

Tableau 1. Alkylation de PhCH_2COR par CH_3I

R	CH_3I (équiv.)	KOH_t (équiv.)	Conditions	Rdt (%)	Reste 1	2/3
Ph	3	7	Toluène, 50°, 2 h	75	10	60/40
Ph	3	2	Toluène, 100°, 2 h	78	—	≥ 95/5
Ph	3	2	Toluène, 50°, 2 h NBu_4Br (0.2)	70	30	≥ 95/5
Ph	1.5	2	DME, t.a., 2 h	80	5	≥ 95/5
CH_3	1.5	2	DME, t.a., 3 h	80	—	92/8

sélectivité n'est pas ou peu modifiée. Dans ce qui suit, seules les évolutions en présence de potasse fondue sont données.

Dans le toluène (Tableau 2), tous les essais ont été réalisés en mélangeant tous les réactifs au départ (Méthode A). Avec 8 équivalents de potasse, la réaction est lente, mais la sélectivité est satisfaisante; l'addition d'éther-couronne augmente la vitesse tout en entraînant une forte polyalkylation.

Pour éviter cette perte de sélectivité, nous avons utilisé des solvants susceptibles de jouer un rôle analogue à celui de l'éther-couronne mais moins efficaces vis-à-vis de la complexation du cation K^+ : dioxanne (ND = 14,8), diglyme (ND = 20), triglyme, DME (ND = 24).¹³ Le dioxanne donne des résultats comparables à ceux du toluène. Dans le diglyme et le triglyme, il se forme rapidement une proportion importante de produits de polyalkylation, et la réaction se bloque. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le DME, bien que le bilan de la réaction soit incomplet, vraisemblablement par suite de l'aldolisation de la cétone et de la décomposition de l'iodure de méthyle.

Pour tenter d'améliorer les rendements et la sélectivité nous avons utilisé les méthodes B et C (Tableau 3 et partie expérimentale).

Les résultats les plus satisfaisants, du point de vue des sélectivités sont obtenus à 50° selon la méthode B. Ils sont globalement meilleurs que ceux obtenus par House dans des conditions plus délicates, soit par alkylation du mélange thermodynamique des énolates potassiques préformés par Ph_3CK , soit par alkylation directe de la cétone selon une méthode identique à B, avec NaH comme base.¹⁴

Discussion

Dans tous les cas, un excès de KOH est nécessaire pour obtenir un rendement convenable en produits d'alkylation, par suite de divers facteurs intervenant sur l'étape d'ionisation :

- La déprotonation n'a lieu qu'à la surface de la base.
- L'eau formée au cours de cette étape est piégée par la base en excès, qui est ainsi désactivée sous la forme d'un hydrate stable $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹⁵
- La proportion maximale de cétone ionisée est atteinte pour une certaine quantité de KOH , variant avec l'acidité de la cétone : plus celle-ci est faible, plus l'excès doit être important.

La vitesse de la réaction et sa sélectivité dépendent de la concentration et de la réactivité des énolates. Toutes deux sont exaltées par un agent de transfert de phase ou un solvant de nombre donneur élevé.

L'échange cationique $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{NR}_4^+$, ou la complexation de K^+ , peuvent avoir pour effet : (a) de transférer partiellement HO^- dans la phase organique; (b) d'activer les anions, HO^- et énolates.

Les différences d'effet observées dans le toluène entre NBu_4Br et la DC-18-C-6 (dicyclohexyl-18-crown-6) peuvent s'expliquer par le fait que NBu_4Br est un moins bon agent de transfert de phase solide-liquide que l'éther-couronne.¹⁶

Il est connu que l'éther-couronne DC-18-C-6, comme le DME et les glymes, brisent les agrégats des énolates potassiques présents dans le toluène.¹⁷ Ceci conduit à une augmentation de la nucléophilie et de la basicité des énolates, qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse d'alkylation mais aussi une

Tableau 2. Alkylation de la méthyl-2 cyclohexanone par CH_3I , toluène à 50°

Conditions	t_b	Rdt (%)	2	3C	3T	4	5
Sans agent de transfert	15	70	56	21.5	5.5	12	5
+ NBu_4Br (0.4 équiv.)	15	65	52.5	17.5	5.5	20	4.5
+ DC-18-C-6 (0.3 équiv.)	1	57	32.5	21	25	20	1.5
	5	80	25	18	13	38.5	5.5
+ DC-18-C-6 (0.3 équiv.)							
ICH_3 (1.5 équiv.)	2	56.5	52	21	3	20	4

KOH_t (8 équiv.); CH_3I (3 équiv.); Méthode A.

