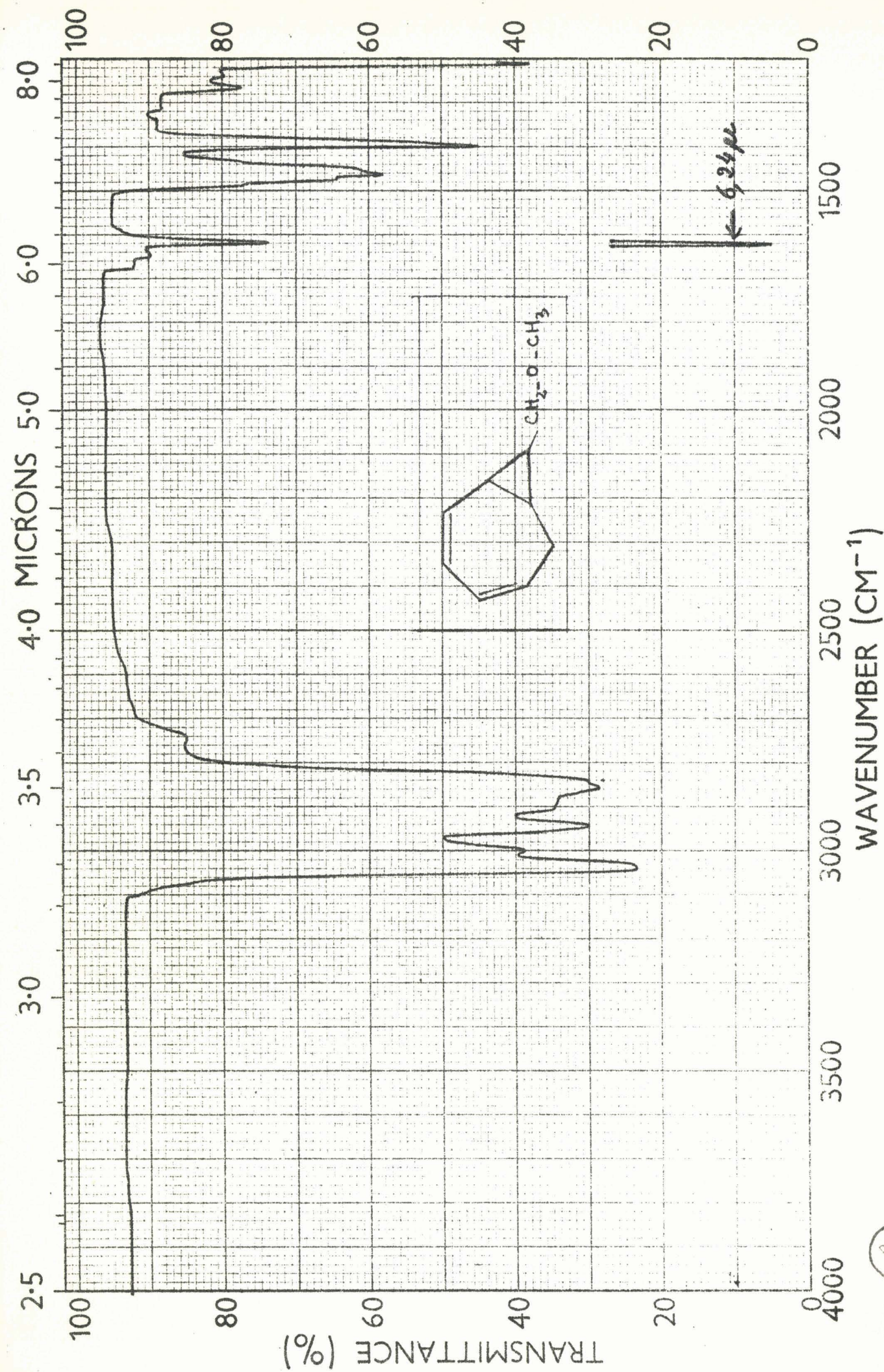
Le même procédé a été utilisé avec le tribromure de phosphore, le solvant étant alors du chloroforme.

Analyse : calculé % ; Br 40,16 ; trouvé % ; Br 39,99.

