

ADDITION PHOTOCIMIQUE (2+2) DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES α -INSATURES AUX DERIVES CARBONYLES α,β -INSATURES: ADDITION D'ALCYNILSILANES A LA CYCLOPENTENONE

J. SOULIE†

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. No. 390 associé au C.N.R.S., Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris, France

et

M. J. POUET

Laboratoire de Spectrographie RMN, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris, France

(Received in France 2 August 1976; Received in the UK for publication 28 March 1977)

Abstract—Alkynylsilanes add photochemically to cyclopentenone to give bicyclo[3.2.0]heptenones. The photochemical rearrangement of adducts was studied. A method to eliminate the trimethylsilyl substituent is proposed. The structure of adducts is proved by spectroscopy, mainly ^{13}C NMR.

Résumé—L'addition photochimique des alcynylsilanes à la cyclopenténone se fait avec formation de bicyclo[3.2.0]hepténones. Le réarrangement photochimique des adduits a été étudié. Une méthode est décrite pour éliminer le reste triméthylsilyle. La structure des adduits a été établie par spectroscopie en particulier par RMN de ^{13}C .

L'addition photochimique des cétones α,β -insaturées aux composés éthyléniques a été très étudiée,^{1,2} mais celle concernant les composés acétyléniques est peu développée: seul le cas des carbures acétyléniques a été envisagé.³

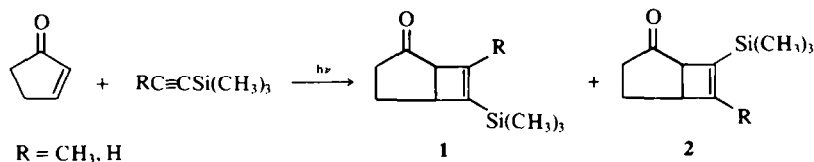
L'étude de l'addition photochimique de composés organométalliques α -acétyléniques semblait intéressante. En effet, plusieurs questions pouvaient se poser. Quelle est l'influence d'un hétéroatome? A-t-on aussi une réaction d'addition (2+2)? Si oui, est-ce que la vitesse est modifiée? Quel en est le sens? Peut-on obtenir un seul isomère suivant la nature de l'hétéroatome? de plus, si l'addition se fait facilement et en choisissant un hétéroatome permettant l'ouverture du cycle cyclobutanique, on peut obtenir des composés carbonylés β -alkylés ou même α,β -alkylés.

Le présent travail permet de donner une réponse à plusieurs des questions posées ci-dessus.

Différents composés organométalliques pouvaient convenir à cette étude. Nous avons d'abord étudié les alcynylsilanes; ces dérivés sont facilement accessibles, ne réagissent pas ioniquement avec les dérivés carbonylés et enfin plusieurs méthodes d'élimination du reste silyle sont connues.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'addition photochimique d'alcynylsilanes à la cyclopenténone se fait avec formation de cyclobutènes:



Les réactions ont été suivies par chromatographie en phase vapeur jusqu'à disparition de la cyclopenténone. Les meilleurs résultats sont obtenus en prenant le dérivé silylé comme solvant (Tableau 1); en effet, dans le benzène l'hexane ou le cyclohexane, il y a formation de produits secondaires.

Les quantités relatives de cyclopenténone et d'alcynylsilanes sont importantes comme le montre le Tableau 1.

La durée de la réaction est de neuf heures dans le cas où $\text{R}=\text{CH}_3$ et vingt-trois heures pour $\text{R}=\text{H}$. Le principal sous-produit de la réaction est le dimère de la cyclopenténone qui a été caractérisé par spectroscopie,¹⁰ particulièrement dans le cas où la concentration en cyclopenténone est importante.

Les proportions relatives des différents isomères sont 35:65 (1:2) pour $\text{R}=\text{H}$ et 20:80 (1:2) pour $\text{R}=\text{CH}_3$; elles

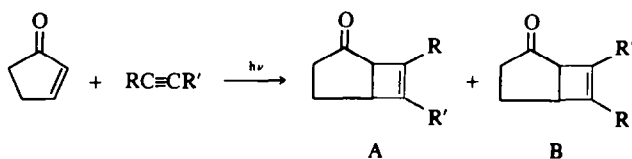
Tableau 1.

