

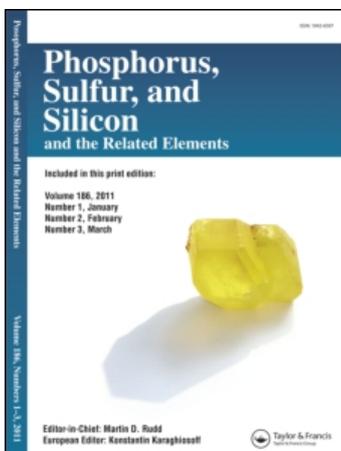
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PREPARATION D'AMINOPHENYL-, NITROPHENYL-, PYRIDYL-, ET QUINOLYLPHOSPHONATES SOUS PHOTOSTIMULATION OU ASSISTANCE METALLIQUE; ACCES AUX ACIDES AMINOPHOSPHONIQUES CORRESPONDANTS

J. J. Bulot^a; E. Elia Aboujaoude^a; N. Collignon^a; P. Savignac^b

^a Laboratoire des Composés Organophosphorés, I.N.S.C.I.R., Mont-Saint-Aignan ^b Equipe CNRS-SNPE, Thiais

To cite this Article Bulot, J. J. , Aboujaoude, E. Elia , Collignon, N. and Savignac, P.(1984) 'PREPARATION D'AMINOPHENYL-, NITROPHENYL-, PYRIDYL-, ET QUINOLYLPHOSPHONATES SOUS PHOTOSTIMULATION OU ASSISTANCE METALLIQUE; ACCES AUX ACIDES AMINOPHOSPHONIQUES CORRESPONDANTS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 21: 2, 197 – 204

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077657

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077657>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PREPARATION D'AMINOPHENYL-, NITROPHENYL-, PYRIDYL-, ET QUINOLYLPHOSPHONATES SOUS PHOTOSTIMULATION OU ASSISTANCE METALLIQUE; ACCES AUX ACIDES AMINOPHOSPHONIQUES CORRESPONDANTS

J. J. BULOT, E. ELIA ABOUJAOUDE et N. COLLIGNON

*Laboratoire des Composés Organophosphorés, I.N.S.C.I.R., BP 08, F-76130
Mont-Saint-Aignan*

P. SAVIGNAC

Equipe CNRS-SNPE, BP 28, 2-8 rue H. Dunant, F-94320 Thiais

(Received June 13, 1984)

Our aim was to study the aromatic nucleophilic substitution between the sodium anion of diethylphosphite and several halogenated substrates like: iodo-anilines, iodo-nitrobenzenes, bromo- and iodopyridines, bromoquinoline. Two coupling processes have been evaluated. The first one is the photostimulated nucleophilic substitution ($S_{RN}1$), the second the promoted arylation by transition metals. We obtain good results with the first method which is efficient and simple; by contrast the second one has given only few positive results. We describe five aromatic aminophosphonic acids.

Nous avons étudié la substitution nucléophile aromatique entre le diéthylphosphite sodé et plusieurs substrats halogénés tels que iodo-anilines, iodonitrobenzenes, bromo- et iodo-pyridines, bromo-quinoléine. Deux méthodes de couplage ont été évaluées. L'une est la substitution nucléophile sous photostimulation ($S_{RN}1$), l'autre l'assistance par les métaux de transition. La première donne de bons résultats dans la majorité des cas étudiés, elle est simple, reproductible, efficace; la seconde plus décevante a donné peu de résultats positifs. Nous décrivons cinq acides aminophosphoniques aromatiques.