Tableau 3. DME à 50°

Méthode (température)	Temps (h)	1	Rdt	2	3C	3T	4	5
A 20°	20	13.5	71	55	12.5	3	23.5	6
B ^a 20°	23	9	58	62	10	—	22	6
C 20°	3	13	59	65	14	3	16	2
A ^b 50°	3	40.5	47	74	13	2	9	2
A 50°	3	20	72.5	60.5	14	2.5	19	4
B 50°	3	28	72	65.5	12.5	2	16	4
Ph ₃ CK/DME } Réf. 14		23	77	53	12		35	
NaH/DME }		48	52	35	50		15	

KOH (6 équiv.); CH₃I (3 équiv.); 3 h.

Méthode A; mélange des réactifs au début de la réaction.

Méthode B; addition lente du mélange cétone/agent alkylant à la base.

Méthode C; addition lente de l'agent alkylant à un mélange concentré de cétone et de base.

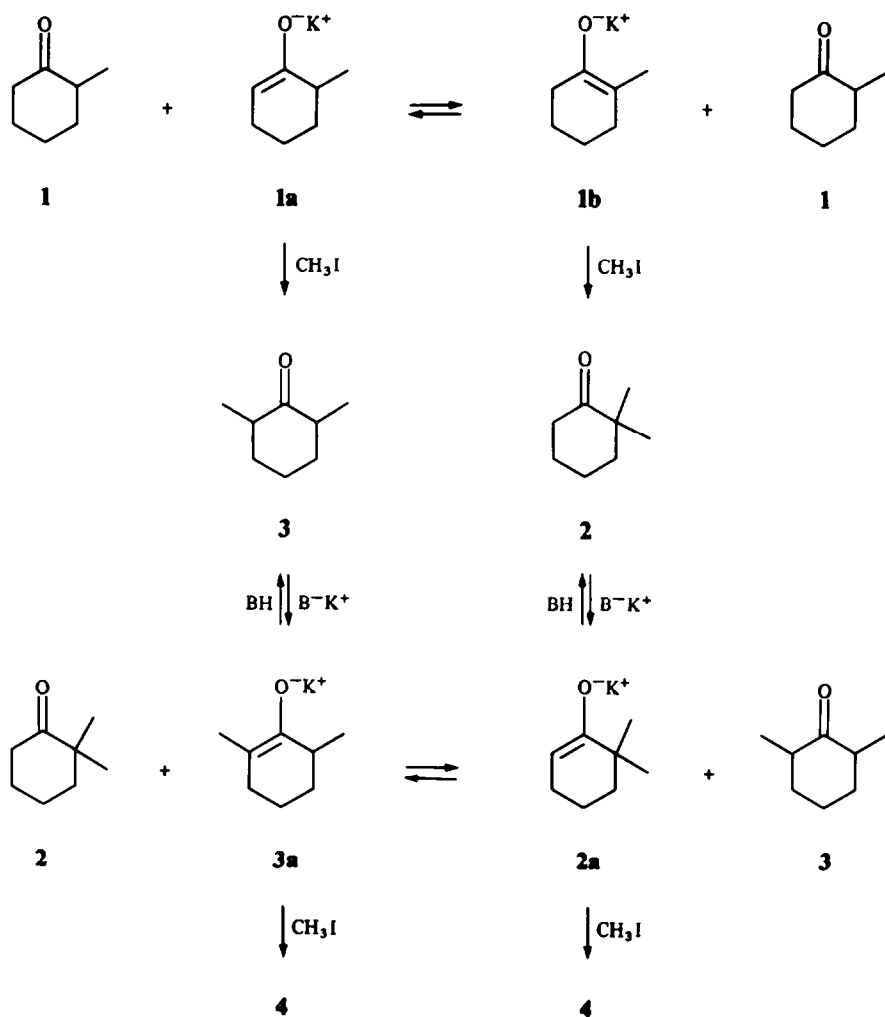
^a 8 équiv. KOH_f.^b KOH_{nf}, réaction bloquée au bout de 3 h.

Schéma 1. Méthylation de la méthyl-2 cyclohexanone.

perte de sélectivité.¹⁴ Le DME permet de réaliser une activation moyenne.

