

iso-C₄H₉, sec.-C₄H₉, have been prepared in an optically active form, and their relative rates of racemisation under standard conditions of temperature and pH determined. K_{rac} affords in each case a useful measure of the electron donating capacity of R₁ or R₂ in the two ketone series investigated.

Institut de Thérapeutique, Ecole de Médecine,
Université de Genève
Central Chemistry Department,
Université de Reading, Angleterre

235. Etudes cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques

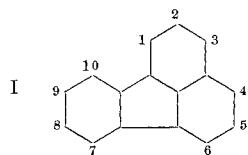
IX. Réactions de solvolysé et d'échange de dérivés du fluoranthène

par G. GEUSKENS, G. KLOPMAN, J. NASIELSKI et R. H. MARTIN

(23 VII 60)

Divers travaux expérimentaux ont permis de dégager des relations entre la réactivité des dérivés polycycliques aromatiques alternants et les grandeurs calculées par la méthode des orbitales moléculaires. En particulier, l'étude de réactions de solvolysé et d'échange de dérivés chlorométhylés ainsi que d'alcoolysé de chlorures d'acides¹⁾ a mis clairement en évidence l'importance de l'indice de valence libre pour la prévision et l'interprétation des résultats expérimentaux.

Les hydrocarbures aromatiques non alternants, par contre, n'ont fait l'objet d'aucune étude cinétique jusqu'à présent, malgré l'intérêt théorique considérable qu'ils présentent. Nous avons donc décidé d'aborder ce domaine par l'étude de certains dérivés du fluoranthène (I).



I. Résultats expérimentaux

1. *Réactions de solvolysé de dérivés chlorométhylés.* Nous avons déterminé les paramètres d'ARRHENIUS relatifs à la solvolysé des chlorométhyl-1-, -3- et -8-fluoranthènes dans les milieux suivants (% en volume): eau 20,5% - dioxane 79,5%; eau 6,1% - dioxane 39,8% - acide formique 54,1%.

Les mesures cinétiques ont été réalisées à l'aide d'une méthode conductométrique²⁾, et les constantes de vitesse k₁, exprimées en s⁻¹, calculées par la formule du premier ordre. Les concentrations ont été corrigées pour tenir compte du coefficient de dilatation thermique du solvant.

¹⁾ Pour I et VIII, voir respectivement: a) P. J. C. FIERENS, H. HANNAERT, J. VAN RYSELBERGE & R. H. MARTIN, Helv. 38, 2009 (1955); b) G. GEUSKENS, M. PLANCHON, J. NASIELSKI & R. H. MARTIN, Helv. 42, 522 (1959).

²⁾ P. J. C. FIERENS, A. HALLEUX & H. HANNAERT, Bull. Soc. chim. belges 64, 191 (1955).

Nos résultats ont été groupés dans le tableau I, mentionnant la température ($t^\circ\text{C}$), la concentration initiale en halogénure organique (a), exprimée en mole l^{-1} , et la vitesse spécifique observée (k_1) avec le nombre de mesures (n).

Tableau I. *Solvolyse de Ar-CH₂Cl dans les milieux I et II*

I: eau 20,5% - dioxanne 79,5%; II: eau 6,1% - dioxanne 39,8% - acide formique 54,1%

Milieu	Chlorométhyl-1-fluoranthène			Chlorométhyl-3-fluoranthène			Chlorométhyl-8-fluoranthène		
	$t^\circ\text{C}$	$a \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^6$ (n)	$t^\circ\text{C}$	$a \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^6$ (n)	$t^\circ\text{C}$	$a \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^6$ (n)
I	90,3	18,66	2,16 (20)	70,0	19,05	4,95 (20)	74,6	18,82	11,0 (20)
	90,3	18,66	2,20 (17)	70,0	19,05	4,97 (20)	79,2	18,73	16,7 (20)
	99,9	18,46	5,26 (16)	100,0	18,45	84,0 (20)	90,3	18,52	45,4 (20)
	110,0	16,86	12,5 (18)	100,0	18,45	84,0 (20)	99,9	18,31	103 (20)
	110,0	16,86	13,4 (18)				104,0	18,23	154 (20)
II	83,0	14,68	11,6 (20)	40,0	14,75	26,0 (20)	40,0	14,50	27,6 (20)
	90,0	14,54	21,3 (20)	51,0	14,60	72,9 (19)	51,0	14,35	92,6 (20)
	100,0	14,41	51,9 (16)	51,0	14,60	71,9 (19)	60,0	14,22	240 (20)
	110,0	14,28	123 (20)	74,5	14,29	454 (19)	74,2	14,04	974 (20)