INTRODUCTION

De tous les aminoalkylphosphonates ou de leurs acides actuellement isolés ou synthétisés, rares sont ceux dont le carbone de la liaison P—C appartient à un système aromatique.¹ Par analogie avec les acides aminoarylsulfoniques dont l'activité bactériostatique était reconnue,² les acides "phosphaniliques" les premiers ont monopolisé l'attention.³ L'extension à la série hétérocyclique ne s'est faite que plus récemment,⁴ toutefois les tests d'activité biologiques dans cette série n'ont pas donné les résultats escomptés.^{4a}

La démarche qui nous a amenés à étudier ce type d'aminophosphonates est essentiellement synthétique et envisage de prospecter un schéma général d'accès à ces composés reposant sur la substitution nucléophile. Il s'agit là d'une voie réputée difficile en série aromatique, les méthodes connues de Michaelis-Arbuzov ou Michaelis-Becker ne s'appliquant pas au cas d'un carbone hybridé $sp^{2,1,5}$. Cependant des processus d'activation ont été introduits tels que la catalyse par les métaux (Cu,

Ni, Pd),⁶ l'électrochimie⁷ ou la photochimie;⁸ chacun d'eux a fourni des solutions parfois très séduisantes. Nous avons choisi d'évaluer dans la série aminophosphonique les débouchés offerts par la photochimie ($S_{RN}1$) puis de les comparer à ceux introduits par les métaux de transition.

FORMATION DE LA LIAISON P—C AROMATIQUE SOUS PHOTOSTIMULATION

Résultats

La formation de la liaison P—C aromatique sous photostimulation a été étudiée avec plusieurs phosphanions de basicités différentes: Φ_2P^{\ominus} , $\Phi_2P(O)^{\ominus}$, $\Phi(n-BuO)P(O)^{\ominus}$, $(Me_2N)_2P(O)^{\ominus}$, $(EtO)_2P(O)^{\ominus}$, $(EtO)_2P(S)^{\ominus}$.^{8b} Cette réaction qui représente la version aromatique du Michaelis-Becker ne répond certes pas aux mêmes critères mécanistiques, mais conduit globalement au même résultat à condition d'irradier le mélange réactionnel sous ultra-violet.

Nous avons retenu pour notre étude l'anion sodé du phosphite de diéthyle qui est très accessible et qui de surcroît fournit des phosphonates hydrolysables. Les conditions expérimentales ont été définies sur un exemple type⁹ qui est la substitution photostimulée de l'iodobenzène par l'anion sodé du phosphite diéthylique.

Nous préformons d'abord l'anion dans le THF, puis après addition d'un excès d'acétonitrile (THF/MeCN = 1 vol./4 vol.), nous ajoutons l'iodobenzène de façon que le rapport molaire substrat/nucléophile soit 1/4. Nous irradiions ensuite pendant 2 h 30 à température ambiante.

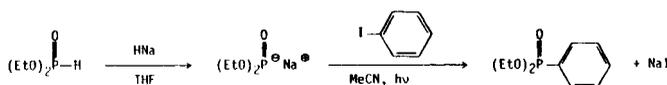


SCHÉMA 1

Après traitement, nous isolons le phénylphosphonate de diéthyle avec un rendement brut de 96%, identique à celui obtenu par Bunnett et coll.¹⁰ avec le diéthylphosphite de potassium dans l'ammoniac liquide. Ces conditions établies, nous les avons conservées pour tous nos essais ultérieurs.

a Série de l'aniline

Dans cette série seule l'ortho-iodoaniline a été utilisée par Issleib et Vollmer¹¹ dans l'ammoniac liquide. Nous reproduisons cette réaction sans difficulté dans nos conditions et obtenons l'amino-2 phénylphosphonate de diéthyle avec un très bon rendement (87%). L'extension aux deux isomères méta et para s'est révélée satisfaisante: nous isolons l'amino-3 et l'amino-4 phénylphosphonates diéthyliques tous deux avec la même facilité et le même rendement que dans le cas de l'isomère "ortho".

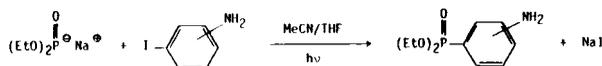


SCHÉMA 2

Nous avons essayé d'étendre cette réaction aux anilines substituées à l'azote. Trois dérivés de la para-iodoaniline ont été testés: la *N,N*-diéthyl *p*-iodoaniline et les deux autres résultant d'un blocage de l'azote par phosphorylation.