La surface de la base n'a aucun effet sur la régiosélectivité de la monoalkylation de la méthyl-2 cyclohexanone. Dans le DME, nos résultats sont voisins de ceux obtenus antérieurement en milieu homogène dans des conditions thermodynamiques d'alkylation des énolates **1a** et **1b**. La basicité de KOH n'est pas suffisante pour déplacer notablement l'équilibre d'ionisation de la cétone.

La formation prépondérante du produit monoalkylé **2s** s'explique par la plus grande stabilité et la plus grande réactivité de l'énolate **1b** par rapport à **1a**;¹⁹ par ailleurs, la polyalkylation provient essentiellement de **3**, **3a** s'alkylant plus vite que **2a**²⁰ (Schéma 1).

En présence d'éther-couronne ou dans le triglyme, la réaction d'alkylation est très accélérée, ce qui permet de piéger en partie l'énolate cinétique **1a** et d'augmenter la proportion de **3** (Tableau 2, No. 3, 2/3 = 45/55).

2. ALKYLATION PAR LE BROMURE DE BENZYLE

Le bromure de benzyle est plus réactif que l'iodure de méthyle.²¹

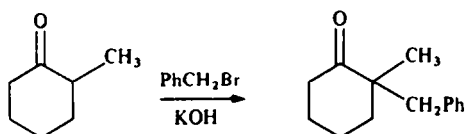
Etant donné les résultats précédents, seules les méthodes A et B dans le DME ont été retenues.

(a) Cétones benzyliques (Tableau 4)

Le dérivé monoalkylé $\text{PhCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{COR}$ est obtenu seul, avec un bon rendement, à température ordinaire.

(b) Méthyl-2 cyclohexanone (Tableau 5)

La monoalkylation est unique et régiosélective.



Quelles que soient les modifications expérimentales, addition de tamis moléculaire pour absorber l'eau formée, agitation aux ultra-sons, le rendement maximal ne dépasse pas 70% dans le meilleur des cas. Cependant, il est tout-à-fait comparable à ceux de la littérature, 84% obtenu à partir de l'éther silylé correspondant, alors que la méthode utilisée nécessite la préparation et l'isolement de l'éther.²¹

La diminution du rendement, observée au cours du temps, indique une dégradation du produit de la réaction. Elle a été confirmée en soumettant un échantillon du dérivé isolé aux mêmes conditions réactionnelles : il en reste seulement 55 à 60% au bout de 3 h, comme au bout de 20 h. La formation de produits

Tableau 5. Alkylation de la méthyl-2 cyclohexanone par PhCH_2Br

Conditions	Méthode	Temps de réaction	Rdt (%) 2'
DME à 50° KOH_t	A	2 h	59.5
DME à 50° KOH_t + Tamis	A	30 min	59
DME à 50° KOH_t , ultrasons	A	30 min	56.5
DME à 50° NaOH_t	A	2 h	52
DME à 50° KOH_{nf}	B	3 h	67
DME à 50° KOH_t	B	30 min	50
		1 h	73
		4 h	61

KOH ou NaOH (6 équiv.); PhCH_2Br (3 équiv.).

Au bout des temps indiqués, le rendement maximal est atteint et diminue ensuite comme le montre le dernier exemple.

acides a été mise en évidence. Cette dégradation pourrait s'expliquer par une ouverture du cycle provoquée par l'addition nucléophile de HO^- sur le carbonyle (Schéma 2).

L'ouverture d'arylcétones non énolisables est bien connue (réaction de Haller-Bauer),²³ mais les cas signalés pour des cétones énolisables sont beaucoup plus rares. Avec les dérivés *gem*-disubstitués de la cyclohexanone, la formation de produit ouvert a été signalée uniquement lorsqu'un des substituants est électro-attracteur (dérivé α,β -éthylénique ou phénylnique).^{1a,17}

3. ALKYLATION DES ALDEHYDES

Nous avons alkylé dans le DME deux aldéhydes portant un seul hydrogène en α , l'éthyl-2 hexanal et l'isobutyraldéhyde, qui peuvent donner 2 produits résultant soit d'une C-, soit d'une O-alkylation (Schéma 3).

Pour limiter l'aldolisation, la réaction a été conduite dans le DME selon la méthode B.