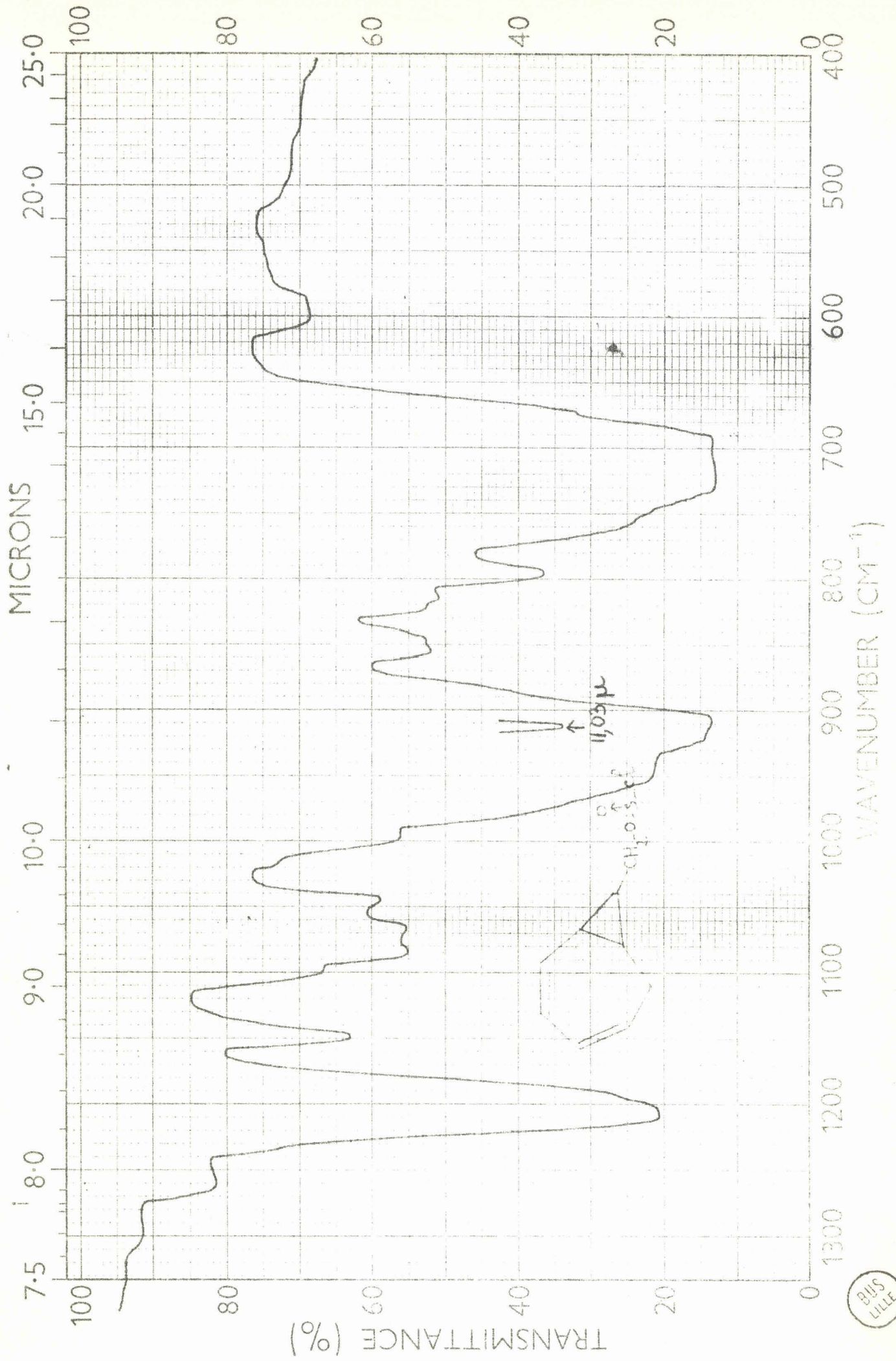
Pour isoler le chlorosulfite intermédiaire dans le cas de la réaction de l'alcool avec le chlorure de thionyle, le mélange est lavé sitôt après l'addition du chlorure de thionyle ; le chlorosulfite est conservé à  $-20^\circ \text{C}$ .

