

## SUBSTITUTION D'UN HYDROGÈNE FAIBLEMENT ACIDE PAR LE CATION TRITYLE GRÂCE À UNE BASE ENCOMBRÉE

G. BIDAN, G. CAUQUIS\* et M. GENIES

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique<sup>a</sup> du Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85X, 38041 Grenoble Cedex, France et Université Scientifique et Médicale de Grenoble, France

(Received in France 28 November 1977; received in the UK for publication 13 June 1978)

**Abstract**—The tritylation of molecules containing weakly activated hydrogens has been effected by using the trityl cation in the presence of a sterically hindered base without nucleophilic properties, viz 2,4,6-collidine. This method permits, for the first time, direct tritylation of such weakly acidic compounds as acetone and acetonitrile with very good yields. This method has been extended successfully to more acidic compounds such as diethylmalonate and nitromethane. The poor yield obtained for the tritylation of the latter is due to a secondary radical mechanism.

La tritylation d'une molécule organique, c'est-à-dire le remplacement d'un hydrogène par le groupe triphénylméthyle (trityle) a donné lieu à de nombreuses études. Mais, à notre connaissance, la tritylation d'hydrogènes activés par une seule fonction électroattractrice, de façon directe, c'est-à-dire par l'action d'un réactif donnant naissance intermédiairement au cation  $\text{Ph}_3\text{C}^\oplus$ , n'était pas connue. Nous décrivons donc ici une méthode permettant de trityler des composés du type  $\text{CH}_3\text{X}$  tels que l'acétonitrile, l'acétone, le nitrométhane, etc. Par ailleurs, la tritylation des composés du type  $\text{CH}_2\text{XY}$  dans lesquels X et Y sont deux groupes attracteurs (carbonyle, carboxyle, ester, etc.) s'effectue généralement en milieu fortement acide,<sup>1a,b,c,d</sup> ce qui permet la formation du cation trityle à partir de ses dérivés covalents tels que le triphénylcarbinol:



Sans doute, le choix de ce milieu acide est-il justifié par les études cinétiques<sup>1c</sup> qui ont montré qu'en général, c'est la formation du cation trityle qui est cinétiquement déterminante et non pas celle de l'anion  $\text{XYCH}^\ominus$ , base conjuguée du substrat à trityler. Mais l'acidité du milieu est défavorable à la présence d'une concentration importante de cet anion et limite le rendement de l'opération puisque la tritylation est une réaction équilibrée:<sup>1c</sup>



Il est surprenant dans ces conditions que la tritylation par les sels du cation trityle ne soit pas plus souvent pratiquée alors que ces sels sont depuis longtemps commercialement disponibles ou faciles à préparer.<sup>2</sup> Leur emploi permet en effet de s'affranchir du milieu

acide, voire d'utiliser un milieu basique favorable à la formation de l'anion  $\text{XYCH}^\ominus$ . Mais cela suppose que la base utilisée soit suffisamment peu nucléophile pour ne pas réagir avec le cation trityle. Nous allons montrer qu'alors que la pyridine conduit à des sels de trityl-pyridinium,<sup>3</sup> une pyridine dont l'atome d'azote est encombré, la collidine-2,4,6, permet de trityler des substrats des deux types  $\text{CH}_3\text{X}$  et  $\text{CH}_2\text{XY}$  si on l'associe à l'hexafluorophosphate de trityle.

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le tableau réunit les rendements obtenus avec quelques substrats des deux types. Le dérivé de la méthylisobutylcétonne n'était pas connu. Les autres ont des caractéristiques spectroscopiques et des points de fusion identiques aux données de la littérature qui sont relatives, pour la plupart, à des composés obtenus de façon indirecte. On constate que ces rendements sont nettement supérieurs à ceux qui étaient précédemment décrits.

La discussion de ces résultats doit être basée sur la considération du pK du composé à trityler et celle de la délocalisation sur l'hétéroatome du doublet électronique de son anion. Celle-ci qui se traduit par les mésoméries  $\text{^3CH}_2\text{X} \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{X}^\ominus$  et  $\text{^3CHXY} \leftrightarrow \text{CHX}=\text{Y}^\ominus$  est responsable de la production éventuelle de dérivés O- et N-tritylés. En fait, les deux facteurs sont liés puisque cette délocalisation électronique est également responsable de l'acidité des substrats. On observe d'ailleurs bien que le rendement en C-tritylation varie dans le même sens que le pK.