Résultats (Tableaux 6 et 7)

La réaction d'alkylation de l'isobutyraldéhyde est très sensible au degré d'hydratation de la potasse : le rendement diminue lorsque la proportion d'eau augmente. Dans nos conditions, l'alkylation par les bromures de benzyle et d'allyle conduit à des rendements légèrement plus faibles que ceux obtenus en transfert de phase.^{24,26}

Avec le bromure de benzyle, nous avons obtenu

Tableau 4. Alkylation de PhCH_2COR par PhCH_2Br

R	Conditions	Rdt	2/3
Ph	DME, t.a., 60 mn	90	$\geq 95/5$
CH_3	DME, t.a., 90 mn	90	$\geq 95/5$

KOH_t (2 équiv.); PhCH_2Br (1.5 équiv.).

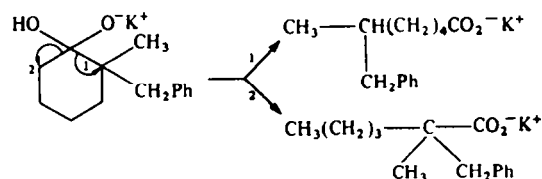


Schéma 2.

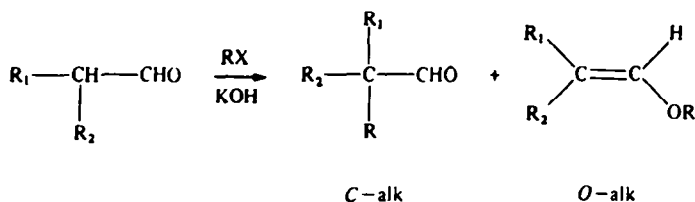


Schéma 3.

uniquement les dérivés C-alkylés de l'un ou l'autre des aldéhydes, alors que le transfert de phase donne un mélange de produits C- et O-alkylés.^{24,26}

L'alkylation par les iodures ne se fait qu'avec l'éthyl-2 hexanal, et le rapport de C/O alkylation augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Les rendements et les proportions C/O des produits sont très voisins de ceux provenant de l'alkylation des énolates préformés par action de KH dans le THF.²⁷

Discussion

Il est connu que la substitution du carbone en α de la fonction aldéhyde dans l'éthyl-2 hexanal, défavorise l'aldolisation et conduit à des rendements plus élevés que ceux résultant de l'alkylation de l'isobutyraldéhyde.^{1b} Cependant, l'accessibilité plus faible de ce carbone en α favorise la O-alkylation, connue pour augmenter avec l'encombrement de la chaîne alkyle de l'halogénure.^{28a,b}

En transfert de phase, l'alkylation de l'isobutyraldéhyde a lieu vraisemblablement par l'iodure d'allyle, plus réactif, et formé par une réaction de Finkelstein sur le bromure.



L'augmentation du rendement en produit d'alkylation de l'isobutyraldéhyde, quand le degré d'hydratation de la base diminue, peut s'expliquer par une diminution concomitante de la réaction d'aldolisation (Schéma 4).

L'aldolisation est une réaction équilibrée, dans laquelle intervient une étape de protonation qui est défavorisée par déshydratation. En outre, l'évolution relative de ces deux réactions compétitives par désolvatation des espèces mises en jeu peut s'expliquer par la théorie des perturbations^{30a,b} déjà évoquée dans la littérature pour des cas comparables.³¹⁻³³

(i) En ce qui concerne les interactions coulombiennes, la désolvatation du groupe carbonyle entraîne une dépolarisation de la liaison C=O, et donc une diminution de la charge sur le carbone ce qui défavorise l'aldolisation.

(ii) Du point de vue des interactions orbitales, la désolvatation entraîne une élévation des niveaux énergétiques des orbitales haute occupée de l'énolate et basse vacante de l'aldéhyde ou de l'halogénure selon l'ordre :



Le rapprochement plus marqué des orbitales de l'énolate et de l'halogénure favorise l'alkylation.