2. *Réaction d'échange avec l'iodure de potassium.* Nous avons déterminé les paramètres d'ARRHENIUS relatifs à l'action, dans l'acétone anhydre, de l'iodure de potassium sur les chlorométhyl-1-, -3- et -8-fluoranthènes. Les constantes de vitesse k_2 , exprimées en s^{-1} mole ^{-1}l , ont été calculées par la formule du second ordre, simplifiée lorsque les concentrations initiales des deux réactifs sont égales. Les concentrations ont été corrigées pour tenir compte du coefficient de dilatation thermique du solvant (0,00143).

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II, qui comprend la température ($t^\circ\text{C}$), la concentration initiale commune (a) en iodure de potassium et en halogénure organique, exprimée en mole l^{-1} , et la vitesse spécifique observée k_2 avec le nombre de mesures (n).

Tableau II. *Réaction Ar-CH₂Cl + KI (acétone anhydre)*

Chlorométhyl-1-fluoranthène			Chlorométhyl-3-fluoranthène			Chlorométhyl-8-fluoranthène		
$t^\circ\text{C}$	$a \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$ (n)	$t^\circ\text{C}$	$a \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$ (n)	$t^\circ\text{C}$	$a \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$ (n)
25,1	13,69	7,15 (18)	12,0	13,37	1,35 (20)	48,6	6,70	10,5 (20)
30,4	13,61	12,0 (19)	20,0	13,29	3,32 (18)	52,5	6,59	29,3 (15)
37,3	13,47	23,9 (20)	46,0	12,81	42,8 (20)	60,1	6,53	52,9 (20)
41,5	13,38	36,9 (18)	46,0	12,81	43,3 (18)	70,5	6,44	117 (20)
45,2	13,32	50,3 (20)				70,5	6,44	121 (20)

3. *Réaction d'alcoolysse de chlorures d'acides.* Nous avons déterminé les paramètres d'ARRHENIUS relatifs à l'alcoolysse, dans un mélange 1:1, des chlorures de fluoranthène-1-, -3- et -8-carbonyle. Les constantes de vitesse k_1 , exprimées en s^{-1} , ont été calculées par la formule du premier ordre et les concentrations ont été corrigées pour tenir compte du coefficient de dilatation thermique du solvant (0,00133).

Nos résultats ont été rassemblés dans le tableau III. La température ($t^\circ\text{C}$) et la vitesse spécifique observée k_1 , avec le nombre de mesures (n), s'y trouvent mentionnés. Les concentrations initiales en halogénure organique étaient toujours très faibles, étant donné la solubilité limitée des produits dans le milieu réactionnel. Nous avons donc travaillé sur des solutions de titre inconnu et avons admis que la variation de conductivité était linéaire avec la concentration dans le domaine utilisé.

Tableau III. Réaction $Ar-COCl + CH_3OH$ (méthanol-acétone 1:1)

Chlorure de fluoranthène-1-carbonyle		Chlorure de fluoranthène-3-carbonyle		Chlorure de fluoranthène-8-carbonyle	
$t^\circ C$	$k_1 \cdot 10^5$ (n)	$t^\circ C$	$k_1 \cdot 10^5$ (n)	$t^\circ C$	$k_1 \cdot 10^5$ (n)
-22,0	14,7 (20)	-10,0	8,92 (20)	-12,0	5,00 (20)
-11,5	40,6 (20)	-10,0	8,60 (20)	0,0	16,3 (20)
0,0	118 (20)	0,0	23,7 (20)	7,5	31,0 (20)
7,2	196 (19)	25,0	206 (20)	21,6	103 (20)
21,5	597 (12)	25,0	211 (20)	25,9	147 (20)

4. *Paramètres d'ARRHENIUS.* Nous avons réuni dans le tableau IV les énergies d'activation (E) exprimées en kilocalories par mole, les logarithmes des facteurs de fréquence ($\log PZ$) et les écarts-types correspondants (σ) calculés par la méthode des moindres carrés³⁾, pour les réactions suivantes:

Réaction I: Solvolysse de $Ar-CH_2Cl$ (eau 20,5%) – dioxanne 79,5%).

Réaction II: Solvolysse de $Ar-CH_2Cl$ (eau 6,1% – dioxanne 39,8% – acide formique 54,1%).