(a) L'acétonitrile, le moins acide des composés étudiés a fourni un rendement très élevé alors que Schorr<sup>1d</sup> note qu'en milieu acide, sa tritylation par le triphénylcarbinol est impossible. Il rend responsable de cet échec la formation de l'ion nitrilium ( $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}-\text{CPh}_3$ )<sup>4</sup> résultant d'une réaction de type Ritter<sup>5</sup> qui serait en compétition avec la C-tritylation. Or, il est remarquable qu'aucune trace de N-tritylacétamide n'ait été décelée au cours de nos essais de tritylation ou après hydrolyse d'une solu-

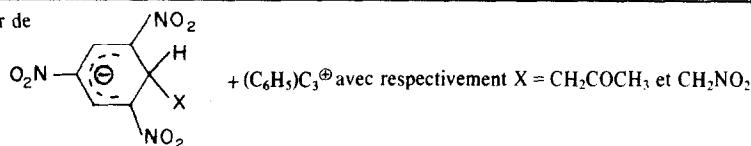
\*Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 675.

<sup>a</sup>Nous ne considérons donc pas ici la tritylation de composés tels que les alcools, thiols, acides sulfoniques, etc. dont l'hydrogène lié à l'hétéroatome présente une grande mobilité. Voir à leur sujet, par exemple, le travail récent de Hsu.<sup>4</sup>

Tableau 1. Comparaison entre le rendement de *C*-tritylation et le *pK* de quelques composés faiblement acides

Acide de départ	pK	Composé tritylé	Rendement	Rendements issus de la littérature
CH <sub>3</sub> CN	25	Ph <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CN	91%	66% <sup>20</sup> 7% <sup>1c</sup>
CH <sub>3</sub> -C(=O)-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Ph <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -C(=O)-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50%	
CH <sub>3</sub> -C(=O)-CH <sub>3</sub>	20	Ph <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -C(=O)-CH <sub>3</sub>	82%	38% <sup>22+</sup> 28% <sup>8</sup> 25% <sup>21</sup>
H <sub>2</sub> C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>	13	Ph <sub>3</sub> C-CH(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>	78%	79% <sup>10</sup>
CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	11	Ph <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	35%	22% <sup>1c</sup> 8% <sup>22+</sup>

† à partir de



tion du cation trityle dans l'acétonitrile.<sup>c</sup> Il faut donc en réalité supposer que ce cation insuffisamment électrophile pour réagir avec CH<sub>3</sub>CN l'est par contre assez vis-à-vis de  $\text{CH}_2\text{CN}^+$ , lequel ne peut se former jusqu'à donner un fort rendement en produit de condensation qu'en présence de base.

(b) Aucune tritylation directe de cétones n'était décrite. Quant aux diverses méthodes de synthèse indirecte,<sup>7-9</sup> elles conduisent, toujours en plusieurs étapes, à des rendements peu élevés. Ainsi, la triphényl-1,1,1 butanone-3 n'avait été obtenue qu'avec un rendement de l'ordre de 30% tandis que celui que nous observons est de 82%.

Les cétones ont une acidité supérieure à celle de l'acétonitrile.<sup>d</sup> Les réactions d'*O*-tritylation ne doivent donc pas être négligeables. C'est bien ce qui est observé puisque si l'on n'isole pas d'éthers d'énols, on obtient par contre un pourcentage important de triphénylcarbinol qui provient vraisemblablement de ceux-ci. On sait en effet que les éthers vinyliques sont facilement hydrolysables, la réaction étant encore plus aisée dans le cas présent du fait de l'influence du groupe trityle.