Tableau 6. Alkylation de l'éthyl-2 hexanal, DME à 50°

Agent alkylant (équiv.)	KOH (équiv.)	Temps de réaction (h)	Rdt (%) (C + O)	C/O alk.
CH ₃ I	(4) 6	4	84	87/13
C ₂ H ₅ I	(4) 6	3	78	70/30
nC ₄ H ₉ I	(4) 6	3	58.5	52/48
PhCH ₂ Br	(2) 4	2	95	≥ 95/5
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	(2) 6	2	98	≥ 95/5

Tableau 7. Alkylation de l'isobutyraldéhyde, DME à 50°

Agent alkylant (équiv.)	KOH	Temps de réaction (h)	Température	Rdt en C-alk.
PhCH ₂ Br	(3) KOH _{nr}	2	t.a.	55
	KOH _r	2	t.a.	68
PhCH ₂ Br	(3) KOH _{nr}	2	50°	67
	KOH _r	2	t.a.	81
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	(4) KOH _{nr}	4	50°	17
	KOH _r	4	t.a.	28

KOH (6 équiv.).

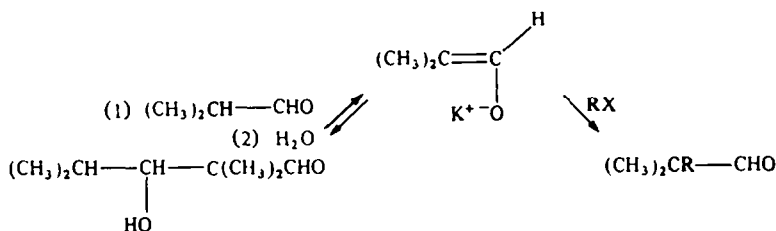


Schéma 4.

CONCLUSION

Ce travail montre que la combinaison KOH_t/DME permet d'engendrer des énolates de cétones et d'aldéhydes non activés, et de les alkyler avec des rendements satisfaisants et une sélectivité comparable aux meilleurs résultats antérieurs.

Ces résultats confirment la forte basicité de la potasse déshydratée en suspension dans un solvant organique complexant les cations alcalins, et son aptitude à remplacer des bases fragiles telles que KH , $tBuOK$, Ph_3CK . Dans le cas de la méthyl-2-cyclohexanone, cette méthode donne de bons résultats tant du point de vue rendement que de la sélectivité, alors que les conditions de transfert de phase solide-liquide conduisent à une forte polyalkylation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le toluène est distillé sur sodium, le DME et le dioxane sur CaH_2 . Les glymes sont d'abord placés sur alumine neutre puis distillés sous vide sur $LiAlH_4$. Les éthers sont conservés sous argon.

La potasse est fondue par petites quantités dans un creuset en nickel, puis coulée et broyée dans un mortier sous boîte à gants. La proportion d'eau qu'elle contient est déduite d'un dosage de la base au pH mètre par une solution d' HCl .

Description des Différentes Methodes d'Alkylation

Toutes les expériences sont réalisées sous argon.

Méthode A. Cétone (2.10^{-3} mole), x équivalents d'agent alkylant sont pesés dans une fiole jaugée de 10 ml. Le mélange complété à 10 ml avec le solvant (toluène, DME...) est versé en une fois sur la potasse en suspension dans 10 ml de solvant. Le mélange réactionnel est agité à température désirée. Après refroidissement éventuel, 10 ml d'eau sont ajoutés, ainsi que 10 ml d'éther dans le cas où le solvant est le DME. La phase aqueuse est alors acidifiée par H_2SO_4 et extraite plusieurs fois à l'éther. Les différentes fractions étherées ou organiques sont réunies, lavées à l'eau, puis avec une solution saturée en $NaCl$. La phase organique est ensuite séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée.

Méthode B. Le contenu de la fiole jaugée est versé dans une ampoule à brome et est introduit goutte à goutte en 1 h sur la potasse en suspension dans le solvant.

Méthode C. La cétone est pesée dans une fiole de 10 ml, additionnée de solvant et versée dans le ballon réactionnel. La potasse est introduite en une fois sous agitation. L'iodure de méthyle dans les 10 ml de solvant est ajouté goutte à goutte en 1 h.