R	[cyclopenténone] $\times 10^{-2}$ M	$[\text{RC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]$ $\times 10^{-2}$ M	(1+2) %
H	2	55	62
H	2	40	60
CH_3	2	51	79
CH_3	2	45	80
CH_3	2	37	52
CH_3	2	32	36

†À qui toute correspondance doit être adressée: nouvelle adresse: E.N.S. Laboratoire de Chimie, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

diffèrent peu de celles obtenues dans le cas des hydrocarbures alcynylés.^{3a}

Dans le cas des composés acétyléniques, il semble que



l'isomère le plus abondant soit toujours celui de type B. Dans le cas des composés éthyléniques, c'est au contraire celui du type A qui domine, sans que nous sachions expliquer cette inversion.

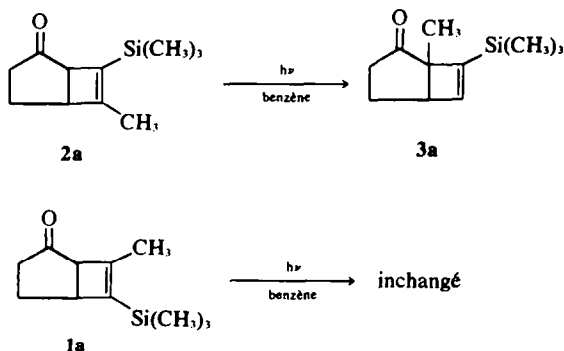
Ces résultats suggèrent plusieurs remarques: l'hétéroatome n'a pas ou peu d'influence sur les proportions d'isomères A ou B; par contre il ralentit considérablement la réaction.

Les proportions relatives de A et B ne varient pas avec l'encombrement des substituants; la stéréosélectivité est meilleure avec $R=CH_3$ (Tableau 2).

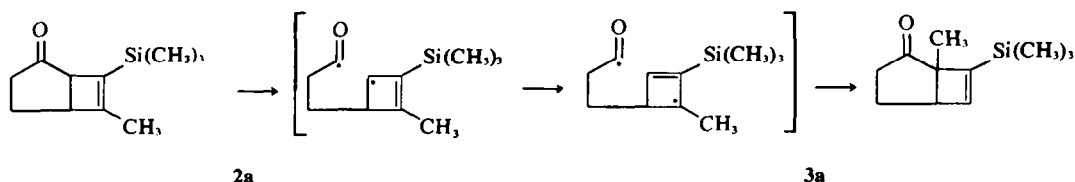
Tableau 2.

R	R'	%A	%B
H	$Si(CH_3)_3$	35	65
CH_3	$Si(CH_3)_3$	18	82
H	$n-C_4H_9$	20	80

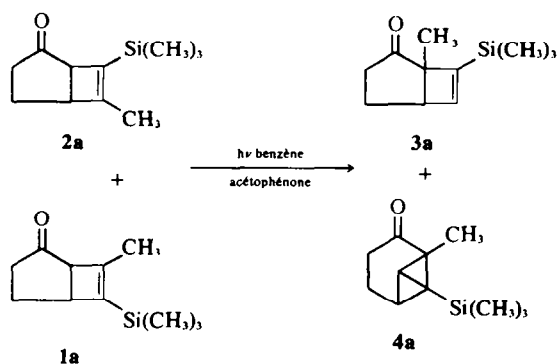
Identification des différents composés par irradiation.
Les produits primaires de la réaction ont été irradiés afin de préciser leur structure:



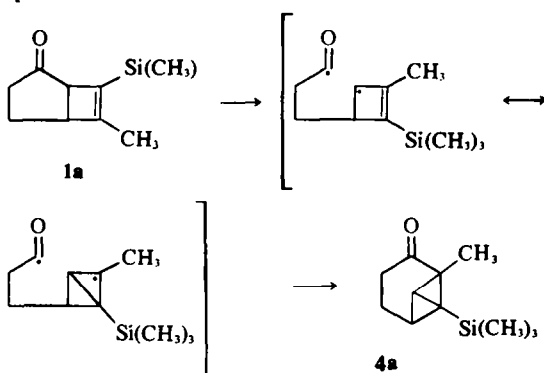
Quand on irradie le mélange $1a + 2a$ dans le benzène, seul un produit évolue. Le composé $3a$ se forme aux dépens de $2a$ après trois heures; la transformation est pratiquement totale. Ce réarrangement photochimique des cyclénones β,γ -insaturées a été décrit pour la première fois par Eaton^{3b} et a été depuis lors signalé plusieurs fois.¹²



Ce réarrangement-1,3 se fait généralement par l'intermédiaire de l'état singulet de la cétone. Il était intéressant de faire cette réaction en présence de sensibilisateur (acétophénone) afin de confirmer ce mécanisme.