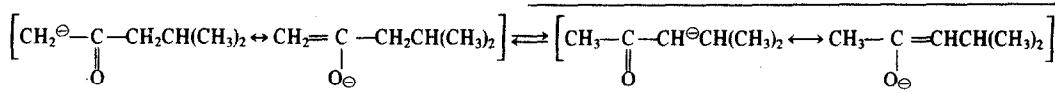
Dans le cas de la méthylisobutylcétone, seul le carbone primaire est tritylé. Pourtant, des deux anions conjugués possibles, c'est 2 qui est le plus stable. Mais il oppose un encombrement stérique plus élevé que 1 à l'attaque du cation trityle. Sa tritylation devrait donc l'emporter du point de vue thermodynamique mais c'est en fait celle de 1 qui domine pour des raisons cinétiques. La réaction d'*O*-tritylation ne souffrant pas des mêmes limitations, on observe finalement son augmentation par rapport au cas de l'acétone et une diminution de la *C*-tritylation.

(c) Une acidité encore plus élevée est sans doute responsable du rendement légèrement plus faible que l'on observe dans le cas du malonate d'éthyle. Toutefois, si l'on compare la facilité et le rendement de la réaction mise en oeuvre ici à la complexité de la synthèse indirecte de Lund<sup>1a,10</sup> ou au modeste rendement de la synthèse directe de Patai,<sup>1c</sup> il apparaît que l'utilisation du sel de trityle présente un avantage certain.

(d) A notre connaissance, Burton et Cheeseman<sup>11</sup> sont les seuls auteurs à avoir observé une réaction du nitrométhane avec un triarylcation, en l'occurrence le tri *p*-anisylcarbocation issu de l'action d'un acide fort sur le carbinol correspondant. Le trianisyl-1,1,1 nitro-2 éthane se formerait avec un rendement "modérément bon" non indiqué. Dans les mêmes conditions, le triphénylcarbinol ne réagirait pas.

Pour notre part, nous observons une réaction présentant quelques aspects particuliers. L'addition de collidine-2,4,6 à une solution d'hexafluorophosphate de trityle dans le nitrométhane, provoque une réaction exothermique. On ne détecte pas sur le produit brut de réaction la bande infrarouge  $\nu_{\text{O-H}}$  correspondant à la présence de triphénylcarbinol en dépit de son important coefficient d'extinction moléculaire. Cependant, une chromatographie sur silice ne fournit le composé de *C*-tritylation qu'avec le rendement modéré de 35% à côté de 23% de ce triphénylcarbinol et de 6% de peroxyde de ditriphénylméthyle.

Puisque le carbinol n'existe pas dans le produit brut, il faut admettre qu'il résulte de la dégradation du produit d'*O*-tritylation. La formation de celui-ci est encore plus favorisée que dans le cas des cétones puisque l'effet



1

2

<sup>c</sup>On sait en effet que la réaction de Ritter est fréquemment observée lorsqu'un carbocation est créé au sein de ce solvant par voie chimique ou électrochimique.<sup>6a,b,c</sup> On observe en outre qu'une solution dans l'acétonitrile du cation trityle présente les seules caractéristiques spectroscopiques de ce dernier.

<sup>d</sup>Bien que nous n'ayons pas le *pK* de la méthylisobutylcétone, il paraît raisonnable de la classer entre l'acétonitrile et l'acétone comme nous le faisons dans le tableau.

mésomère attracteur des deux oxygènes stabilise la forme nitronate de l'anion du nitrométhane. Or, il est connu que les esters nitroniques sont peu stables. Ainsi, le camphor-3 nitronate de trityle qui est pourtant considéré comme l'un des plus stables de ces esters<sup>12</sup> s'hydrolyse facilement en triphénylcarbinol et nitro-3 camphre.

L'origine du peroxyde de ditriphénylméthyle est moins

évidente. Ce composé n'a pas été décelé à l'occasion des autres réactions de tritylation décrites ici. Pourtant, sa très faible solubilité dans la plupart des solvants ne permet pas de supposer qu'il ait échappé à notre attention. Pour la même raison, on peut certainement affirmer que dans le cas du nitrométhane, il n'existe pas dans le produit brut. Il apparaît en fait dans les premières fractions de chromatographie comme s'il se formait aux dépens d'un composé peu polaire élué avant le triphénylcarbinol et le triphényl-1,1,1 nitro-2 éthane. Ce composé pourrait être le dimère du radical trityle<sup>13</sup> dont la présence peut se rattacher de façon logique à celle de l'ester nitronique. Il a en effet été montré<sup>14,15</sup> que l'alkylation des nitronates peut procéder par une étape de transfert électronique conduisant à la formation de radicaux susceptibles de se dimériser. Dans le cas présent, la réduction du cation trityle par l'ion nitronate peut être supposée responsable à la fois de la formation de l'ester nitronique et du dimère du radical trityle. Après séparation chromatographique de ce dernier, sa dissociation suivie d'une oxydation par l'oxygène de l'air serait responsable de la formation du peroxyde.<sup>16</sup>