Techniques de Dosage

Alkylation des cétones benzylques. Le dosage différents produits d'alkylation est effectué en RMN du proton, en présence d'un étalon interne, sur un appareil Varian T60, le TMS servant de référence. RMN dans CCl_4 : seuls sont mentionnés les signaux intervenant dans le dosage. Alkylation de la benzylphénylcétone: étalon anisole 3.70 s (3H);

$PhCH_2COPh$ 4.19 s (2H); $PhCH(CH_3)COPh$ 4.62 q (1H), 1.51 d ($J = 7$ Hz) (3H); $PhC(CH_3)_2COPh$ 1.57 s (6H); $PhCH(CH_2Ph)COPh$ 4.75 t ($J = 7$ Hz) (1H), 3.01 et 3.53 système AB dédoublé ($J_1 = 14$ Hz, $J_2 = 7$ Hz) (2H). Alkylation de la benzylméthylcétone: étalon CH_2Cl_2 5.36 s (2H); $PhCH_2COCH_3$ 3.72 s (2H); $PhCH(CH_3)COCH_3$ 3.77 q (1H), 1.36 d ($J = 7$ Hz) (3H); $PhC(CH_3)_2COCH_3$ 1.45 s (6H); $PhCH(CH_2Ph)COCH_3$ 3.85 t ($J = 7$ Hz) (1H), 2.68 et 3.67 système AB dédoublé ($J_1 = 14$ Hz, $J_2 = 7$ Hz) (2H), 1.9 s (3H).

Alkylation de la méthyl-2 cyclohexanone. Les dosages des différents produits sont effectués en CPG sur un appareil Girdel, en présence d'un étalon interne introduit dès le début de la réaction. L'évolution de la réaction est suivie au cours du temps par prélèvement de 1 à 2 μ l du liquide surnageant: celui-ci est ensuite injecté directement en CPG.

Alkylation par l'iodure de méthyle. Les produits de référence ayant servi pour l'étalonnage sont les produits commerciaux Aldrich. Les dosages sont réalisés par le calcul des surfaces relatives, à l'aide d'un intégrateur (Shimadzu, CR1B, Chromatopac).

Conditions CPG: colonne SE30 10%, 6 m, température du four 100°, température des injecteur et détecteur 110°, pression d'azote 2.5 kg: méthyl-2 cyclohexanone (1) 20.1 mn; diméthyl-2,2 cyclohexanone, (2) 25.9 mn; trans-diméthyl-2,6 cyclohexanone (3t), 27.3 mn; cis-diméthyl-2,6 cyclohexanone (3c), 29.5 mn; triméthyl-2,2,6 cyclohexanone (4), 34.8 mn; tétraméthyl-2,2,6,6 cyclohexanone (5), 41.8 mn; étalon tertibutyl-4 toluène 51.2 mn. Facteurs de réponse: $k = 1.92$ pour la méthyl-2 cyclohexanone et 1.73 pour les différents produits d'alkylation.

Alkylation par le bromure de benzyle. La benzyl-2 méthyl-2 cyclohexanone (2'), a été isolée après avoir chromatographié le mélange réactionnel, après les traitements habituels, sur plaque de silice F254 Merck, éluant pentane-éther 95:5, $R_f = 0.2$. Le spectre RMN est conforme à celui d'un échantillon préparé selon la méthode de House *et al.*²² à partir de l'acétate d'énol.

Conditions CPG: colonne SE 30 10%, 6 m, température du four: 200°, température de l'injecteur: 220°. Pression d'azote: 2.5 kg. Etalon interne tétradécane, 13.5 mn; benzyl-2 méthyl-2 cyclohexanone 32.3 mn. Facteur de réponse: $k = 1.80$.

Alkylation des aldéhydes. Tous les dosages des produits de C- et O-alkylation sont effectués en RMN dans $CDCl_3$, en présence d'un étalon interne, le benzaldéhyde, par intégration des signaux relatifs aux protons aldéhydiques de l'étalon et du produit de C-alkylation ainsi que du proton vinylique du produit de O-alkylation.

$PhCHO$: 9.9 s (1H) proton aldéhydique.

Isobutyraldéhyde.

$(CH_3)_2C(CH_2Ph)CHO$: 1.02 s (6H), 2.73 s (2H), 9.75 s (1H); $(CH_3)_2C(CH_2CHCH_3)CHO$: 1.03 s (6H), 2.19 d ($J = 7$ Hz) (2H), 4.8 à 6.1 m (3H), 9.47 s (1H).

Ethyl-2 hexanal: 9.52 d, $J = 3$ Hz (1H).

C-alk: $R = CH_2-CH=CH_2$ - 2.25 d, $J = 6$ Hz (2H), 4.86 à 6.0 m (3H), 9.45 s (1H); $R = CH_2-Ph$ - 2.8 s (2H), 9.47 s (1H); $R = CH_3$ - 1.0 s (3H), 9.33 s (1H); $R = C_2H_5$ et $R = C_4H_9$ - 9.33 s (1H).