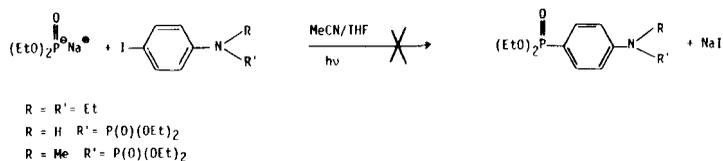


SCHÉMA 3

Dans aucun de ces trois cas il n'a été possible d'obtenir le produit de condensation souhaité, l'irradiation prolongée induisant la dégradation des substrats. Pour compléter cette étude, nous y avons inclus les dérivés iodés du nitrobenzène qui constituent des précurseurs formels d'aminophénylphosphonates; nous n'avons décelé (CPG) aucune substitution quel que soit l'isomère engagé (ortho- ou para-iodonitrobenzène).

b Série de la pyridine

Quelques synthèses de pyridylphosphonates ont déjà été décrites^{12,4} elles sont souvent assorties de rendements médiocres mais surtout elles sont très spécifiques.

Avec les iodo-2 et iodo-3 pyridines, nous observons une bonne réactivité vis-à-vis du diéthylphosphite sodé. Ces résultats, nous l'avons vérifié, sont indépendants du milieu réactionnel (NH_3 liquide ou mélange MeCN/THF). L'iodo-2 pyridine exige une irradiation artificielle alors qu'avec l'iodo-3 pyridine une exposition prolongée (7 h) à la lumière solaire est suffisante même dans le THF. Les rendements bruts sont quantitatifs, les rendements après distillation sont de 70% dans les deux cas.

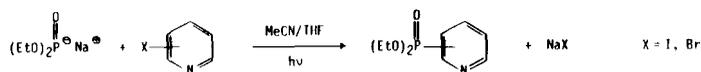


SCHÉMA 4

Les bromo-2 et bromo-3 pyridines réagissent bien dans nos conditions expérimentales et conduisent respectivement aux pyridyl-2 (78% dist.) et pyridyl-3 (40% dist.) phosphonates de diéthyle. Par contre nous n'avons pu substituer la chloro-2 pyridine.

c Série de la quinoléine

Plusieurs dérivés phosphoniques de la quinoléine ont été décrits (voir 13); l'isomère-3 n'ayant pas été mentionné à notre connaissance, nous avons soumis la bromo-3 quinoléine à nos conditions expérimentales.

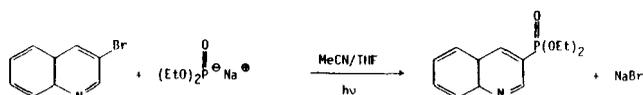


SCHÉMA 5

Le résultat est positif et le rendement très bon.

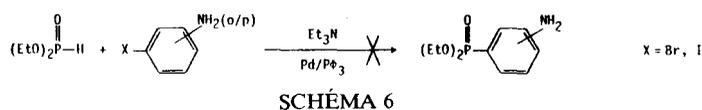
FORMATION DE LA LIAISON P—C AROMATIQUE ASSISTÉE PAR LES MÉTAUX

Résultats

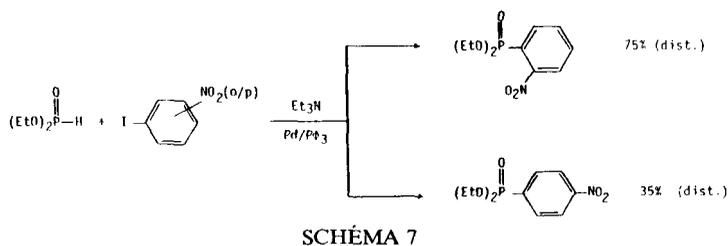
Avant même la découverte de la réaction $S_{RN}1$ aromatique plusieurs tentatives de formation de la liaison P—C aromatique ont été réalisées en activant le cycle aromatique ou le nucléofuge par un dérivé métallique (Sels de Cu, Ni).^{6a,b,c,d} Cette activation peut être stoechiométrique ou catalytique. Récemment Hirao et coll.^{6e,f} et Osuka et coll.^{6h} ont réalisé des ouvertures intéressantes: le premier en catalysant le Michaelis-Becker aromatique par un complexe de palladium (Pd/P Φ_3), le second en assistant stoechiométriquement la substitution nucléophile par l'iodure cuivreux dans le HMPT. Compte tenu de ces nouvelles possibilités, nous avons entrepris quelques essais comparatifs avec nos substrats aminés.