La formation transitoire du radical trityle lors de la mise en présence du nitrométhane et du mélange de collidine-2,4,6 et d'hexafluorophosphate de trityle est démontrée par la RPE: si la réaction est effectuée directement dans la cavité du spectromètre, on enregistre le spectre caractéristique du radical.<sup>17</sup> Il n'est pas superposé à aucun autre spectre. L'éventuel radical  $\text{CH}_2 = \text{NO}_2$  issu de la réaction redox doit donc évoluer rapidement par dégradation ou dimérisation.

Sans exclure une *O*-alkylation directe, ces résultats montrent que l'action du cation trityle sur le nitrométhane en milieu basique met en jeu au moins deux processus concurrents, à savoir une attaque électrophile sur l'anion du dérivé nitré au niveau de son atome de carbone et un transfert électronique donnant naissance au dimère du radical triphényméthyle et à l'ester nitronique dont on isole les produits de dégradation.

La nature de l'anion du sel du cation trityle paraît avoir une influence non négligeable sur les rendements respectifs de ces deux réactions. C'est ainsi que l'utilisation du tétrafluoroborate à la place de l'hexafluorophosphate abaisse le rendement en dérivé *C*-tritylé à 8% tandis que le rendement en carbinol atteint 51%. Cette prépondérance de la réaction de transfert est difficile à expliquer. Elle est peut être à rapprocher du comportement conductimétrique anormal du tétrafluoroborate de trityle qui n'obéit pas à la relation classique entre conductivité molaire et concentration qui caractérise les électrolytes faibles, à l'opposé, par exemple, de l'hexafluoroarséniate.<sup>18</sup> De toute façon, cette nouvelle observation doit inciter à interpréter avec prudence tout résultat physicochimique impliquant le cation trityle lorsque celui-ci est utilisé sous la forme de son tétrafluoroborate.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

L'hexafluorophosphate et le tétrafluoroborate de trityle sont des produits Fluka. La purification et la déshydratation de l'acétonitrile ont été décrites par ailleurs.<sup>19</sup> Le nitrométhane a été distillé sur sulfate de calcium puis conservé sur alumine neutre. L'acétone, l'isobutylcétone et le malonate de diéthyle ont été distillés et conservés sur tamis moléculaire. Les chromatographies liquides préparatives ont été effectuées sur des colonnes remplies de gel de silice Merck (0,63-0,2 mm). Les points de fusion ont été déterminés de manière instantanée au

bloc de Maquenne. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Beckman 4240, les spectres UV sur un spectromètre Beckman Acta MIV. Les spectres de RMN ont été mesurés à 60 MHz sur l'appareil Varian A60 dans  $\text{CDCl}_3$ , avec le TMS comme référence. Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats microanalytiques à  $\pm 0,3\%$  de la théorie pour les éléments indiqués. Ces microanalyses ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du CNRS.

**Triphényl-1,1,1 propionitrile.** On ajoute 3,88 g ( $10^{-2}$  M) d'hexafluorophosphate de trityle, sous atmosphère d'azote à 10 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile jouant le rôle de solvant et de réactif. L'addition à froid de 1,33 cm<sup>3</sup> ( $10^{-2}$  M) de collidine-2,4,6 produit un échauffement de la solution qui se décolore et dans laquelle des cristaux se forment par refroidissement. Après 1 hr d'agitation, on élimine le solvant. Le résidu solide est épousé à l'éther éthylique, afin de séparer le produit de tritylation soluble, du sel de collidinium insoluble. On isole de la phase étherée par chromatographie sur silice, éluant benzène (2/3)-chloroforme (1/3), suivie d'une recristallisation dans le benzène, 2,56 g (91%) de triphényl-1,1,1 propionitrile incolore.  $F_{\text{inst}} = 140^\circ$  (Lit. 139,5-140<sup>20</sup>, 140<sup>14</sup>). Analyse:  $C_{21}\text{H}_{17}\text{N}$  (C, H, N). IR (KBr):  $\nu = 2240 \text{ cm}^{-1}$ . UV( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} \text{ nm} (\log \epsilon)$ : 261 (2,85); 235 (2,9). RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3,53 \text{ ppm}$  (2H, s); 7,25 ppm (15H, s).