O-Alk: $R = CH_3$ - 3.6 s (3H), 5.63 m (1H) proton vinylique; $R = C_2H_5$ - 3.71 q (2H) O- CH_2 , 5.75 m (1H); $R = C_4H_9$ - 3.33 t (2H) O- CH_2 , 5.7 m (1H).

REFERENCES

- ^{1a}H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed. Benjamin, Menlo Park (1972); ^bD. Caine, *Carbon-Carbon Bond Formation* (Edited by L. Augustine), Vol. 1, pp. 85-352. Dekker, New York (1979).
- ²E. V. Dehmlow et S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*. Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- ³H. D. Zook, W. L. Kelly et J. Y. Posey, *J. Org. Chem.* **33**, 3477 (1968).
- ⁴V. M. Andreev, A. I. Bibicheva et M. I. Shuravleva, *Zh. Org. Khim.* **10**, 1470 (1974).
- ⁵M. Fedorynski, K. Wojciechowski, Z. Matacz et M. Makosza, *J. Org. Chem.* **43**, 4682 (1978).
- ⁶D. A. White, *Synthetic Commun.* **7**, 559 (1977).
- ⁷J. H. Clark, *Chem. Rev.* **80**, 429-452 (1980).
- ⁸W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.* **44**, 304 (1967); *Inorg. Synth.* **11**, 113 (1968).
- ⁹E. Marchand, G. Morelet A. Foucaud, *C.R. Acad. Sci.* **289C**, 57 (1979); *Synthesis* 360 (1978); *Synthesis* 918 (1980).
- ^{10a}B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1363 (1955); ^bI. Elphimoff-Felkin, G. Le Ny et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 522 (1958).
- ¹¹I. Artaud et P. Viout, *Tetrahedron Letters* **22**, 1957 (1981).
- ¹²H. D. Zook et J. A. Miller, *J. Org. Chem.* **36**, 1112 (1973).
- ¹³V. Gutmann, *The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum, New York (1978).
- ¹⁴H. O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.* **28**, 3362 (1963).
- ¹⁵W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **6**, 1435 (1967).
- ¹⁶J. P. Antoine, I. de Aguirre, F. Janssens et F. Thyriion, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 207 (1980).
- ¹⁷H. E. Zaugg, J. F. Ratajczyk, J. E. Leonard et A. D. Schaeffer, *J. Org. Chem.* **37**, 2449 (1972).
- ¹⁸H. O. House, W. L. Roelofs et B. M. Trost, *J. Org. Chem.* **31**, 646 (1966).
- ¹⁹D. Caine et B. J. L. Huff, *Tetrahedron Letters* 4695 (1966).
- ²⁰D. Caine et B. J. L. Huff, *Ibid.* 3399 (1967).
- ²¹J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 533 (1970).
- ²²H. O. House, M. Gall et H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **36**, 2361 (1971).
- ²³K. E. Hamlin et A. W. Weston, *Org. Reactions* **9**, 1-36 (1957).
- ²⁴H. K. Dietl et K. C. Brannock, *Tetrahedron Letters* 1273 (1973).
- ²⁵V. G. Purohit et R. Subramanian, *Chem. Ind. (London)* 731 (1968).
- ²⁶K. Sjöberg, *Aldrichimica Acta* **13**, 56 (1980).
- ²⁷P. Groenewegen, H. Kallenberg et A. Van der Gen, *Tetrahedron Letters* 1273 (1973).
- ^{28a}H. D. Zook, T. J. Russo, E. F. Ferrand et D. S. Stotz, *J. Org. Chem.* **33**, 2222 (1968); ^bW. J. Lenoble, *Synthesis* **2**, 1, (1970).
- ²⁹G. Bram, D. Cabaret, E. D'Incan, N. Maigrot et Z. Welvart, *J. Chem. Res. (S)* 86 (1982).
- ^{30a}G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968); ^bI. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, New York (1976).
- ³¹A. Loupy, J. Seyden-Penne et B. Tchoubar, *Tetrahedron Letters* 1677 (1976).
- ³²O. Eisenstein, J. M. Lefour et C. Minot, *Ibid.* 1681 (1976).
- ³²J. M. Lefour et A. Loupy, *Tetrahedron* **34**, 2597 (1978).