

ACTION DU CHLORURE D'ACETYLE ET DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE
SUR LE NITRONATE DE LITHIUM DERIVE DU PHENYL-2 NITROETHANE.
REACTIVITE ELECTROPHILE OU DIPOLAIRE, EN FONCTION DU MILIEU,
DE L'OXYDE DE NITRILE INTERMEDIAIRE FORME

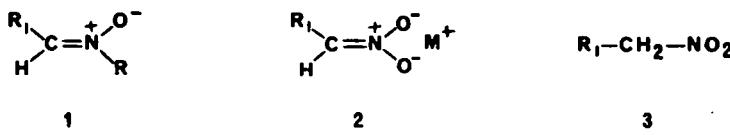
M. CHEREST et X. LUSINCHI

Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif/Yvette, France

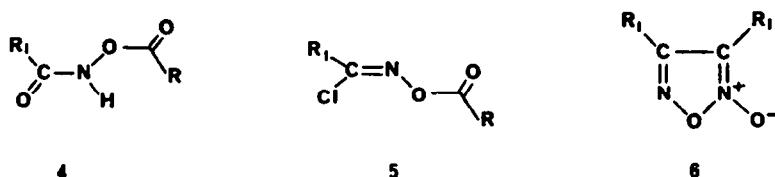
(Received in France 14 April 1986)

Abstract - The lithium nitronate salt derived from 2-phenyl nitroethane reacts with acetic anhydride and with acetyl chloride to give an intermediate nitrile oxide. Depending on the protonating character of the medium, this latter can react either as a 1,3 dipole to give the furoxan or, in the presence of a dipolarophile, the corresponding adduct ; or as an electrophile leading to the chlorooxime or to derivatives of benzohydroxamic acid. The formation of the nitrile oxide, by loss of acetic acid from a nitronic-acetic mixed anhydride, appears to be the most plausible reaction pathway accounting for the above observations.

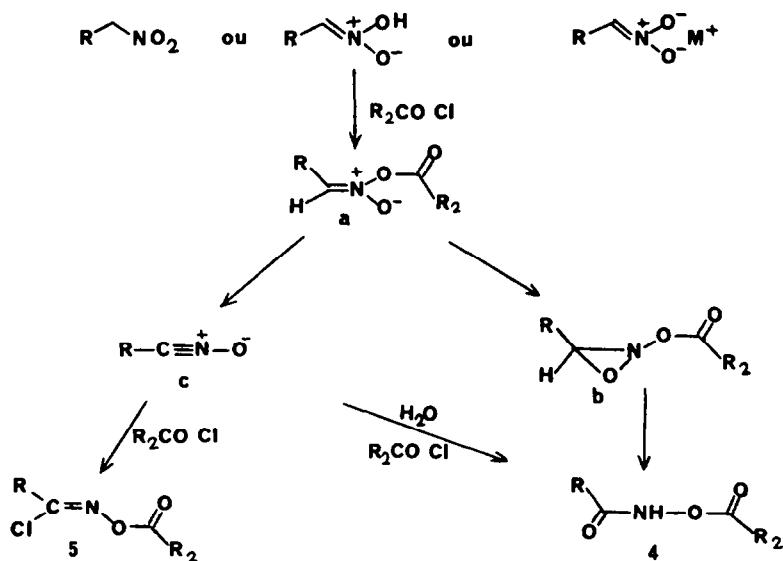
L'analogie structurale entre une nitrone 1 et un nitronate 2 peut suggérer une analogie réactionnelle entre les deux fonctions. Pour l'action d'un chlorure ou d'un anhydride d'acide la comparaison est rendue difficile par manque d'information concernant les nitronates. Si pour une nitrone les facteurs déterminants ont été récemment précisés (16), pour un nitronate les informations disponibles, dont certaines sont très anciennes (1 a-e) restent fragmentaires et parfois divergentes. C'est ainsi que l'action d'un chlorure d'acide sur un nitronate 2 dérivé



d'un nitro-alcane primaire 3 peut conduire à un acide hydroxamique O-acylé 4 (2,3), réaction considérée comme générale (12, p. 464), ou à une chloro-oxime O-acylée 5 (4).



Les interprétations proposées, bien que s'accordant sur la formation initiale d'un anhydride mixte a (schéma 1) sont par ailleurs diverses. Cet anhydride se réarrangerait par l'intermédiaire d'une structure oxaziridine b pour conduire à l'acide hydroxamique O-acylé 4 (3). Une autre voie passerait par la formation d'un oxyde de nitrile c qui réagirait par addition d'eau et acylation (l'origine de l'eau restant imprécise) (2). L'oxyde de nitrile pourrait également conduire à la chlorooxime acylée par addition 1-3 du chlorure d'acide (5), (6).



S c h é m a 1

La formation intermédiaire d'un oxyde de nitrile est étayée dans certains cas par l'isolement d'un furoxanne 6 (5) résultant d'une dimérisation (7) ou par piégeage par un dipolarophile (5).

En fait les données publiées jusqu'à présent ne constituent pas une étude de réactivité suffisamment détaillée qui permette de vérifier les interprétations proposées, ces dernières par ailleurs ne tenant généralement compte que d'une partie des interprétations possibles.

Une étude réactionnelle effectuée sur le nitronate de lithium 8 dérivé du phényl-2 nitro-éthane a montré que ce substrat réagissait différemment selon les conditions et que l'action comparée du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique permettait de sélectionner parmi les voies réactionnelles possibles une voie permettant de rendre compte de façon plus cohérente de l'ensemble des faits observés.

Action du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique sur le nitronate 8

Dans l'éther le chlorure d'acétyle est sans action sur le phényl-2 nitroéthane, il réagit par contre sur le nitronate de lithium correspondant 8 et les résultats obtenus dans diverses conditions ont été rassemblés dans le Tableau 1

TABLEAU 1

Action du chlorure d'acétyle sur le nitronate 8 (température ambiante)

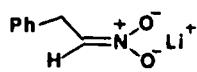
Entrée	CH ₃ COCl éq. mol.	Milieu	Temps	Produits % a)						Bilan
				<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>6b)</u>	<u>7</u>	
1	1	Et ₂ O	22h	14,7	23,6		7,3	23,6	26,7	95,9
2	4,5	Et ₂ O	20h	74	15	10				99
3	7,7	EtOH 95°	1h	81					14	95
4	6	EtOH 95° + HCO ₃ Na (10 éq)	10mn					78	22	100
5	8,7	H ₂ O + AcONa	20mn	11		6			73	90
6	8,8	EtOH 95° + AcONa (4,8 éq)	20mn	quant					trace	100
7	3	Py	10mn		85				6	91

a) Les rendements sont obtenus par évaluation des quantités relatives de produits sur le spectre de RMN du produit brut en tenant compte du rendement de ce dernier. Le milieu en fin de réaction est traité par une solution aqueuse de HCO₃Na qui au contraire d'une solution de soude est sans action sur 9 et 11.

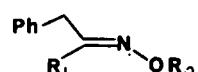
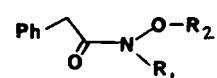
b) R₁ = CH₂-C₆H₅.