**Triphényl-1,1,1 butanone-3.** Le processus expérimental est identique au précédent, en remplaçant l'acétonitrile par l'acétone. La chromatographie sur silice est éluée par le mélange benzène (1/2) - éther de pétrole (1/2). Après recristallisation dans le benzène, on isole 2,5 g (82%) de triphényl-1,1,1 butanone-3 incolore. Si on poursuit l'éluion par le même solvant, on obtient 350 mg (13,5%) de triphénylcarbinol.  $F_{\text{inst}} = 143^\circ$  (Lit. 141-142<sup>22</sup>, 140-141<sup>8</sup>). Analyse:  $C_{22}\text{H}_{20}\text{O}$  (C, H, O). IR (KBr):  $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$ . UV( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} \text{ nm} (\log \epsilon)$ : 261 (2,91); 236 (3,28). RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,86 \text{ ppm}$  (3H, s); 3,83 ppm (2H, s); 7,15 ppm (15H, s).

**Triphényl-1,1,1 méthyl-5 hexanone-3.** Le processus expérimental est identique au précédent en remplaçant l'acétone par la méthyl-4 hexanone-2. On sépare 790 mg (32%) de triphénylcarbinol. On isole après recristallisation dans le benzène 1,7 g (50%) de triphényl-1,1,1 méthyl-5 hexanone-3, incolore.  $F_{\text{inst}} = 112^\circ$ . Analyse  $C_{25}\text{H}_{26}\text{O}$  (C, H, O). IR (KBr):  $\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$ . UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} \text{ nm} (\log \epsilon)$ : 261 (2,92); 235 (3,31). RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0,8 \text{ ppm}$  (6H, m); 2,1 ppm (3H, m) 3,83 ppm (2H, s); 7,17 ppm (15H, s).

**Triphényl-1,1,1 dicarboxyéthyl-2,2 éthane.** On dissout, sous atmosphère d'azote, 3,88 g ( $10^{-2}$  M) d'hexafluorophosphate de trityle dans 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On ajoute 2 cm<sup>3</sup> (excès) de malonate de diéthyle, puis 1,33 cm<sup>3</sup> ( $10^{-2}$  M) de collidine-2,4,6. Une intense coloration rouge apparaît. Après une heure d'agitation, on élimine le solvant. Le résidu solide est épousé à l'éther éthylique afin de séparer le produit de tritylation soluble du sel de collidinium insoluble. La phase étherée est purifiée par chromatographie sur silice, une première éluion à l'éther de pétrole fournit un composé rouge qui est ainsi facilement séparé. Après élimination du solvant, on obtient 80 mg d'une huile rouge à fort pouvoir colorant dont on n'a pas cherché à déterminer la structure. L'éluion est poursuivie par le mélange benzène 1/2 - éther de pétrole 1/2. On isole après recristallisation dans le benzène 3 g (75%) de triphényméthyl-1,1,1 dicarboxyéthyl-2,2 éthane parfaitement incolore.  $F_{\text{inst}} = 136^\circ$  (Lit.: 132<sup>18</sup>); 134-135<sup>10</sup>). Analyse:  $C_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (C, H, O). IR (KBr): 1727 cm<sup>-1</sup> et 1760 cm<sup>-1</sup>. UV( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} \text{ nm} (\log \epsilon)$ : 260 (2,92); 235 (3,34). RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1 \text{ ppm}$  (6H, m); 3,91 ppm (4H, q); 5,36 ppm (1H, s); 7,05-7,5 ppm (15H, m).