En plus du composé $3a$ on trouve un autre produit $4a$ qui se forme aux dépens de $1a$. Les études spectroscopiques ont permis de lui attribuer une structure tricyclique. En effet, en résonance magnétique nucléaire il n'y a plus de proton éthylénique; en infra-rouge la bande carbonyle se trouve à 1700 cm^{-1} et il n'y a plus de double liaison. Ce réarrangement-1,2 fait intervenir un état triplet comme l'ont montré de nombreux auteurs, en particulier dans le cas du réarrangement sensibilisé de la triméthyl-1,4,4-bicyclo[3.2.0]hepténone-2 décrit par Ipakshi.^{11a,11b}

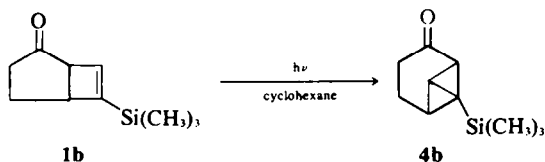


Le passage de $2a$ à $3a$ lors de cette réaction n'est pas vraiment surprenant. En effet, Schuster *et al.*¹³ ont montré que le réarrangement de la triméthyl-1,4,4 bicyclo[3.2.0]hepténone-2 pouvait se faire par l'intermédiaire d'un état triplet.

Tout récemment Dalton *et al.*¹⁵ ont démontré que le réarrangement-1,3 des cétones alkylés α,β -insaturées se faisait par l'intermédiaire du triplet T_2 .

Les composés $2b$ et $1b$ ont pu être séparés par

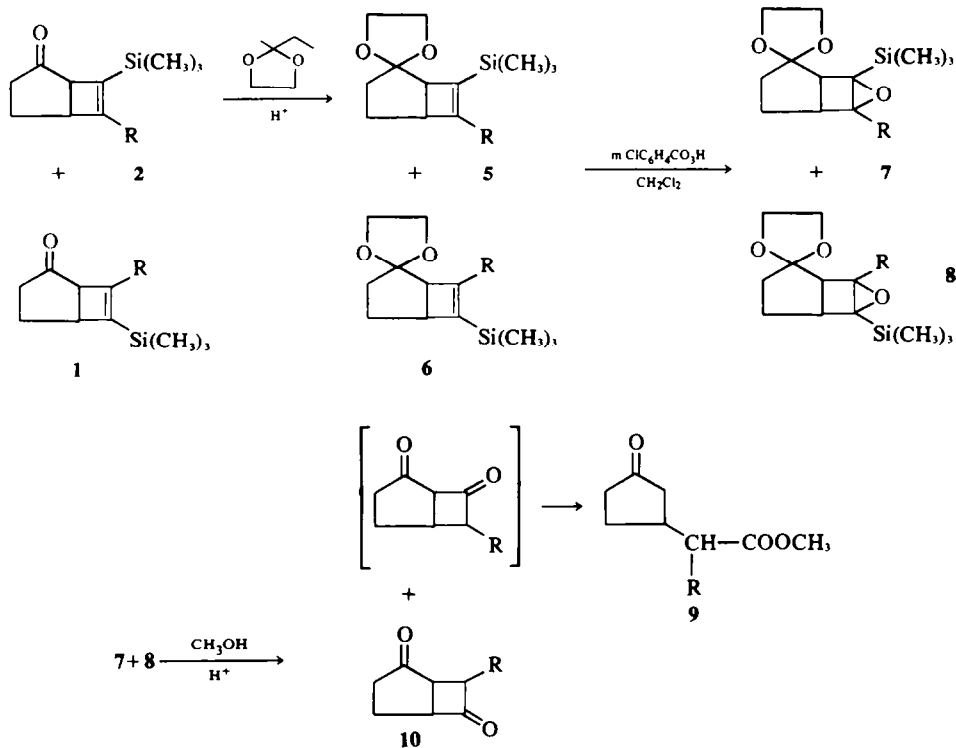
chromatographie en phase vapeur préparative et irradiés chacun séparément. Le composé **2b**, irradié en solution dans le cyclohexane, donne le réarrangement-1,3 mais dans ce cas il n'est pas décelable; par contre **1b** se transforme en un produit **4b**.