Réaction III: Réaction $Ar-CH_2Cl + KI$ (acétone anhydre).

Réaction IV: Réaction $Ar-COCl + CH_3OH$ (méthanol – acétone 1:1).

Nous avons également inclus dans ce tableau les valeurs les plus probables des constantes de vitesse à 25°.

Tableau IV. Paramètres d'ARRHENIUS

Halogénure	E	$\sigma(E)$	$\log PZ$	$\sigma(\log PZ)$	k (25°C)
Solvolyse de $Ar-CH_2Cl$ (eau 20,5% – dioxanne 79,5%)					
Fluoranthène-1	24,49	0,04	9,07	0,03	$1,29 \cdot 10^{-9}$
Fluoranthène-3	23,92	0,01	9,94	0,01	$2,50 \cdot 10^{-8}$
Fluoranthène-8	23,43	0,07	9,75	0,04	$2,76 \cdot 10^{-8}$
Solvolyse de $Ar-CH_2Cl$ (eau 6,1% – dioxanne 39,8% – ac. formique 54,1%)					
Fluoranthène-1	22,98	0,05	9,17	0,03	$2,08 \cdot 10^{-8}$
Fluoranthène-3	17,91	0,04	7,93	0,03	$6,20 \cdot 10^{-6}$
Fluoranthène-8	22,62	0,07	11,22	0,01	$4,33 \cdot 10^{-6}$
Réaction $Ar-CH_2Cl + KI$ (acétone anhydre)					
Fluoranthène-1	18,40	0,03	11,34	0,02	$7,04 \cdot 10^{-3}$
Fluoranthène-3	18,35	0,01	11,21	0,01	$5,60 \cdot 10^{-3}$
Fluoranthène-8	17,32	0,02	10,09	0,02	$2,43 \cdot 10^{-3}$
Réaction $Ar-COCl + CH_3OH$ (méthanol-acétone 1:1)					
Fluoranthène-1	12,97	0,05	7,45	0,04	$8,73 \cdot 10^{-3}$
Fluoranthène-3	14,06	0,01	7,64	0,01	$2,11 \cdot 10^{-3}$
Fluoranthène-8	13,78	0,01	7,23	0,01	$1,35 \cdot 10^{-3}$

II. Discussion des résultats expérimentaux

Pour faciliter la discussion des résultats expérimentaux, nous avons rassemblé dans le tableau V l'ensemble des résultats, déjà publiés dans les articles précédents de cette série¹⁾, concernant la réactivité des dérivés aromatiques alternants dans les réactions I, II, III et IV. D'autre part, les données se rapportant aux dérivés non

³⁾ S. HUYBRECHTS, A. HALLEUX & P. KRUYS, Bull. Soc. chim. belges 64, 203 (1955).

alternants engagés dans les mêmes réactions sont rassemblées dans le tableau VI. Ces tableaux mentionnent les logarithmes des constantes de vitesse à 25°, ainsi que les indices de structure calculés par la méthode des orbitales moléculaires.

Tableau V. *Dérivés alternants*

Halogénure	Indice de val. libre	Réaction			
		I	II	III	IV
Pyrène-4	0,394	-7,64	-7,42	-2,99	-2,68
Benzène	0,398	-8,16	-7,61	-3,29	-2,83
Naphtalène-2	0,404	-	-7,09	-2,87	-2,83
Phénanthrène-2	0,404	-	-7,09	-2,92	-
Phénanthrène-3	0,407	-8,01	-6,98	-2,86	-
Phénanthrène-4	0,440	-	-5,74	-2,52	-
Phénanthrène-9	0,451	-7,90	-6,37	-2,58	-2,55
Phénanthrène-1	0,452	-	-6,47	-2,59	-
Naphtalène-1	0,452	-7,74	-6,25	-2,65	-2,65
Pyrène-1	0,452	-	-6,10	-2,61	-
Chrysène-2	0,457	-	-	-	-2,20
Pyrène-3	0,469	-5,52	-3,03	-2,04	-1,90
Anthracène-9	0,520	-4,75	-	-1,42	-

Tableau VI. *Dérivés du fluoranthène*

Halogénure	Indice de val. libre	Charge	Réaction			
			I	II	III	IV
Fluoranthène-1	0,459	+0,053	-8,89	-7,68	-2,15	-2,06
Fluoranthène-3	0,470	+0,042	-7,60	-5,21	-2,25	-2,67
Fluoranthène-8	0,409	-0,008	-7,56	-5,36	-2,61	-2,87

Si le tableau V montre que l'indice de valence libre permet raisonnablement de prévoir une séquence de réactivités, il ressort du tableau VI que de telles considérations doivent être limitées aux dérivés alternants. En effet, la réactivité des divers sommets du fluoranthène n'est plus en rapport avec les indices de valence libre calculés par la méthode des orbitales moléculaires.