7



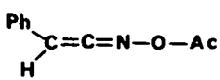
8

9 R₁=Cl R₂=H11 R₁=H R₂=Ac10 R₁=Cl R₂=Ac12 R₁=R₂=Ac

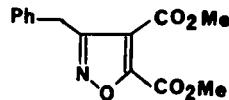
Ce tableau fait ressortir une variation notable des résultats en fonction des conditions. La chloro-oxime 9 est obtenue avec un haut rendement dans l'éthanol à 95° en présence ou non d'acétate de sodium avec comme seul produit secondaire le dérivé nitré 7 (entrées 3 et 6). En présence d'hydrocarbonate de sodium c'est le furoxanne 6 qui est formé (entrée 4). Avec une suspension de nitronate dans l'éther apparaissent secondairement des dérivés de l'acide hydroxamique 11 et 12, et les résultats diffèrent notablement selon qu'un équivalent molaire ou un excès de chlorure d'acide est mis en jeu (entrées 1 et 2). Dans la pyridine la chloro-oxime acétylée 10 est obtenue avec un haut rendement (entrée 7).

Une chloro-oxime est plus généralement obtenue par halogénéation d'une oxime (8 p. 743). Son obtention par action d'un chlorure d'acide sur un nitronate n'a été qu'exceptionnellement signalée (9). Le plus souvent cette action conduit à une chloro-oxime O-acétylée (4-6) ou à un acide hydroxamique O-acétylé (2,3).

En milieu alcalin la chloro-oxime 9 conduit au furoxanne 6 ($R_1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), réaction connue qui résulte de la dimérisation de l'oxyde nitrile intermédiairement formé (8 p. 750). Par acétylation dans la pyridine la même chloro-oxime conduit au dérivé O-acétylé 10. Ce dernier, contrairement à la chloro-oxime 9 ne réagit pas avec la soude à la température ambiante. Dans la pyridine à 65° il conduit à la cétène-oxime O-acétylée 13, dont la structure est établie sur



13



14

l'ensemble des données décrites dans la partie expérimentale. Il ne semble pas que la littérature contienne d'exemple de cétène-oxime O-acétylée et seulement deux exemples de cétène-oximes ont été décrits (10).

L'acide hydroxamique O-acétylé 11 est caractérisé par sa solubilité dans une solution aqueuse alcaline (11, p. 379). Sa structure est confirmée par identification avec le produit d'acétylation de l'acide hydroxamique correspondant préparé lui-même par action de l'hydroxylamine sur le phényl-2 acétate d'éthyle. Il est connu que les acides hydroxamiques sont sélectivement monoacétylés à l'oxygène (11, p. 379).

Les résultats obtenus avec l'anhydride acétique en excès sont rassemblés dans le Tableau 2. L'acide hydroxamique diacétylé 12 est obtenu avec un rendement élevé dans l'éther après un temps prolongé (entrée 1). Dans un temps court le dérivé mono-acétylé 11 est obtenu accompagné du furoxanne 6 ($R_1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) (entrée 2). Dans la pyridine une quantité notable de cétène-oxime O-acétylée 13 est formée (entrée 9).

Réaction en présence d'acétylène dicarboxylate de méthyle

Des réactions de condensation 1-3 dipolaires ont été effectuées à partir des nitronates en présence d'un chlorure ou d'un anhydride d'acide et d'un dipolarophile éthylénique ou acétylénique (3,5). Selon les auteurs l'intermédiaire dipolaire formé *in situ* serait soit un oxyde de nitrile (5) soit un anhydride mixte résultant de l'action de l'agent acylant sur le nitronate (3).

TABLEAU 2

Action de l'anhydride acétique sur le nitronate 8 (température ambiante)

Entrée	Ac ₂ O éq.mol.	Solvant	Conditions	Produits % a)						bilan
				<u>11</u>	<u>12</u>	<u>6^{b)}</u>	<u>7</u>	<u>13</u>	<u>9</u>	
1	3	Et ₂ O	65h.		82		13			95
2	3	Et ₂ O	10mn puis H ₂ O 15mn	44		38	17			99
3	3	Et ₂ O-H ₂ O	1h.	47		23	23			93
4	3	Et ₂ O-H ₂ O	3mn puis NaOH (H ₂ O 15mn)	13		69	16			98
5	3	Et ₂ O-H ₂ O	NaOH - 15mn			76				76
6	3	EtOH, 95°	1h.	49,8	trace	19,4	27,6			96,8
7	3	EtOH 95°-H ₂ O 20mn 1/1		41,7	trace	28,3	23,6			93,6
8	3	EtOH 95°	ClLi (10 éq) 10mn	17	4	5	29		38	93
9	3	Py	15mn	13			43	37		93

a) les rendements sont évalués à partir du rendement en produit brut et du rapport des produit mesuré sur le spectre de RMN ¹H. b) R₁ = CH₂-C₆H₅.

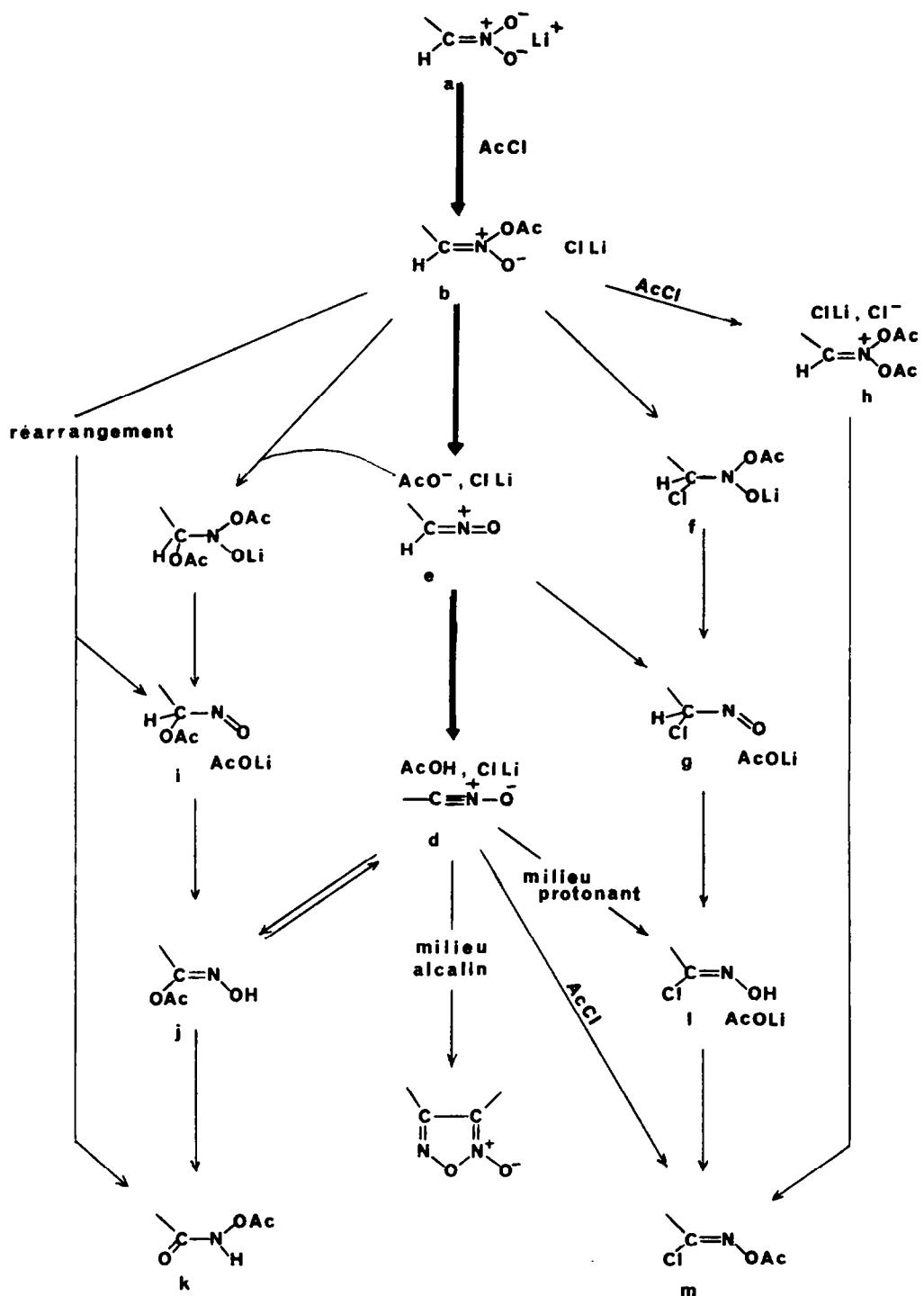
Plus généralement les mêmes condensations sont effectuées à partir d'une chloro-oxime et d'un dipolarophile en présence d'une base. L'intermédiaire est alors un oxyde de nitrile.

Avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle comme dipolarophile trois réactions ont été effectuées dans les conditions et avec les résultats suivants :

- Préparation préalable de la chloro-oxime dans l'éthanol (tableau 1, entrée 3) suivie de condensation avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle dans le chlorure de méthylène en présence d'une solution aqueuse de soude : adduit 14, 82,5% ;

- Action du chlorure d'acétyle dans l'éther sur un mélange du nitronate et de l'acétylène-dicarboxylate de méthyle : adduit 14, 25% ; chloro-oxime 68% ;

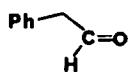
- Action de l'anhydride acétique dans l'éther sur le même mélange : adduit 59%, dérivé nitré 36%, absence de furoxanne 6 (R₁ = CH₂-(C₆H₅) et de l'acide O-acétyl hydroxamique 11.



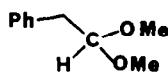
Schema 2

Interprétation des résultats

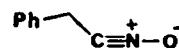
Quelques propriétés du nitronate 8 sont à préciser au préalable. Ce nitronate est soluble dans l'eau et l'éthanol, et insoluble dans les solvants tels que l'éther ou le chlorure de méthylène. En présence d'acide acétique et d'eau il conduit quantitativement au dérivé nitré. En présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique, dans les conditions de la réaction de Nef (12, p. 384), il conduit en milieu aqueux au phényl-acétaldéhyde 15 et en milieu méthanolique au diméthyl-cétal correspondant 16.



15



16



17

Pour les réactions effectuées en milieu anhydre traitées ensuite par une solution aqueuse alcaline le nitronate qui n'aurait pas réagi reste dans la phase aqueuse. Si la phase organique contient du dérivé nitré c'est que ce dernier s'est formé au cours de la réaction en milieu anhydre.

Les schémas 2 et 4, correspondant respectivement à l'action du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique, rassemblent les voies possibles déjà proposées ou raisonnablement imaginables qui peuvent rendre compte des résultats observés.

La première étape, formation d'un anhydride mixte selon a + b est commune aux deux schémas. Elle est très généralement admise et rend compte de l'activation du nitronate. A partir de nitronates dérivés de nitro-alcanes secondaires de tels anhydrides mixtes ont été effectivement isolés (12 p. 401).

Des différentes voies possibles seule celle proposée par Mc KILLOP et KOBYLECKI (3) paraît a priori peu probable. Elle fait en effet intervenir une isomérisation nitrone + oxaziridine qui n'est obtenue que par voie photochimique (13). Cependant un autre réarrangement faisant intervenir l'intermédiaire j peut être envisagé selon le schéma 3 :

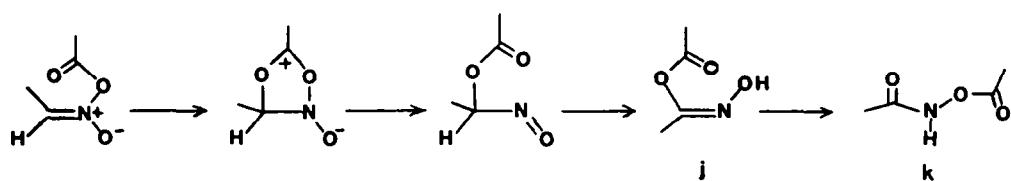


Schéma 3

Un tel intermédiaire a été proposé par DIGNAN et Coll. (14) pour rendre compte de l'action de l'acide acétique sur un oxyde de nitrile (schéma 5).