Spectre I.R.

✓  $\text{SO}_2\text{Cl}$  : 1200 - 1220  $\text{cm}^{-1}$



BUS  
FILE



PREPARATION DU VINYL TROPILIDENE.

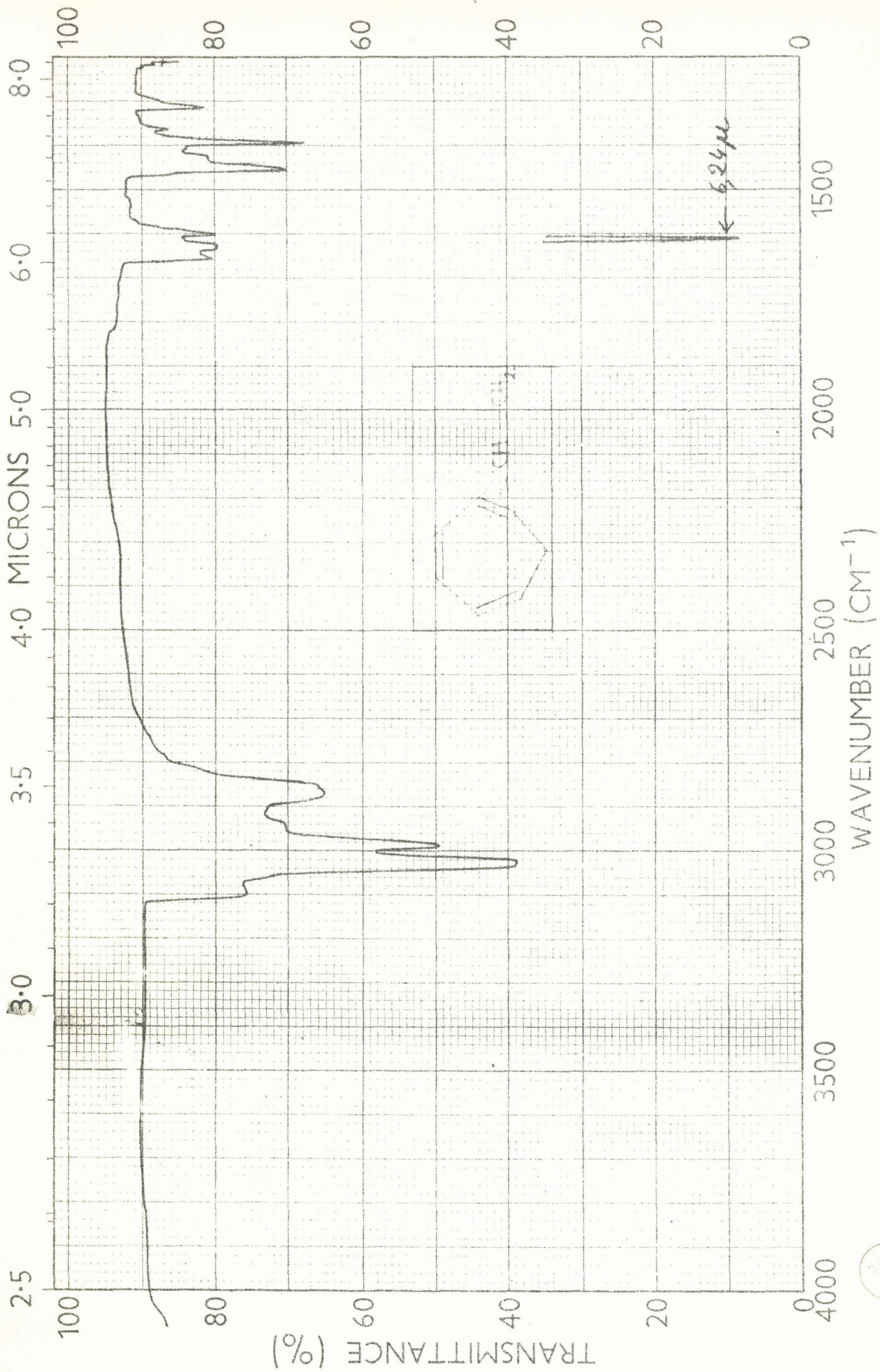
Le procédé est celui décrit par M. C. Caserio, W. H. Graham, J. D. Roberts (20)