La formation de **4b** dans ces conditions est inattendue, car généralement ce type de composé se forme à partir d'un état triplet.

Elimination du groupe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$. Différentes méthodes pouvaient être envisagées pour éliminer le groupe triméthylsilyle et fonctionaliser la molécule; dans le cas des alcénysilanes, l'élimination est beaucoup plus difficile que dans celui des alcynylsilanes.

La méthode de Walton⁴ qui consiste à traiter le silane par la potasse dans le diméthylsulfoxyde à chaud a été employée sans succès. Par contre un vinylsilane peut être considéré comme une fonction carbonyle potentielle. Nous avons pensé que la réaction permettant de passer d'un époxysilane à un carbonyle dans le cas d'un système ouvert⁷ pouvait être appliquée à nos systèmes bicycliques avec certaines modifications:



Il a été nécessaire de bloquer la fonction carbonyle car, lors de la réaction avec l'acide *m*. chloroperbenzoïque, la réaction de Baeyer-Villiger avait lieu concurremment avec l'époxydation du cyclobutène. L'époxydation du dioxolanne-cyclobutène **5** est facile et rapide; ensuite on traite le composé obtenu par de l'acide sulfurique en solution dans le méthanol à reflux. Chaque

étape se fait avec un bon rendement. Ainsi, on peut préparer des cyclopentanones fonctionnalisées en **3**, ou en **2** et **3**, et des bicyclo[3.2.0]heptadiones-2,6.

Les composés **1b** ($\text{R}=\text{H}$), **2b** ($\text{R}=\text{H}$) et **2a** ont été séparés par chromatographie en phase vapeur préparative.

Spectres de ^1H . Les spectres de résonance magnétique protoniques sont complexes. Les attributions suivantes ont pu être faites en employant $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ou en faisant des expériences de double résonance homonucléaire.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne; ils sont enregistrés en solution dans le deutérochloroforme.

Dans le cas du composé **2b** on constate que H-7 est couplé avec H-1 la constante $J_{1,7}$ est de 0.9 Hz, par contre dans le cas du composé **1b** H-6 est couplé avec H-5 et H-1. Le couplage à travers le cycle cyclobutène est un phénomène connu, il a été signalé dans le cas du cyclobutène.⁷

On peut mettre en évidence un couplage entre H-5 et H-4e, H-4e, H-3e, enfin H-1 est aussi couplé avec H-3a, H-3e. Ce dernier couplage, transmis à travers l'enchaînement $-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}-$ est connu.⁶

L'étude du spectre du composé **2b** en présence de $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ montre que les protons H-1, H-3a, H-3e sont fortement déplacés vers les champs faibles, alors que les protons H-5, H-4a, H-4e le sont très faiblement ce qui confirme les attributions des différents signaux.

Pour le composé **3a** nous retrouvons le même

phénomène que pour le composé **1b**: le proton H-6 est couplé avec H-5 et le groupe méthyle, ce qui donne un signal à 8 raies.

Les spectres des composés **1a**, **2a**, **4a** et **4b** sont très complexes; aucune attribution ne peut être faite avec précision.

Spectres ^{13}C . Les spectres ont été enregistrés en solu-

Tableau 3.

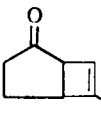
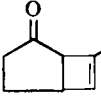
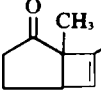
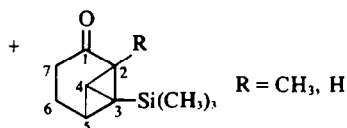
Composés	H-1	H-3a	H-3e	H-4e	H-4a	H-5	H-6	H-7	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃ -
1b 	3.18	2.80	2.10	1.87	3.44			6.56	0.14	
2b 	3.10	2.78	2.09	1.87	3.46	6.74			0.04	
3a 		2.84	2.23	1.89	3.10	5.94			0.10	1.72

Table 4.