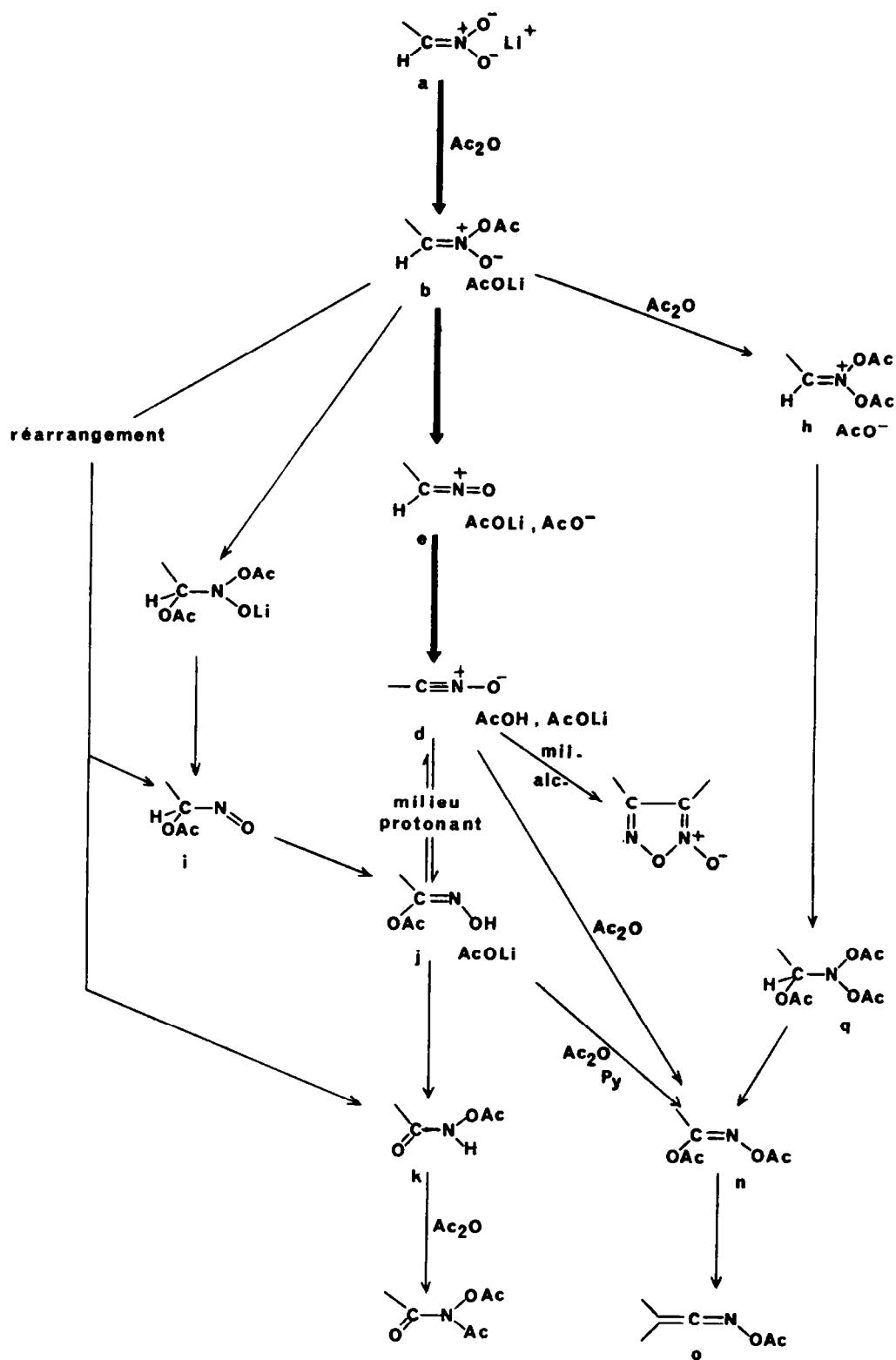


Schéma 4

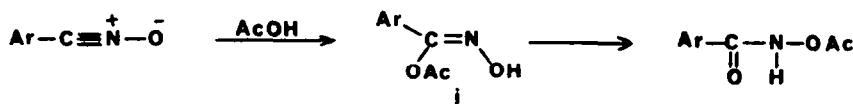


Schéma 5

L'intermédiaire j doit avoir une structure Z pour que le réarrangement se fasse sur l'oxygène (14). Cette condition peut être remplie si, selon une suggestion de JUST et DAHL (15) le groupement acétyle participe au réarrangement de l'intermédiaire nitroso selon le schéma 6 :

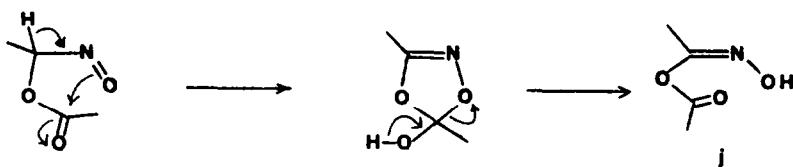


Schéma 6

La voie du réarrangement ne peut donc être exclue a priori. Cependant, à première vue, il semble que cette voie ne puisse rendre compte que de la formation de l'acide hydroxamique O-acylé, la chloro-oxime 9 ne pouvant résulter que de l'addition de l'ion chlorure libéré dans la première étape sur un intermédiaire électrophile b, e ou d. La même voie peut être suivie avec l'anhydride acétique. En effet en présence d'ion chlorure la chloro-oxime 9 est obtenue en concurrence avec l'acide hydroxamique O-acylé 11 (tableau 2, entrée 8). Ce dernier pourrait donc également résulter d'un piégeage de l'ion acétate.

Le fait qu'avec le chlorure d'acétyle (Tableau 1, schéma 2) la chloro-oxime soit obtenue exclusivement (entrées 3 et 6) ou très préférentiellement (entrée 2) pourrait faire croire à une attaque rapide de l'ion chlorure sur l'anhydride mixte b (schéma 2, voie a + b + f + g + l). L'examen par RMN ¹H de la réaction dans le deutério-chloroforme établit que l'étape lente est la première et que de l'anhydride acétique apparaît immédiatement dans le milieu. Les ions acétates et chlorures sont donc présents dès le début mais l'ion acétate est piégé par le chlorure d'acétyle. Cette observation explique, dans le cas du chlorure d'acétyle, l'addition préférentielle de l'ion chlorure non modifiée par addition d'acétate (Tableau 1, entrée 6), alors qu'avec l'anhydride acétique l'ion chlorure concurrence l'ion acétate (Tableau 2, entrée 8). De la même façon, les différences observées selon que le chlorure d'acétyle est utilisé en quantité stoechiométrique ou en excès (Tableau 1, entrées 1 et 2) s'expliquent par le fait que dans le premier cas, le chlorure d'acide étant consommé à mi-réaction celle-ci se poursuit avec l'anhydride acétique formé, ce qui peut être observé par RMN. Ces observations n'apportent donc pas d'informations quant à la voie suivie.

Avec l'anhydride acétique (Tableau 2, schéma 4) des différences observées selon que la réaction est effectuée en présence ou en absence d'eau ont permis de mettre en évidence la formation intermédiaire d'un oxyde de nitrile. Dans l'éther, l'acide hydroxamique diacylé 12 est obtenu avec un haut rendement (entrée 1). Le dérivé mono-acylé 11 peut être obtenu par diminution du temps de réaction mais il est alors accompagné par le furoxanne 6 (entrée 2). Ce

dernier n'a pu se former qu'au cours du traitement ultérieur par l'eau. En fait dans un mélange éther-eau, dans lequel le nitronate est soluble, un résultat analogue est observé (entrée 3). Un intermédiaire de la réaction évolue donc différemment selon que le milieu contient ou non de l'eau. Cet intermédiaire peut être observé par RMN ¹H. Dans le deutériochloroforme il est possible de suivre la formation de l'acide hydroxamique O-acylé 11 qui disparaît ensuite progressivement aux dépens du dérivé diacylé 12. Si dans les premières minutes de la réaction le milieu est agité avec de l'eau, un singulet à 3,82ppm apparaît immédiatement et disparaît ensuite progressivement aux dépens des signaux du dérivé monoacylé et du furoxanne. Cet intermédiaire est également observable au cours de la réaction en milieu anhydre, mais il est alors d'une très faible intensité et persiste tant qu'il se forme de l'acide hydroxamique O-acylé. Ce signal a pu être attribué à l'oxyde de nitrile 17 de la façon suivante : Une solution de la chloro-oxime 9 dans le deutériochloroforme est agitée au contact d'une solution de soude, et observée par RMN. Le singulet à 3,78ppm correspondant au méthylène benzylique de la chloro-oxime est immédiatement remplacé par un singulet à 3,82ppm qui disparaît ensuite progressivement aux dépens des signaux du furoxanne. Ce signal peut donc être attribué au méthylène benzylique de l'oxyde de nitrile 17. La réactivité de ce dernier a pu être précisée. Dans les mêmes conditions alcalines en présence d'acétate de sodium aucun changement n'est observé. En présence d'un tampon acétate de sodium-acide acétique la chloro-oxime ne disparaît que progressivement ; le signal de l'oxyde de nitrile est présent mais de faible intensité et disparaît progressivement aux dépens des signaux de l'acide hydroxamique O-acylé. La chloro-oxime conduit donc très rapidement à l'oxyde de nitrile en milieu alcalin et plus lentement en présence d'un tampon acétique-acétate. En absence de catalyse acide l'oxyde de nitrile réagit en tant que dipôle et se dimérisé, en présence d'un catalyseur acide il réagit comme électrophile et additionne l'ion acétate (schéma 7). L'intermédiaire j n'est pas observé en RMN.