a Série de l'aniline

Hirao et coll. rapportent qu'ils n'obtiennent pas de réaction entre le phosphite diéthylique et la para-bromoaniline en présence du complexe Pd/P Φ_3 .^{6f} Avec l'ortho-iodoaniline, nous avons constaté que l'essai était également négatif. La *N,N*-diéthyl-para-iodoaniline donne un résultat à peine plus concluant et la substitution n'est que très partielle ($\approx 20\%$).



Les seuls résultats intéressants sont obtenus avec les para-iodo et ortho-iodo-nitrobenzènes qui, totalement inertes sous photostimulation conduisent respectivement après 8 h et 12 h de réaction au para-nitro-phényl- et à l'ortho-nitrophénylphosphonates diéthyliques.



Les conditions proposées par Osuka et coll.^{6h} en présence de quantités stoechiométriques d'oxyde cuivreux se sont révélées tout aussi inadaptées vis-à-vis des dérivés halogénés de l'aniline qui ne réagissent pas malgré des temps de réaction prolongés.

b Série de la pyridine

En couplant la bromo-3 pyridine avec le phosphite diéthylique, Hirao et coll. isolent 77% de pyridyl-3 phosphonate diéthylique après 3 h de réaction.^{6f} Dans les mêmes conditions, nous avons testé l'iodo-2 et la bromo-2 pyridines. Les deux réactions sont très lentes. Par comparaison avec des échantillons purs précédemment obtenus, nous évaluons (CPG, RMN) le rendement chimique de la première réaction à 32% après 60 h et celui de la seconde à 27% après 18 h. Les conditions d'Osuka et coll.^{6h} ne sont guère plus encourageantes: l'iodo-2 pyridine en présence d'oxyde cuivreux et de phosphite diéthylique conduit, après 96 h de reflux à un rendement maximum de 20% en pyridyl-2 phosphonate de diéthyle.

c Série de la quinoleine

La bromo-3 quinoleine est le seul substrat qui ait donné entièrement satisfaction. En utilisant la catalyse par le complexe Pd/PΦ₃, nous observons dès le mélange un effet thermique très important. Après seulement 1 h d'agitation à température ambiante, le brut est isolé avec 96% de rendement.

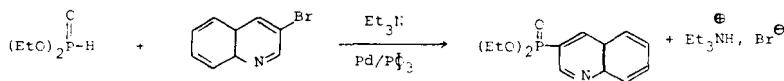


SCHÉMA 8

TABLEAU I

Structure	Rdt % hydrolyse	Pureté % alcalimétrie	δ ³¹ P ppm (D ₂ O)
	99	99.2	+ 12.21*
	99	99	+ 3.56
	85	99	+ 3.1
	85	100	- 2.30
	72.5	99	+ 4.31

*Solvant: NaOD.

Accès aux acides aminophosphoniques

Nous réalisons l'hydrolyse des phosphonates diéthyliques dans HCl aqueux (8 M) porté au reflux pendant 10 à 12 h. Après refroidissement et évaporation de l'acide sous vide, les acides aminophosphoniques précipitent spontanément dans l'éthanol après addition d'un cosolvant (acétone) ou d'un capteur d'HCl (oxyde de propylène). Les acides isolés ont été contrôlés par dosage alcalimétrique, RMN ^1H et ^{31}P et analyse élémentaire. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