Cependant, si l'on tient compte de l'influence simultanée de la charge, le sens des écarts observés peut être interprété. Les chlorométhyl-1- et -3-fluoranthènes réagissent anormalement lentement dans les solvolyses I et II de mécanisme S_N1; cet effet peut être attribué aux charges positives portées par les sommets 1 et 3. D'autre part, la réactivité du chlorométhyl-8-fluoranthène dans les réactions I et II est plus grande que prévue, ce qui est en accord avec la charge négative du sommet 8. Il faut toutefois noter que l'influence des charges ne se remarque pas dans les réactions III et IV, et qu'il semble n'exister aucune relation entre l'ampleur de l'effet accélérateur ou retardateur et l'importance de la charge. De plus, les effets observés semblent trop considérables pour être attribués à une dissymétrie électrique aussi faible que celle qui se manifeste dans le fluoranthène.

Ceci suggère que la concordance entre les résultats expérimentaux et les paramètres théoriques pourrait n'être qu'accidentelle dans les exemples envisagés. Cette idée est d'ailleurs confirmée par la confrontation des logarithmes des constantes de

vitesse avec les barrières de potentiel calculées par la méthode des orbitales moléculaires⁴⁾). Il apparaît alors clairement que la réactivité du fluoranthène n'est pas en accord avec les prévisions théoriques.

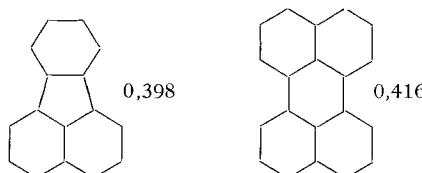
Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour justifier le comportement anormal du fluoranthène.

a) L'application de la méthode des orbitales moléculaires au cas des hydrocarbures non alternants met en évidence l'existence de charges. Dans ces conditions, le champ moléculaire n'est plus «self-consistent» et les considérations théoriques sont moins fondées que pour les dérivés alternants. Cependant, des résultats intéressants ayant déjà été obtenus dans la prévision des propriétés physico-chimiques de certains hydrocarbures non alternants, cette explication semble ne pas devoir être retenue dans le cas qui nous occupe.

b) L'application de la méthode des orbitales moléculaires à la prévision de la réactivité relative des dérivés aromatiques implique la constance de certains facteurs dont la théorie ne peut tenir compte. En ce qui concerne la solvatation, on peut admettre que cette condition se trouve raisonnablement vérifiée lors de la solvolysé des dérivés chlorométhylés des hydrocarbures aromatiques alternants. En effet, on peut calculer que dans les cations $\text{Ar}-\text{CH}_2^+$ la distribution des charges partielles ne s'étend pas appréciablement au-delà du cycle benzénique sur lequel est fixé le CH_2^+ , de sorte que la solvatation du complexe intermédiaire ne doit pas être notablement influencée par des modifications de structure du reste de la molécule. Dans les dérivés non alternants par contre, la distribution des charges dans tout le noyau aromatique est susceptible de provoquer des variations appréciables de la solvatation du complexe intermédiaire en fonction de la position du CH_2^+ .

c) Dans les hydrocarbures non alternants, la règle de «non crossing»⁵⁾ des diagrammes énergétiques décrivant le chemin réactionnel connaît de nombreuses exceptions⁶⁾. De ce fait, les paramètres théoriques décrivant l'état initial de la réaction (indices de valence libre et charges) ne permettent pas toujours une estimation valable de la réactivité relative des dérivés non alternants. D'autre part, pour ces mêmes dérivés la séquence des réactivités basée sur le calcul des barrières de potentiel dépend fortement des paramètres utilisés pour la description du complexe intermédiaire hypothétique de la réaction⁴⁾. Le choix de ces paramètres étant plus ou moins arbitraire, la concordance entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux peut être moins satisfaisante que pour les dérivés alternants.

d) Enfin, il est possible que le fluoranthène constitue un cas particulier, deux de ses liaisons se distinguant nettement des autres par leur indice de liaison très faible



⁴⁾ G. GEUSKENS, G. KLOPMAN, J. NASIELSKI & R. H. MARTIN, Helv. 43, 1934 (1960).