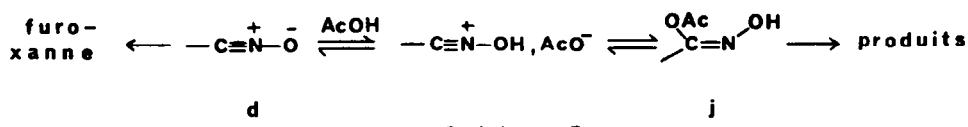


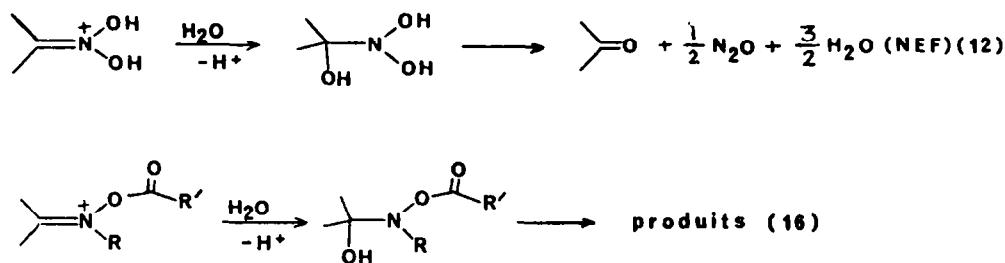
Schéma 7

La formation intermédiaire d'un oxyde de nitrile réagissant comme électrophile ou comme dipôle selon qu'il est protoné ou non permet de rendre compte de certains résultats. En milieu anhydre l'oxyde de nitrile formé en même temps qu'un équivalent d'acide acétique serait bloqué sous forme de sel et réagirait uniquement comme électrophile (Tableau 2, entrée 1). En présence d'eau ou en milieu protique le sel serait en équilibre avec l'oxyde de nitrile libre et réagirait à la fois comme électrophile et comme dipôle (Tableau 2, entrées 2, 3, 6, 7), le caractère dipôle étant accentué en milieu alcalin (Tableau 2, entrée 4). La force de l'acide pourrait intervenir. L'absence de furoxanne dans l'éthanol avec le chlorure d'acétyle serait due à la libération d'acide chlorhydrique (Tableau 1 entrée 3, comparé à Tableau 2 entrée 6). De même en présence d'acétylène-dicarboxylate de méthyle le rendement en adduit est moins élevé avec le chlorure qu'avec l'anhydride d'acyle, ce qui est cohérent si l'addition 1-3 dipolaire, comme la dimérisation en furoxanne est une réaction de l'oxyde de nitrile non protoné.

Il est donc possible de rendre compte de l'orientation de la réaction dans certaines conditions. Par contre l'incertitude subsiste quant à la voie suivie. Les observations précédentes n'excluent pas la possibilité d'une addition de chlorure sur l'anhydride mixte b. Il ne peut être exclu non plus que l'intermédiaire *j* puisse perdre de l'acide acétique et conduire à l'oxyde de nitrile. Comme il sera montré plus loin l'intermédiaire *n* (schéma 4) perd

plus facilement de l'acide acétique que la chloro-oxime O-acétylée 10 ne perd d'acide chlorhydrique. La formation de l'oxyde de nitrile par les voies du réarrangement ou d'une attaque nucléophile reste donc possible. Cependant à l'examen des résultats obtenus en présence d'eau et dans la pyridine ces voies paraissent peu probables.

Il est remarquable qu'en présence d'eau (Tableau 1, entrée 5, Tableau 2, entrées 2, 3, 4 et 7) l'addition de celle-ci sur l'anhydride mixte b ou sur l'intermédiaire e, ce qui aurait conduit aux produits 15 ou 16 formés dans la réaction de NEF, ne soit pas observée. Sur des structures électrophiles comparables telles qu'un acide nitronique O-protoné ou une nitrone O-acylée cette addition a lieu (schéma 8).



Cette inertie de l'eau ne peut être en rapport avec une nucléophilie relativement plus faible car dans les conditions de la réaction de NEF et en présence de chlorure de lithium le nitronate 8 conduit à un mélange de phényl acétaldéhyde et de chloro-oxime 9. Il est donc probable que l'anhydride mixte b ou l'intermédiaire e se transforment plus rapidement en oxyde de nitrile qu'ils ne fixent un nucléophile.

Dans la pyridine le chlorure d'acétyle conduit à la chloro-oxime O-acétylée 10 (Tableau 1 entrée 7) et l'anhydride acétique à un pourcentage appréciable de cétène-oxime O-acylée 13 (Tableau 2, entrée 9). D'autre part aucune formation de furoxanne n'est observée. Ces faits peuvent s'interpréter s'il est tenu compte de l'exaltation du pouvoir acylyant d'un chlorure ou d'un anhydride d'acide en présence de pyridine (17). Si cet effet s'exerce sur l'anhydride mixte ou sur l'oxyde de nitrile il conduira avec le chlorure d'acétyle à la chloro-oxime acétylée selon une des voies possibles du schéma 2 et avec l'anhydride acétique à l'intermédiaire n (schéma 4). Il est concevable que cet intermédiaire puisse perdre une molécule d'acide acétique sous l'effet de la pyridine (schéma 4). Si la voie commune du réarrangement était suivie, en présence de pyridine l'intermédiaire j devrait être acylé et la formation de la cétène-oxime O-acétylée 13 devrait donc être également observée avec le chlorure d'acétyle, ce qui n'est pas le cas. Cette voie paraît donc moins probable.

En conclusion, la formation intermédiaire d'un oxyde de nitrile réagissant soit comme dipôle, soit comme électrophile en fonction de la nature et de l'acidité du milieu permet de rendre compte de l'action du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique sur le nitronate dérivé du phényl-2 nitro-éthane. Bien qu'aucune des voies conduisant aux produits observés soit exclue, celle qui conduit à un oxyde de nitrile par formation d'un anhydride mixte suivie de perte d'acide acétique paraît privilégiée par rapport à celle du réarrangement ou d'une réaction électrophile de cet anhydride. Etant donné le caractère intramoléculaire des étapes conduisant à l'oxyde de nitrile, ces conclusions ont vraisemblablement un caractère général qui reste cependant à vérifier. Il apparaît d'autre part que la formation d'un acide hydroxamique

O-acylé par action d'un chlorure d'acide sur un nitronate n'a peut-être pas le caractère général qui lui est attribué (12, p. 463).