CONCLUSION

Nous avons débuté cette étude avec l'idée d'appliquer la substitution nucléophile aromatique sous photostimulation à la préparation d'aminophosphonates dérivés d'anilines ou de pyridines. Cet objectif est globalement atteint. Certes, la réaction $S_{\text{RN}}1$ nécessite un excès d'agent nucléophile ainsi que la mise en oeuvre d'un appareillage adapté, mais l'examen des résultats plaide nettement en sa faveur. Elle est univoque, simple, reproductible et efficace. Elle présente cependant des restrictions comme dans le cas des dérivés de l'aniline substitués à l'azote ou encore dans le cas des dérivés nitrés qui peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs de radicaux. Le caractère très tranché des résultats auxquels elle conduit est tout à son crédit: il évite la formation de mélanges et des purifications parfois délicates. La comparaison de la $S_{\text{RN}}1$ avec le procédé d'assistance par les métaux ne s'est imposée qu'a posteriori, à la lecture des résultats récents; elle reste en faveur de la $S_{\text{RN}}1$ et l'aspect complémentaire de la substitution assistée ou catalysée demeure malgré tout très limité (cas des nitrobenzènes).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatographies en phase gazeuse (CPG) sont réalisées sur un chromatographe GIRDEL 300. Les spectres RMN ^1H sont enregistrés sur un spectromètre VARIAN T 60. Les échantillons sont en solution dans CCl_4 , CDCl_3 , DMSO ou D_2O avec la référence interne TMS ou HMDS. Les spectres RMN ^{31}P sont tracés sur spectromètre BRUKER WP 80 par rapport à la référence H_3PO_4 . Les déplacements chimiques δ sont en ppm par rapport aux références et les constantes de couplage (J) en Hz. Les abréviations suivantes sont utilisées: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quintuplet, m = multiplet. Les analyses élémentaires sont effectuées sur l'analyseur CARLO ERBA 1106. Les points de fusion, non corrigés, sont pris sur banc KOFLER. Le réacteur photochimique est le réacteur HANOVIA (PRO-LABO) équipé d'une lampe moyenne pression de 100 W.

Préparation des substrats. L'*O,O*-diéthyl-*N*(*p*-iodophényl)phosphoramidate est préparé en mélangeant mole à mole le chlorure de l'acide *O,O*-diéthylphosphorique et la *p*-iodoaniline à -10°C dans l'éther en présence de triéthylamine et en agitant 2 h à 20°C puis 1 h au reflux de l'éther. Après traitement le produit cristallise dans le mélange acétate d'éthyle/hexane = 1 vol/4 vol. $F = 72^\circ\text{C}$. Rdt = 88%. RMN ^1H (CCl_4): 1.3 t (7), 6 H: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O}$; 4.1 qi (7), 4 H: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O}$; 6.6 à 7.2 m, 5 H, arom. et NH.

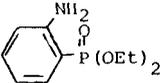
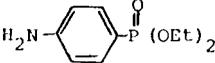
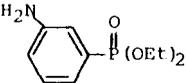
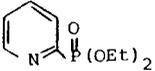
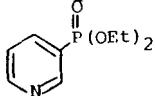
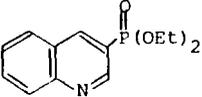
Analyse: Calc. %: C, 33.80; H, 4.22; N, 3.94; Tr.: C, 33.8; H, 4.3; N, 3.9.

L'*O,O*-diéthyl-*N*-méthyl-*N*(*p*-iodophényl)phosphoramidate est préparé par métallation (HNa/THF/ 20°C)-alkylation ($\text{Me}_2\text{SO}_4/\text{THF}/20^\circ\text{C}$) du phosphoramidate précédent. Après hydrolyse, extraction (éther), séchage et évaporation du solvant, le brut est une huile (Rdt: 83%). RMN ^1H (CCl_4): 1.3 t (7), 6 H: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O}$; 3.1 d (9), 3 H: $\text{CH}_3\text{—N}$; 4.0 qi (7), 4 H: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O}$; 7 à 7.5 m, 4 H: arom.

Analyse: Calc. %: C, 35.77; H, 4.60; N, 3.79; Tr.: C, 35.5; H, 4.7; N, 3.7.