Composés	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	CH ₃	Si(CH ₃) ₃
1a	59.13	217.40	34.01	23.03	46.89	145.40	163.25	16.05	-1.16
2a	58.17	217.40	34.49	23.51	41.41	150.95	156.08	16.28	-1.16
3a	60.70	217.87	36.88	22.38	44.45	131.80	150.12	15.51	-2.73
4a ⁺	211.99	56.21	13.25	14.58	24.40	23.51	34.43	14.60	-0.36
1b	55.25	217.05	34.18	22.07	44.63	153.45	156.62		-2.26
2b	55.69	217.03	34.22	22.52	45.37	162.49	145.77		-2.14
4b ⁺	210.85	51.19	9.36	16.59	28.07	22.07	34.18		-2.18



tion dans le deutérochloroforme en prenant le tétraméthylsilane comme (référence interne, avec irradiation des protons par bruit (Tableau 4).

Dans le cas des composés tricycliques **4a** et **4b** les spectres enregistrés avec irradiation des protons en off-résonance montrent que les carbones C-4 et C-5 sont des doublets, C-3 un singulet, C-6 et C-7 des triplets, C-2 un doublet ou un singulet. La constante de couplage obtenue pour le composé **4b** à partir des spectres non irradiés ¹³C-2-H est de 160 Hz ± 1.5 alors que celle de ¹³C-4-H est de 210 Hz ± 1.5. Ce résultat est en accord avec celui de Closs et Closs⁹ qui pour le tricyclo[4,1,0,0^{2,7}]heptane trouvent ¹³C-1-H: 200 Hz ± 2 et bicyclo[1,1,0]butane la valeur du couplage ¹³C-1-H est de 170 Hz ± 2.⁸



CONCLUSION

Nous avons montré que l'addition photochimique des alcynylsilanes à la cyclopenténone donne des composés bicyclo[3.2.0]heptaniques avec de bons rendements, que le silicium n'a pas une influence prépondérante sur le

cours de la réaction et enfin qu'il est facile d'éliminer le groupe triméthylsilyle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infra-rouge ont été réalisés sur un appareil Perkin-Elmer 457, les spectres UV sur un appareil Pye Unicam, et les spectres de résonance magnétique nucléaire, soit sur un appareil Varian A 60, soit sur un appareil Varian XL 100 W.G. équipé d'une transformée de Fourier. Les analyses par chromatographie en phase vapeur ont été faites sur un appareil Perkin-Elmer F20 avec une colonne à 5% de FFAP sur Chromosorb W de 4 m ou une colonne capillaire de 50 m à 5% de SE 30 et sur un appareil Aerograph Autoprep (A 700). Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Varian CH 7. La cyclopenténone commerciale a été employée et soigneusement distillée avant chaque irradiation. Le triméthylpropylsilane et le triméthyléthynylsilane ont été distillés avant chaque irradiation. Toutes les irradiations ont été faites sous atmosphère inerte.

Triméthylsilyl - 7méthyl - 6bicyclo[3.2.0]heptène - 6 - one - 2 et triméthylsilyl - 6méthyl - 7bicyclo[3.2.0]heptène - 6 - one - 2 **2a** et **1a**

On fait passer un courant d'azote purifié pendant 20 min dans une solution de 3.4 g de cyclopenténone et de 85 g de propynyl-triméthylsilane. Cette solution est irradiée pendant 16 h à l'aide d'une lampe Hanovia 450 watts munie d'un filtre en Pyrex. La réaction est suivie par chromatographie en phase vapeur. Quand la réaction est terminée, l'excès de triméthylpropylsilane est distillé à la pression ordinaire, puis l'adduit sous vide. Eb₆: 55-57° poids d'adduit distillé 5.6 g. Rdt: 70%. En fin de distillation

on recueille 0.45 g de dimère de la cyclopenténone. Les deux constituants du mélange sont mis en évidence par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'une colonne capillaire et par résonance magnétique protonique **2a**: **1a**: 83:17. IR cm^{-1} : 1725 (C=O), 1610 (C=C), 1245 et 840 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). UV λ_{max} 305 nm (ϵ 400) m^*/e 194.

Triméthylsilyl - 7 bicyclo[3.2.0]heptène - 6 one - 2 et triméthylsilyl - 6 bicyclo[3.2.0]heptène - 6 one - 2 2b et 1b

Le mode opératoire est identique au précédent—on irradie un mélange constitué de 37 g d'éthynylsilane et 1.5 g de cyclopenténone pendant 26 h. Eb₁₀: 92–98° poids d'adduit distillé 2 g. Rdt: 60%. En fin de distillation on recueille 0.4 g de dimère de la cyclopenténone. Les composés **2b** et **1b** sont séparés par chromatographie en phase vapeur. **2b**: IR cm^{-1} : 3010 (CH=C), 1730 (C=O), 1556 (C=C), 1250 et 840 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). UV: λ_{max} 303 nm (ϵ 200) m^*/e 180. **1b**: IR cm^{-1} : 3015 (CH=C), 1735 (C=O), 1550 (C=C), 1245 et 835 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). UV: λ_{max} 300 nm (ϵ 200) m^*/e 180.