**Triphényl-1,1,1 nitro-2 éthane.** On ajoute lentement, sous azote, la quantité juste stoechiométrique de collidine-2,4,6 (1,33 ml), à une solution de 3,88 g ( $10^{-2}$  M) d'hexafluorophosphate de trityle dans le nitrométhane. Après disparition immédiate de la coloration orangée caractéristique du cation trityle, la solution devient lentement violette. Après une heure d'agitation, le mélange réactionnel est alors directement élué au benzène. On recueille d'abord une première fraction majoritaire en triphényl-1,1,1 nitro-2 éthane puis le triphénylcarbinol. Au sein de la phase contenant le triphényl-1,1,1 nitro-2 éthane se forme de petits cristaux blancs insolubles de peroxyde de triphényméthyle. Une chromatographie sur silice avec l'éluant constitué du

mélange éther de pétrole (1/2)-benzène (1/2), permet de séparer le triphényl-1,1,1 nitro-2 éthane du dimère du radical triphényl-méthyle. Après recristallisation dans le benzène, on obtient 1,06 g (35%) de triphényl-1,1,1 nitro-2 éthane incolore.  $F_{\text{inst}} = 132^\circ$ . Analyse:  $C_{20}H_{17}NO_2$  (C, H, N, O). IR (KBr):  $\nu = 1555 \text{ cm}^{-1}$ . UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} \text{ nm} (\log \epsilon)$ : 238 (3,38). RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 5,6 \text{ ppm}$  (2H, s); 7,22 ppm (15H, s).

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1a</sup>H. Lund, A. V. Hansen et A. F. Voigt, *Kgl. Danske Videnskab. selskab. Math. Gys. Medd.* **12**, 23 (1933).
- <sup>1b</sup>R. Forse, *C.R. Acad. Sci.* **145**, 196 (1907).
- <sup>2</sup>S. Patai et S. Dayagi, *J. Chem. Soc.* 716 (1962).
- <sup>3</sup>M. Schorr, *Ann. der Chem.* **661**, 157 (1963).
- <sup>4</sup>J. Dauben, Jr., L. R. Honner et K. M. Harmon, *J. Org. Chem.* **25**, 1442 (1960).
- <sup>5</sup>C. Briegleb, W. Ruettiger et W. Junes, *Angew. Chem.* **75**, 671 (1963).
- <sup>6</sup>M. Hsu, Thèse, Université du Sud Illinois, Carbondale, (1975). *Diss. Abstr. Int. B* **36**, 6169 (1976).
- <sup>7</sup>L. I. Krimen et D. J. Cota, *Organic Reactions* (Édité par W. G. Dauben), vol. 17, p. 213. Wiley, New York (1969).
- <sup>8</sup>D. Martin et A. Weise, *Ann. Chem.* **702**, 86 (1967).
- <sup>9</sup>L. L. Miller et A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 593 (1967).
- <sup>10</sup>G. Cauquis et J.-L. Cros, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3760 (1971).
- <sup>11</sup>H. O. House, *J. Org. Chem.* **31**, 3128 (1966).
- <sup>12</sup>A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko et Z. M. Tumanova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk* 601 (1949).
- <sup>13</sup>J. B. Conant et H. W. Scherpf, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 819 (1946).
- <sup>14</sup>J. W. Wilt et J. L. Finnerty, *J. Org. Chem.* **26**, 2173 (1961).
- <sup>15</sup>H. Burton et G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.* 832 (1953).
- <sup>16</sup>A. Young, O. Levand, W. K. H. Luke et H. O. Lorson, *Chem. Comm.* 230 (1966).
- <sup>17</sup>R. D. Guthrie et G. R. Weisman, *Chem. Com.* 1316 (1969).
- <sup>18</sup>G. A. Russel et W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5663 (1966).
- <sup>19</sup>N. Kornblum, R. E. Michel et R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5661 (1966).
- <sup>20</sup>E. G. Janzen, F. J. Johnston et C. Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1176 (1967).
- <sup>21</sup>P. Brovetto et E. Vighetto, *Phys. Letters* **5**, 109 (1963).
- <sup>22</sup>M. P. Doyle et B. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 163 (1976).
- <sup>23</sup>C. Barry, G. Cauquis et M. Maurey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2510 (1966).
- <sup>24</sup>L. Ellerman et R. L. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 819 (1946).
- <sup>25</sup>H. O. House, W. L. Respess et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **26**, 2173 (1961).
- <sup>26</sup>A. N. Parnes, S. M. Shein, M. I. Kalinkin, L. I. Sidel'Nikova et D. N. Kursanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Sov. Khim.* 2350 (1971).