L'iodo-2 pyridine est préparée à partir de la bromo-2 pyridine par échange Br/Li à -30°C dans l'éther en présence de *n*-BuLi (solution 1.6 M dans l'hexane), suivi d'addition d'iode bisublimé en solution dans l'éther et retour à 20°C en 30 mn. Après hydrolyse à l'eau, extraction à l'éther, lavage avec une solution de sulfite de sodium, séchage et évaporation, le brut est distillé: $E_{17\text{ mmHg}} = 105^\circ\text{C}$ [litt(14) = $93\text{—}95^\circ\text{C}/13\text{ mm}$]. Le rendement distillé est de 85%. RMN ^1H (CCl_4): 7.3 m, 2 H (H_3 et H_5);

TABLEAU II

Phosphonate	E°C/mmHg litt ()	Rdt%	$\delta^{31}\text{P}$ ppm (CDCl_3)	Analyse élémentaire Trouvé % (Calculé %)		
				C	H	N
	*	87	+18.6	52.7 (52.40)	7.0 (6.98)	6.3 (6.11)
	*	90	+18.1	52.3 (52.40)	7.0 (6.98)	6.0 (6.11)
	*	90	+18.9	52.2 (52.40)	6.8 (6.98)	6.1 (6.11)
	110/0.3 105-112/0.1 (4b)	78	+8.0	50.2 (50.23)	6.5 (6.51)	6.5 (6.51)
	110/0.2 95-98/0.04 (4c)	70	+12.7	50.3 (50.23)	6.9 (6.51)	6.7 (6.51)
	*	76	+13.8	59.0 (58.86)	6.0 (6.03)	5.3 (5.28)

*Purification par chromatographie liquide sur silice.

7.7 m, 1 H (H_4); 8.3 m, 1 H (H_2).

Analyse: Calc. %: C, 29.26; H, 1.95; N, 6.83; Tr.: C, 29.5; H, 2.0; N, 6.9.

L'iodo-3 pyridine est préparée d'après (15) à partir d' amino-3 pyridine par diazotation et action de l'iode de potassium. Le rendement est de 50% en produit recristallisé dans le mélange éthanol/eau = 1 vol/1 vol. F = 50°C [litt(15) = 50°C]. RMN ^1H (CCl_4): 7.0 dd (8 et 4), 1 H (H_5); 7.9 dt (8 et 2), 1 H (H_4); 8.4 dd (4 et 2), 1 H (H_6); 8.7 d (2), 1 H (H_2).

Analyse: Calc. %: C, 29.26; H, 1.95; N, 6.83; Tr.: C, 30.0; H, 2.0; N, 6.8.

Réaction $S_{RN}1$: Mode opératoire général. Dans le réacteur HANOVIA, sont introduits sous argon 60 ml de THF anhydre, 0.12 mole de NaH, puis goutte à 25°C 0.12 mole de phosphite diéthylique: le phosphanion est formé en 30 mn. On ajoute ensuite 200 ml d'acétonitrile sec puis 0.03 mole de substrat. On irradie en agitant pendant 2 h 30, en contrôlant l'avancement de la réaction en CPG. Puis on hydrolyse par 60 ml d'eau, évapore l'azéotrope MeCN/ H_2O sous 15 mmHg et extrait la phase aqueuse restante par l'éther (3×50 ml) puis CH_2Cl_2 (30 ml). La phase organique séchée est évaporée. Le phosphonate est purifié par chromatographie liquide (CH_2Cl_2) sur silice ou par distillation.

Substitution assistée par le palladium. Le complexe $\text{Pd}(\text{P}\text{O}_3)_4$ est préparé d'après (16) avec un rendement de 94%, puis utilisé suivant le mode opératoire décrit (6-f). Avec la bromo-3 quinoline, dès 60°C, la réaction devient exothermique; la température du mélange atteint 135°C, elle est complète au bout de 1 h sans chauffage extérieur (Rdt brut: 96%).