Triméthylsilyl - 7 méthyl - 1 bicyclo[3.2.0]heptène - 6 - one - 2 3a

1 g du mélange **2a** et **1a** en solution dans 25 ml de cyclohexane est irradié pendant 3 h dans un appareillage en quartz. L'isomérisation est suivie par chromatographie en phase vapeur. On constate que la quantité du constituant **1a** demeure inchangée mais celle de **2a** diminue et un composé **3a** apparaît. Le composé **3a** est isolé par chromatographie préparative en phase vapeur. IR cm^{-1} : 3015 (CH=C), 1710 (C=O), 1630 (C=C), 1245 et 840 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). UV: λ_{max} 305 nm (ϵ 340) m^*/e 194.

Triméthylsilyl - 6 tricyclo[3.1.1.0^{6,7}]heptanone - 2 4b

0.5 g de **2b** en solution dans 15 ml de cyclohexane est irradié pendant 8 h dans un appareillage en quartz. IR cm^{-1} : 1700 (C=O), 1240 et 840 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) m^*/e 180.

Méthyl - 6 triméthylsilyl - 7 éthylènedioxy - 2 bicyclo[3.2.0]heptène - 6 5a et méthyl - 7 triméthylsilyl - 6 éthylènedioxy - 2 bicyclo[3.2.0]heptène - 6 6a

5 g du mélange **1a** et **2a** en solution dans 30 ml de benzène sont agités à la température ambiante avec 10 g de dioxolane de la butanone en présence d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluène sulfonique pendant un jour. La réaction est suivie par chromatographie en phase vapeur. Quand la réaction est terminée, on concentre sous vide, puis on lave par une solution aqueuse de carbonate de sodium, extrait à l'éther et sèche sur carbonate de sodium. Eb₁: 80° poids recueilli: 5 g; Rdt: 83%. IR cm^{-1} : 1610 (C=C), 1245 et 835 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1100 cm^{-1} (O-C). RMN ppm: 3.80 (O-CH₂), 1.74 (CH₃), 0.04 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) m^*/e 254.

Méthyl - 6 - triméthylsilyl - 7 éthylènedioxy - 2 époxy - 6,7 bicyclo[3.2.0]heptane 7a et méthyl - 7 triméthylsilyl - 6 éthylènedioxy - 2 époxy - 6,7 bicyclo[3.2.0]heptane 8a

5.2 g du mélange **5a** et **6a** en solution dans le chlorure de méthylène sont agités avec 5.2 g d'acide *m*. chloroperbenzoïque à 0° on observe un fort effet thermique. La réaction est suivie par chromatographie en phase vapeur. La réaction est totale en 3 h—on traite par de la soude à 15%, extrait au chlorure de méthylène et sèche sur carbonate de potassium. Eb₁: 107–109°, poids recueilli: 4.9 g. Rdt: 90%. IR cm^{-1} : 1250 et 845 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1100 (O-C). RMN ppm: 3.78 (O-CH₂), 1.42 (CH₃, **7a**), 1.30 (CH₃, **7a**), 0.02 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) m^*/e 270 (très faible).

Triméthylsilyl - 7 éthylènedioxy - 2 bicyclo[3.2.0]heptène 5b et triméthylsilyl - 6 éthylènedioxy - 2 bicyclo[3.2.0]heptène 6b

4.5 g du mélange **1b** et **2b** en solution dans 30 ml de benzène sont agités avec 10 g de dioxolane de la butanone en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique. On chauffe à reflux pendant 2 h, puis on concentre sous vide on lave par une solution aqueuse de carbonate de sodium, extrait à l'éther, sèche sur carbonate de sodium. Eb₁: 73–76° poids recueilli: 4.2 g. Rdt: 84%. IR cm^{-1} : 1560 (C=C), 1245 et 840

($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1105 (O-C). RMN ppm: 3.8 (O-CH₂), 0.04 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) m^*/e 224.