5 g. de  sont agités avec 30 ml d'eau et 3 cc d'acide

chlorhydrique concentré et chauffés au bain de vapeur pendant une heure trente minutes. Après refroidissement, le mélange est neutralisé par du carbonate de potassium en poudre. Le mélange est extrait à l'éther. Nous obtenons plusieurs produits. Nous isolons par distillation un produit purement carboné qui est un mélange des deux vinyls 1 et 2 cycloheptatriène 1, 3, 5. Le rendement par rapport à l'alcool est de 40 % environ.

$E_{18}$  58-62°C.

Analyse : calculé % ; C 91,47 ; H 8,53 ; trouvé % ; C 90,86 ; H 8,81.



## CONCLUSION

Nous avons montré que le squelette bicyclique  $[5, 1, 0]$  octadiénique était relativement stable puisque nous avons pu préparer une série de composés sans modification de ce squelette.

Cependant, les premiers essais de substitution sur le carbone en  $\alpha$  du cycle propanique s'accompagnent de réarrangement et notamment de l'ouverture de ce cycle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. Ladenburg Ann, 217, 115 - 133, 1883.
- (2) W. Von E. Doering et L. H. Knox. J.A.C.S. 76, 3203 - 6, 1954.
- (3) W. Von E. Doering et W. Roth. Tétrahedron. 19, 715 - 37, 1963.
- (4) A. P. Terborg et A. F. Bickel. Proc. Chem. Soc. 1958, 283.
- (5) F. Korte, K. H. Büchel, F. F. Wiese. Ann. 664, 114 - 25, 1963.
- (6) W. H. Okamura, W. H. Snider. Tetrahedron Letters. N° 30, 3367 - 3370, 1968.
- (7) Paquette et Haluka. Chemical communications. 22, 1370, 1968.
- (8) Organic syntheses. Vol 3, p. 392.
- (9) Jones et Scott J.A.C.S. 89, 151, 1967.
- (10) K.B. Wiberg et W.J. Bartley J.A.C.S. 82, 6375, 1960.
- (11) Organic Reactions . Vol 3 p. 387.
- (12) Nelles. Ber. 65, 1345, 1932.  
Organic Reactions Vol 3 p. 382.
- (13) a) Edwin F. Ullman et William J. Fanshawe J.A.C.S. 83, 2379, 1961.  
b) M. S. Newman et P.F. Beal J.A.C.S. 72, 5161 - 3, 1950.  
c) P. Yates et J. Fugger. Chem. and Ind. 1957, 1511.
- (14) M. M. Bokadia, B. R. Brown, D. Cobern, A. Roberts et G.A. Somerfield  
J. Chem. Soc. 1962, 1658.  
B. R. Brown et G.A. Somerfield Proc. Chem. Soc. 1958, 7.
- (15) Arndt, Eistert and Partale. Ber. 60, 1364, 1927.
- (16) a) Arndt and Eistert. Ber. 69, 1805, 1936.  
b) Eistert. Angew. Chem. 54, 124, 1941.
- (17) Jones and Sandorfry. Chemical Applications of spectroscopy. 1956.  
Bellamy and Thomas and Williams. J. Chem. Soc. 1956, 3704.
- (18) R. F. Nystrom et W. G. Brown. J.A.C.S. 69, 1197, 1947.
- (19) E. Miller, R. Heischkeil et M. Bauer. Ann. 677, 55, 1964.
- (20) M. C. Caserio, W.H. Graham et J.D. Roberts. Tetrahedron. 10, 171, 1960.
- (21) Varian N° 158.





- (22) a) K.B. King, F.G.A. Stone J.A.C.S. 83, 3593, 1961.  
b) G.A. Gladkoiskii , S.S. Shorokhodov, S.G. Slyvina, A.S. Khachaturov.  
izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. 1963, 7, 1273, 7.
- (23) S. Czernecki, C. Georgoulis, J. Labertrande et C. Prévost. Bull. Soc.  
Chim. N° 10, 1969.