Partie Expérimentale

Les points de fusion sont pris en tube capillaire et ne sont pas corrigés. Les spectres de masse (SM) sont exprimés en m/e. Les spectres IR sont effectués dans le nujol et exprimés en nombre d'ondes (cm⁻¹). Les spectres de RMN ¹H sont effectués dans CDCl₃ avec le TMS comme référence interne, les déplacements chimiques étant exprimés en δ et les constantes de couplage en Hertz. Le rapport des produits dans les mélanges est mesuré sur les courbes d'intégration des signaux correspondants aux hydrogènes benzyliques (Tableau 3). Les chromatographies sur couche mince CCM sont effectuées sur plaque de silice (Kieselgel 60 PF) et révélées sous irradiation UV. Les chromatographies sur couche épaisse (CCE) sont effectuées sur plaque de silice (Kieselgel 60 PF) en couche d'épaisseur moyenne de 1mm et extraites par imprégnation avec du méthanol suivies de lavage avec du chlorure de méthylène. Les chromatographies sur colonne sont effectuées avec du gel de silice Davison (100-200 mesh). Pour les produits isolés par extraction la solution dans un solvant organique obtenue est, après les traitements éventuels indiqués, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée à sec.

Nitro-1 phényl-2 éthane 7. Préparé selon la voie classique : condensation du benzaldéhyde avec le nitrométhane suivie de réduction. Deux modifications par rapport aux procédés décrits permettent d'améliorer le rendement. La condensation est effectuée, selon D.H.R. BARTON et coll. (18), en présence d'éthylène diamine. La réduction est effectuée dans le DMSO, en présence d'acide acétique ce qui évite une condensation de type Michael entre le nitronate formé et le nitrostyrène. Avec ce substrat, dans les conditions de Meyers (19), cette condensation est importante et baisse le rendement de moltié.

Un mélange de benzaldéhyde (15,5g) de nitrométhane (40ml) et d'éthylène-diamine (150μl) sont chauffés à 90°, sous azote, pendant 6h. Le nitrométhane est éliminé par distillation laissant 13,9g (64%) de nitrostyrène. Une solution de 6g (40,3mM) de ce dernier dans 100ml de DMSO contenant 6ml d'acide acétique est additionnée de 1,5g de borohydride de sodium ajouté par portions. Après 1h par extraction à l'éther suivie de distillation sont obtenus 5,1g (33,8mM, 84%) de nitro-1 phényl-2 éthane, identifié à un échantillon préparé selon le procédé de BACHMAN (20).

Acide phényl-acéto hydroxamique : préparé selon KJAER et coll. (21) F 144°.

Anhydride phényl-acétohydroxamique-acétique 11 : Une solution de 2g (13,24mM) d'acide phényl-acétohydroxamique dans 20ml de pyridine est additionnée de 1,25ml (13,24mM) d'anhydride acétique. Après 10mn la pyridine est évaporée. Une extraction au chlorure de méthylène et une cristallisation dans l'acétate d'éthyle fournit 2,25g (88%) d'anhydride 11. F 141-142°.

Anhydride N-acétyl phényl-acétohydroxamique-acétique 12 : Préparé selon STERMITZ et coll. (22). Liquide pour C₁₂H₁₃NO₄ = 235,22, SM : 235 (M⁺), 193 (-CH₂=C=O), 118 (C₆H₅-CH=C=O), 91 (C₁₂H₁₃-CH₄). RMN ¹H (CDCl₃) : 2,23 s et 2,35 s (2²CH₃CO) ; 3,93 s (CH₅benzylique). Litt⁶(24) (CDCl₃) 2,20 ; 2,32 et 3,90 3s. RMN ¹³C : 17,8 ; 24,2 ; 42,7 ; 127,3 ; 128,6 ; 129,5 ; 132,7 ; 167,2 ; 167,7 ; 168,9. Litt (24) : 17,9 ; 24,3 ; 42,7 ; 127,4 ; 128,6 ; 129,5 ; 132,7 ; 167,2 ; 167,7 ; 169.

Sel de lithium du phényl-2 nitro-éthane (Nitronate 8) : Une solution de méthylate de lithium (31,4mM, préparée à partir de 0,22g de lithium) dans 35ml de méthanol est additionnée, sous agitation, de 4,75g (31,4mM) de nitro-1 phényl-2 éthane. Après un quart d'heure le méthanol est évaporé sous vide. Le résidu lavé deux fois à l'éther et séché fournit 4,46g (28,4mM) de nitronate 8 sous forme d'une poudre blanche qui chauffée dans un capillaire se décompose avec explosion à 197°. Dans l'éther sont récupérés 0,336g (2,38mM) de produit de départ.

Réaction en milieu acide des solutions aqueuses ou méthanoliques du nitronate 8 en absence et en présence de chlorure de lithium : Une solution aqueuse du nitronate 8 (0,200g) est agitée avec du chlorure de méthylène. Ce dernier n'a extrait que des traces de produits. La solution aqueuse additionnée d'acide acétique se trouble. Une extraction au chlorure de méthylène fournit 0,165g (86%) de phényl-nitroéthane 7 pur.

Une solution du nitronate 8 (0,3g, 1,91mM) dans 9ml de soude 0,1N est ajoutée, sous agitation, dans un mélange de 15ml d'acide sulfurique concentré et 30ml d'eau. Une extraction au chlorure de méthylène fournit 0,1g (0,83mM, 43%) de phényl acétaldehyde.

Une solution de 0,1g du nitronate 8 (0,66mM) dans 5ml d'eau est ajoutée, goutte à goutte, sous agitation, à une solution de 1,12g (26,4mM) de chlorure de lithium dans un mélange de 20ml d'eau et 10ml d'acide sulfurique concentré. Une extraction au chlorure de méthylène fournit un mélange de phényl acétaldehyde et de chloro-oxime 9 dans le rapport 1/1,2 évalué par RMN sur la courbe d'intégration des signaux correspondants aux méthyles benzyliques.