⁵⁾ R. D. BROWN, Quart. Rev. 6, 63 (1952).

⁶⁾ C. A. COULSON & R. DAUDEL, Dictionnaire des Grandeur théoriques des Molécules, Fasc. III (1^{re} partie).

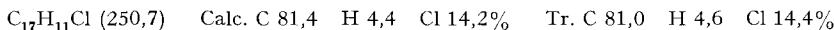
(0,398). De ce point de vue, le fluoranthène se rapproche du perylène dont deux liaisons possèdent des indices de 0,416.

Or, dans ce dernier cas la diffraction des rayons X montre que ces liaisons se rapprochent effectivement de liaisons simples du type aliphatique, puisque leur longueur est de 1,50 Å⁷⁾. La valeur des indices de liaison dans le fluoranthène suggère que le phénomène serait encore plus accentué dans ce cas. Dès lors, l'hypothèse généralement valable pour les hydrocarbures polycycliques aromatiques, qui consiste à considérer toutes les liaisons comme équivalentes, ne se justifie plus, et il est probable que l'application de la méthode des orbitales moléculaires sous sa forme élémentaire au cas du fluoranthène peut conduire à des résultats assez éloignés de la réalité. L'absence d'effet hypsochrome dans le spectre ultraviolet de certains dérivés du fluoranthène⁸⁾ constitue, en effet, un autre exemple de discordance entre la théorie et l'expérience, pouvant être attribué à la même cause.

De nouvelles données expérimentales concernant la réactivité des hydrocarbures non alternants, ainsi qu'un examen théorique plus précis du fluoranthène seraient susceptibles d'éclaircir ce problème.

III. Partie expérimentale

1) Synthèses. – a) *Chlorométhyl-1-fluoranthène*: 4,1 g de méthyl-1-fluoranthène⁹⁾ et 1,9 g de dichloro-1,3-diméthyl-5,5-hydantoin¹⁰⁾ sont chauffés à reflux dans 20 ml de tétrachlorure de carbone pendant une nuit, en présence de peroxyde de benzoyle. La solution est refroidie à 0°, filtrée et traitée au noir animal. Après évaporation du solvant, le résidu est recristallisé dans l'éther de pétrole Eb. 100–120°. On obtient 1,9 g (42%) de chlorométhyl-1-fluoranthène sous forme de petites aiguilles jaune pâle, F. 154–155°.



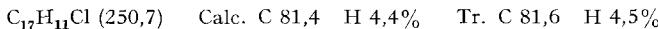
b) *Chlorure de fluoranthène-1-carbonyle*: 200 mg d'acide fluoranthène-1-carboxylique obtenu suivant¹¹⁾ et 5 ml de chlorure de thionyle sont chauffés 40 min à reflux. On évapore ensuite à sec et recristallise le résidu dans l'éther de pétrole Eb. 30–40°. On obtient 155 mg (74%) de chlorure de fluoranthène-1-carbonyle sous forme d'aiguilles jaune pâle, F. 111,5–112,5°.



c) *Chlorométhyl-3-fluoranthène*: Le tétrahydro-1,2,3,10b-fluoranthène, obtenu selon¹²⁾, est bromé¹³⁾ puis déshydrogéné¹⁴⁾. Le bromo-3-fluoranthène est alors transformé en cyano-3-fluoranthène¹⁵⁾ qui est hydrolysé en milieu acide. L'acide obtenu est estérifié¹⁶⁾, puis l'ester est réduit par l'hydrure de lithium-aluminium en hydroxyméthyl-3-fluoranthène qu'on recristallise dans l'éther de pétrole Eb. 100–120°; F. 136–136,5°. Rendement: 98%.



Dans la suspension de 3 g d'hydroxyméthyl-3-fluoranthène dans 300 ml de benzène anhydre on fait barboter pendant 12 h un courant de gaz chlorhydrique sec. La solution est alors lavée rapidement à l'eau et au carbonate de sodium à 5%, puis séchée et évaporée. Le résidu est recristallisé dans le cyclohexane. On obtient 2,4 g (63%) de chlorométhyl-3-fluoranthène, F. 152–153°.



d) *Chlorure de fluoranthène-3-carbonyle*: 5 g d'acide fluoranthène-3-carboxylique¹⁵⁾ sont chauffés 30 min à reflux dans 50 ml de chlorure de benzoyle. On laisse reposer une nuit puis on

⁷⁾ D. M. DONALDSON, J. M. ROBERTSON & J. G. WHITE, Proc. Roy. Soc. [London] A 220, 311 (1953).