Triméthylsilyl - 7 éthylène dioxy - 2 époxy - 6,7 bicyclo[3.2.0]heptane 7b et triméthylsilyl - 6 éthylènedioxy - 2 époxy - 6,7 bicyclo[3.2.0]heptane 8b

3.5 g du mélange **5b** et **6b** en solution dans 50 ml de chlorure de méthylène sont agités avec 3.7 g d'acide *p*-nitroperbenzoïque à une température de 0°. La réaction est totale en 5 h. On lave par la soude à 15%, extrait au chlorure de méthylène et sèche sur carbonate de potassium. Eb₁: 98–100° poids recueilli: 3.2 g. Rdt: 85%. IR cm^{-1} : 1105 (O-C), 1250 et 840 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). RMN ppm: 3.78 (OCH₂), 0.02 ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) m^*/e 240 (très faible).

(Oxo - 3 cyclopentyl) - 2 propanoate de méthyle 9a et méthyl - 7 bicyclo[3.2.0]heptanedione 2.6 10a

1 g du mélange **7a** et **8a** est chauffé à reflux avec 10 ml d'une solution méthanolique d'acide sulfurique à 10% pendant 3 h, après les traitements habituels on recueille une huile. Rdt: 60%. IR cm^{-1} : 1730 (C=O cyclopentanone et ester), 1780 (C=O, cyclobutanone).

(Oxo - 3 cyclopentyl) - 2 éthanoate de méthyle 9b et bicyclo[3.2.0]heptanedione 2.6 10b

0.8 g du mélange **7b** et **8b** est chauffé à reflux avec 10 ml d'une solution méthanolique d'acide sulfurique à 10% pendant 2 h 30 après les traitements habituels on recueille une huile. Rdt: 50%. IR cm^{-1} : 1730 (C=O cyclopentanone et ester), 1785 (C=O cyclobutanone). Les composés **9a** et **10b** ont été comparés à des échantillons authentiques obtenus selon la méthode de Meinwald et al.¹⁴

Méthyl - 2 triméthylsilyl - 3 tricyclo[3.1.1.0^{6,7}]heptanone - 1 4a

0.2 g du mélange **1a** et **2a** et 0.3 g d'acétophénone en solution dans 20 ml de cyclohexane sont irradiés pendant 2 h. IR cm^{-1} : 1705 (C=O), 1240 et 840 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Remerciements—Nous remercions très vivement le Professeur J. P. Pete pour la lecture critique de ce manuscrit et ses intéressantes suggestions; nos remerciements s'adressent aussi à la Société Rhône-Poulenc pour un don généreux de triméthyléthynylsilane et de triméthylpropynyl-1 silane.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4**, 41 (1971).
- ²P. G. Bauslaugh, *Synthesis* 287 (1970).
- ³P. de Mayo et M. C. Usselman, *Annales de la Real. Soc. Espanola de Fisica y Quimica* **68**, 779 (1972); ⁴P. E. Eaton, *Tetrahedron Letters* 3695 (1964); ⁵R. Criegee et H. Furrer, *Chem. Ber.* **97**, 2949 (1964).
- ⁶C. Eaborn, A. A. Najam et D. R. M. Walton, *J. Organometall. Chem.* **46**, 255 (1972).
- ⁷G. Stork et E. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2080 (1971); G. Stork et M. E. Jung, *Ibid.* **96**, 3682 (1974); B. T. Gröbel et D. Seebach, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 83 (1974).
- ⁸High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1, Pergamon Press, p. 179 (1965).
- ⁹H. Hüther et H. A. Brune, *Org. Magn. Resonance* **3**, 737 (1971).
- ¹⁰K. B. Wiberg et G. M. Lampman, *Tetrahedron Letters* 2173 (1963).
- ¹¹G. L. Closs et L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2022 (1963).
- ¹²P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2344 (1962).
- ¹³J. Ipaktschi, *Tetrahedron Letters* 3179 (1970); J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **105**, 1996 (1972).
- ¹⁴K. N. Houk, *Chem. Rev.* **76**, 1 (1976); S. S. Hixon, P. S. Mariano et H. E. Zimmerman, *Ibid.* **73**, 531 (1973).
- ¹⁵D. I. Schuster et D. H. Sussman, *Tetrahedron Letters* 1661 (1970).
- ¹⁶J. Meinwald et E. Frauenglass, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5235 (1960).
- ¹⁷J. C. Dalton, M. Shen et J. J. Snyder, *Ibid.* **98**, 5023 (1976).