TABLEAU 3
Signaux caractéristiques en RMN ^1H (δ , TMS, CDCl_3)

Produit	Hydrogènes benzyliques	Méthyles
CH_3COOH		2,06 (s)
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		2,18 (s)
CH_3COCl		2,60 (s)
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{7}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	3,26 (t, $J = 7\text{Hz}$)	
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{9}{\text{CH}_2}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$	3,78 (s)	
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{10}{\text{CH}_2}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{COCH}_3$	3,92 (s)	2,17 (s)
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{11}{\text{CH}_2}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{OCOCH}_3$	3,59 (s)	2,14 (s)
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{12}{\text{CH}_2}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{N}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_3$	3,94 (s)	2,23 et 2,35 (2 s)
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{6}{\text{CH}_2}-\underset{\text{N}^+}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	3,59 et 3,82 (2 s)	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}^-$	3,82 (s)	
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{15}{\text{CH}_2}-\text{CHO}$ c)	3,66 (d, 2Hz)	
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{16}{\text{CH}_2}-\underset{\text{H}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$ d)	2,89 (d, 6Hz)	3,30 (s)

- a) éliminé par lavage alcalin avec apparition des signaux de 6 ;
 b) éliminé par lavage alcalin ;
 c) H aldehydique δ 9,75 $J = 2\text{Hz}$;
 d) H en 1 δ 4,59 ($t = 6\text{Hz}$)

Une solution de 0,3g (0,2mM) de phényl nitroéthane 7 dans 10ml de méthanol contenant 0,16g (4mM) de soude est versée goutte à goutte dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (5N). Une extraction à l'éther fournit 0,238g d'un mélange de phényl acétaldéhyde 15 et de l'acétal diméthylique correspondant 16 dans le rapport 2/3 mesuré par RMN sur les signaux correspondants aux méthylènes benzyliques (Tableau 3). Rendements : 15, 0,65mM, 328 ; 16, 0,97mM, 488.

Une solution de 0,1g (0,66mM) de nitronate 8 dans 5ml d'eau est ajoutée goutte à goutte sous agitation à une solution de chlorure de lithium (1,12g, 24,6mM) dans un mélange de méthanol (20ml) et d'acide sulfurique concentré (10ml). Une extraction au chlorure de méthylène fournit 0,091g d'un mélange de l'acétal diméthylique du phénylacétaldéhyde 16 et de la chloro-oxime 9 dans le rapport 1/2,5 établi par RMN. Rendements : 16 : 238, 9 : 588.

Action du chlorure d'acétyle sur le nitronate 8 (Tableau 1)

dans l'éthanol à 95° (entrée 3). Chlorure de phényl-2 acétohydroxamoyle (chloro-oxime 9) Une solution de 0,1g de nitronate 8 (0,63mM) dans 10ml d'éthanol à 95° est additionnée de 350µl (7,7eq) de chlorure d'acétyle. Après 15mn le milieu dilué à l'eau et extrait au chlorure de méthylène fournit 0,1g d'un mélange 86/14 mesuré par RMN de chloro-oxime 9 et de phényl-2 nitroéthane 7. Rendements 9 : 818, 7 = 148. La chloro-oxime est purifiée par CCE. SM pour $C_8H_8O_2NCl = 169,59 : 171$ et 169 (M^{+}), 134 ($M-35$, perte de Cl), 91 (C_7H_7 pic de base). RMN (tableau 3). IR : 3275 (OH), 1770 (large), 1660 (large), 1110, 995, 775, 705.

Dans l'éther (entrée 2). Chlorure de O-acétyl phényl-2 acétohydroxamoyle (10) : Une suspension de 0,2g (1,27mM) de nitronate 8 dans 20ml d'éther est additionnée de 409µl (5,7mM) de chlorure d'acétyle. Après 20h à la température ambiante le milieu est agité avec une solution aqueuse d'hydrocarbonate de sodium et extrait au chlorure de méthylène. La phase aqueuse acidifiée avec de l'acide acétique ne contient aucun produit extractible au chlorure de méthylène (absence de phényl-2 nitroéthane). La phase organique évaporée fournit 0,227g d'un mélange de chlorure de phényl-acétohydroxamoyle (chloro-oxime 9), de chlorure de O-acétyl phényl-acétohydroxamoyle 10 et d'anhydride phényl-acétohydroxamic-acétique 11, dans les rapports $9/10/11 = 24/5/3,5$, déterminés par RMN. Rendements 9 : 748, 10 : 158, 11 : 108. Le mélange précédent dissous dans 5ml de chlorure de méthylène et 3ml de pyridine est traité par 300µl de chlorure d'acétyle. Après 10mn le milieu dilué à l'eau et lavé par une solution aqueuse d'acide sulfurique fournit 0,227g d'un mélange dans lequel on identifie par RMN la chloro-oxime acétyle 10 et l'anhydride N-acétyl phényl-2 acétohydroxamic-acétique 12. Par CCE (CH_2Cl_2) sont isolés 0,152g (56%) de chloro-oxime acétyle 10. Pour $C_10H_10O_2NCl = 211,61$. SM : 211, 213 (M^{+}), 176 ($M-Cl$), 91 (C_7H_7 pic de base). RMN (Tableau 3).

Dans la pyridine (entrée 7) : Une suspension de 0,3g (1,91mM) de nitronate 8 dans 15ml de pyridine est additionnée de 407µl de chlorure d'acétyle (3 éq). Après 10mn le milieu extrait au chlorure de méthylène fournit après lavages à l'eau, à l'acide sulfurique dilué et avec une solution aqueuse d'hydrocarbonate de sodium 0,48g d'un mélange de chloro-oxime acétyle 10 et de phényl-2 nitroéthane 7. Une chromatographie sur silice (chlorure de méthylène) fournit 0,253g d'un mélange de 10 et de 7 dans le rapport 13/1 mesuré par RMN soit 1,11mM de 10 et 0,12mM de 7 ou 0,106g de 10 pur soit 0,5mM. Rendements : 85% de 10, 68% de 7.

Dans le deutériochloroforme suivie par RMN¹H : Du deutériochloroforme agité au contact de 0,038g (0,24mM) de nitronate 8 puis décanté ne présente aucun signal. Après addition de 52µl (3 éq) de chlorure d'acétyle sont observés trois singulets à 2,60 ; 2,18 et 3,78ppm attribuables au chlorure d'acétyle, à l'anhydride acétique et à la chloro-oxime 9 (Tableau 3). Le spectre observé pendant 35mn montre un accroissement parallèle des signaux correspondants à l'anhydride acétique et à la chloro-oxime. Des signaux de faible intensité apparaissent à 3,59 ; 3,92 et 2,06ppm qui évoluent peu pendant le temps d'observation et peuvent être attribués à l'acide hydroxamique O-acétylé 11, à la chloro-oxime acétyle 10 et à l'acide acétique. Un signal de faible intensité à 3,06ppm présent en début de réaction a disparu après 30mn et ne peut être attribué. Les signaux correspondant au phényl-2 nitroéthane sont absents.

En présence d'un seul équivalent de chlorure d'acétyle pendant les 30 premières minutes sont observables 3 singulets à 2,60 ; 2,18 et 3,78ppm attribuables au chlorure d'acétyle, à l'anhydride acétique et à la chloro-oxime acétyle 9. Au cours du temps, l'intensité du premier signal diminue et celle des deux autres augmente. Après 2h le signal à 2,60ppm a disparu. Ensuite les signaux à 2,18 et 3,78ppm diminuent d'intensité et apparaissent des singulets à 3,92ppm (chloro-oxime acétyle 10), à 3,59ppm (acide hydroxamique acétylé 11), à 3,94ppm (acide hydroxamique diacétyle 12), dont les deux signaux des méthyles sont visibles à 2,23 et 2,35ppm et à 2,06ppm attribuable à de l'acide acétique.