BIBLIOGRAPHIE

- (a) G. M. Kosolapoff, *Org. React.*, **6**, 273 (1951); (b) L. D. Freedman et G. O. Doak, *Chem. Rev.*, **57**, 479 (1957); (c) G. M. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 7, Wiley Interscience (1976).

2. P. H. Bell et R. O. Roblin Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2905 (1942).
3. (a) H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2137 (1941); (b) G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2112 (1947); (c) G. O. Doak et L. D. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 753 (1952) et **75**, 683 (1953); (d) L. D. Freedman et G. O. Doak, *J. Org. Chem.*, **29**, 2450 (1964).
4. (a) D. Redmore, *Chem. Rev.*, **71**, 315 (1971); (b) D. Redmore, *J. Org. Chem.*, **35**, 4114 (1970) et **41**, 2148 (1976); (c) D. J. Collins, J. W. Hetherington et J. M. Swan, *Aust. J. Chem.*, **27**, 1355 (1974); (d) W. Boenigk et G. Hagele, *Chem. Ber.*, **116**, 2418 (1983).
5. A. K. Bhattacharya et G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81**, 415 (1981).
6. (a) P. Tavs et F. Korte, *Tetrahedron*, **23**, 4677 (1967); (b) P. Tavs, *Chem. Ber.*, **103**, 2428 (1970); (c) N. Hall et R. Price, J. C. S. Perkin I, 2634 et 2873 (1979); (d) T. M. Balthazor et R. C. Grabiak, *J. Org. Chem.*, **45**, 5425 (1980); (e) T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro et T. Agawa, *Synthesis*, (1981) p. 56; (f) T. Hirao, T. Masunaga, N. Yamata, Y. Ohshiro et T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 909 (1982); (g) Daihachi Chem. Ind., Brev. JP 82-48994 (1982) *Chem. Abst.*, **97**, 145012t (1982); (h) A. Osuka, N. Ohmasa, Y. Yoshida et H. Suzuki, *Synthesis*, 69 (1983).
7. (a) J. Pinson et J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1506 (1978); (b) K. Boujlel, J. Simonet, G. Roussi et R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters*, **23**, 173 (1982).
8. (a) J. Cornelisse et E. Havinga, *Chem. Rev.*, **75**, 353 (1975); (b) J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 413 (1978); (c) R. A. Rossi, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 164 (1982).
9. J. F. Bunnett et R. H. Weiss, *Org. Syn.*, **54**, 134 (1974).
10. J. F. Bunnett et X. Creary, *J. Org. Chem.*, **39**, 3612 (1974).
11. K. Issleib et R. Vollmer, *Z. Chem.*, **18**, 451 (1978).
12. (a) A. Roe et Gf. F. Hawkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2443 (1947); (b) G. O. Doak et L. D. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5659 (1951); (c) R. D. Bennett, A. Burger et W. A. Volk, *J. Org. Chem.*, **23**, 940 (1958); (d) J. I. G. Cadogan, D. J. Sears et D. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, (C) 1314 (1969).
13. (a) G. M. Kosolapoff, *J. Org. Chem.*, **21**, 1046 (1956); (b) A. Burger, J. B. Clements, N. D. Dawson et R. B. Henderson, *J. Org. Chem.*, **20**, 1383 (1955); (c) A. K. Sheinkman, G. V. Samoilenko et S. N. Baranov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **196**, 1377 (1971); (d) D. Redmore, Brev. U.S. 3, 673, 196 (1972) *Chem. Abst.*, **77**, 88653 p. (1972) et Brev. U.S. 3,888,627 (1975), *Chem. Abst.*, **83**, 97570k (1975); (e) E. V. Nikitin, A. S. Romakhin, O. V. Parakin, Y. A. Ignat'ev, G. V. Romanov, Y. M. Kargin et A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **258**, 678 (1981).
14. W. Baker, R. F. Curtis et M. G. Edwards, *J. Chem. Soc.*, 83 (1951).
15. C. Rath, *Liebigs Ann. Chem.*, **486**, 95 (1931).
16. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **13**, 121 (1972).