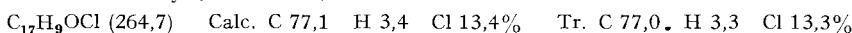
⁸⁾ G. GEUSKENS & J. NASIELSKI, Spectrochim. Acta (sous presse).

⁹⁾ N. CAMPBELL & H. WANG, J. chem. Soc. 1949, 1513.

¹⁰⁾ H. BILTZ & K. SLOTTA, J. prakt. Chem. [2] 113, 233 (1926).

¹¹⁾ E. BERGMAN & M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1917 (1949).

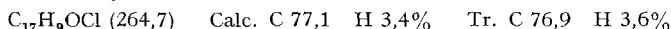
filtre et recristallise dans l'éther de pétrole Eb. 80–100°. On obtient 3,5 g (65%) de chlorure de fluoranthène-3-carbonyle, F. 156–156,5°.



e) *Chlorométhyl-8-fluoranthène*: L'acide fluoranthène-8-carboxylique obtenu par la réaction de HOUBEN¹⁷⁾ est estérifié puis réduit à l'hydure de lithium-aluminium en hydroxyméthyl-8-fluoranthène¹⁸⁾. On ajoute ensuite 18 ml de chlorure de thionyle à 1,8 g de l'alcool obtenu et on chauffe 1 h à reflux. On évapore sous vide et on recristallise le résidu dans l'éther de pétrole Eb. 30–40°. On obtient 0,9 g (46%) de chlorométhyl-8-fluoranthène, F. 102,7–103,7°.



f) *Chlorure de fluoranthène-8-carbonyle*: 1,2 g d'acide fluoranthène-8-carboxylique¹⁷⁾ et 6 ml de chlorure de benzoyle sont chauffés 30 min à reflux. Après repos d'une nuit on refroidit à 0° et on filtre. On recristallise dans l'éther de pétrole Eb. 60–80° et on obtient 0,5 g (39%) de chlorure de fluoranthène-8-carbonyle, F. 112,7–113,7°.



2) Solvants et réactifs. – La purification de l'acétone anhydre, du dioxane et de l'acide formique²⁾ ainsi que celle du méthanol^{1b)} a déjà été décrite.

Nous remercions (G. G. et G. K.) l'INSTITUT POUR L'ENCOURAGEMENT DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE DANS L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE (I. R. S. I. A.) pour son appui moral et financier.

Nos remerciements vont également au Laboratoire de Calcul Numérique de l'Université Libre de Bruxelles, qui a effectué les calculs relatifs à la méthode des moindres carrés.

SUMMARY

The following reactions have been studied kinetically:

1. Solvolysis of 1-, 3- and 8-chloromethylfluoranthene with
 - a) water 20,5%-dioxane 79,5%,
 - b) water 6,1%-dioxane 39,8%-formic acid 54,1%.
2. Exchange reaction between 1-, 3- and 8-chloromethylfluoranthene and potassium iodide in acetone.
3. Alcoholysis of 1-, 3- and 8-chlorocarbonylfluoranthene in methanol-acetone (1:1).

From the results obtained it appears that the simple LCAO-MO treatment is inadequate to describe the reactivity of fluoranthene derivatives.

Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences,
Service de Chimie Organique

¹²⁾ G. M. BADGER, W. CARRUTHERS & J. W. COOK, J. chem. Soc. 1952, 4996.

¹³⁾ J. VON BRAUN & G. MANZ, Liebigs Ann. Chem. 496, 170 (1932).

¹⁴⁾ R. TOBLER, T. HOLBRO, P. SUTTER & W. KERN, Helv. 24, 100 E (1941).

¹⁵⁾ N. CAMPBELL & N. H. KEIR, J. chem. Soc. 1955, 1233.

¹⁶⁾ J. VON BRAUN & G. MANZ, Liebigs Ann. Chem. 488, 111 (1931).

¹⁷⁾ N. CAMPBELL & W. W. EASTON, J. chem. Soc. 1949, 340.

¹⁸⁾ M. C. KLOETZEL & H. E. MERTEL, J. Amer. chem. Soc. 72, 4786 (1950).