Benzylidène O-acétyl-oxime 13 : Une solution de 0,5g de chloro-oxime acétyle 10 dans 15ml de pyridine est chauffée à 65° pendant 2h. La pyridine est évaporée et le résidu dissous dans du chlorure de méthylène. Après lavage à l'acide sulfurique dilué sont obtenus 0,376g (90%) de dérivé 13 liquide contenant une trace de furoxane 6 ($R_1 = CH_2-C_6H_5$). Le dérivé 13 est purifié par chromatographie sur silice (chlorure de méthylène-hexane). Liquide Eb 150°/70,5mm. SM pour $C_{10}H_8O_2N = 175,17 : 175$ (M^{+}), 133 ($-C_2H_5O_2$, pic de base), 115, 105, 89, 77. RMN ¹H : 2,17 s (CH_2), 6,45 s (CH), 7,52 m (H aromatiques). RMN ¹³C ($CHCl_3$) : 20,3 (CH_3), 62,8 (CH) ; 116,1 (C) ; 127,8 ; 129,2 ; 130,3 ; 131,9 (Ar) ; 168,8 (CO).

Dibenzyl furoxanne 6 ($R_1 = C_6H_5-CH_2$) : Une solution de 0,3g de chloro-oxime 9 dans 20ml de chlorure de méthylène est agitée avec une solution aqueuse de soude à 10%, puis lavée à l'eau. L'évaporation du solvant laisse 0,211g de furoxanne 6 brut qui est cristallisé dans un mélange acétate d'éthyle-hexane (1/1). F 71-72° Litt (23) F 75°. SM pour $C_{16}H_{14}N_2O_2$ = 266,27. SM : 266 (M^+), 91 (pic de base). IR : 1590, 1600. RMN 1H voir Tableau 3.

Action de l'anhydride acétique sur le nitronate 8 (Tableau 2)

Dans l'éther (entrées 1 et 2) : Une suspension de 0,3g de nitronate 8 dans 15ml d'éther est additionnée de 541 μ l (3 éq) d'anhydride acétique. Après 65h la solution éthérée est agitée pendant 10mn au contact d'une solution aqueuse d'hydrocarbonate de sodium. Une extraction au chlorure de méthylène fournit 0,406g d'un mélange d'acide hydroxamique diacétyle 12 et de phényl-2 nitroéthane 7 dans le rapport 5,6/1 mesuré par RMN. Rendements : 12 : 81% ; 7 : 14%.

Une suspension de 0,2g de nitronate 8 dans 20ml d'éther est additionnée de 541 μ l (4,5 éq) d'anhydride acétique. Après 10mn l'éther est agité au contact de 10ml d'eau. Une extraction au chlorure de méthylène fournit 0,21g d'un mélange de phényl-2 nitroéthane 7, de furoxanne 6 ($R_1 = C_6H_5-CH_2$) et d'acide hydroxamique acétyle 11 dans les rapports 1/1,7/2,5 mesurés par RMN. Rendements : 7 : 17% ; 6 : 38%, 11 : 44%.

Dans le deutériochloroforme suivie par RMN 1H : Une suspension de 0,04g de nitronate 8 dans 0,5ml de deutériochloroforme est additionnée de 72 μ l (3 éq) d'anhydride acétique et suivie par RMN. Quatre singulets apparaissent progressivement à 2,06 ; 3,59 ; 3,82 et 3,94ppm, ainsi qu'un triplet à 3,26ppm, signaux respectivement attribuables à l'acide acétique, à l'acide hydroxamique monoacétyle 10, à l'oxyde de nitrile 17, à l'acide hydroxamique diacétyle 11 et au phényl-2 nitroéthane 7. Pendant les 65 premières minutes ces signaux augmentent d'intensité à l'exception du signal à 3,82ppm qui reste d'intensité égale, faible. Au bout de 2h. ce signal a disparu et le signal à 3,94ppm augmente d'intensité aux dépens du signal à 3,59ppm. Après 2 jours restent seuls observables les signaux à 2,06, 3,94 et 3,26ppm.

Dans les mêmes conditions après 18mn la suspension deutériochloroformique est agitée avec de l'eau, le nitronate se solubilise. Le signal à 3,82ppm augmente fortement d'intensité. Au cours du temps ce signal diminue progressivement aux dépens du signal à 3,59ppm dû à l'acide hydroxamique acétyle 11. Après 1h30mn le spectre n'évolue plus de façon appréciable, cependant un signal reste observable à 3,82ppm. La solution deutériochloroformique est agitée avec une solution de soude à 10%. Le pic à 3,59ppm diminue fortement d'intensité et il reste deux singulets d'intensités égales à 3,59 et 3,82ppm attribuables au furoxanne 6 ($R_1 = C_6H_5-CH_2$). Si l'addition d'eau est suivie d'addition d'acide acétique, le signal à 3,82ppm disparaît pratiquement complètement aux dépens du signal à 3,59ppm.

Reaction de la chloro-oxime 9 en milieu alcalin (en présence et en absence d'acétate de sodium) et en présence d'un tampon acide acétate-acétate de sodium

Une solution deutériochloroformique de la chloro-oxime 9 est agitée avec une solution aqueuse de soude puis observée par RMN 1H . Le singulet à 3,78ppm caractéristique de la chloro-oxime disparaît immédiatement aux dépens de deux singulets à 3,82ppm de forte intensité et à 3,59ppm de faible intensité. Au cours du temps les deux signaux s'égalisent. L'oxyde de nitrile (3,82ppm) se dimérisé conduisant au furoxanne (3,59 ; 3,82ppm). En présence d'acétate de sodium une évolution identique est observée avec une légère différence, le signal à 3,82ppm étant dédoublé (allure de singulet élargi avec 2 pics au sommet). Le pic à champ fort prépondérant en début de réaction diminue au dépens du pic à champ faible au cours du temps ce qui confirme le passage de l'oxyde de nitrile au furoxanne. Aucun signal n'apparaît dans la région des acétyles, ce qui établit la non-addition de l'anion acétate sur l'oxyde de nitrile. Si la solution deutériochloroformique de la chloro-oxime est additionnée d'acide acétique un singulet à 2,06ppm caractéristique de l'acide acétique est observé et le spectre n'évolue pas de façon appréciable. Si la solution deutériochloroformique de la chloro-oxime est agitée avec une solution aqueuse contenant deux équivalents d'acide acétique et deux équivalents d'acétate de sodium, le signal à 3,76ppm caractéristique de la chloro-oxime ne disparaît pas immédiatement, mais progressivement aux dépens de deux singulets, l'un toujours de faible intensité à 3,82ppm (oxyde de nitrile) et l'autre croissant régulièrement à 3,59ppm attribuable à l'acide hydroxamique acétyle 11.

Réactions en présence d'acétylène-dicarboxylate de méthyle

A partir de la chloro-oxime 9 : Une solution de 0,239g de chloro-oxime 9, préparée à partir du nitronate 8 selon le procédé précédemment décrit, dans 80ml de chlorure de méthylène est additionnée de 0,3g (2,11mM, 1,66 éq) d'acétylène-dicarboxylate de méthyle et agitée au contact d'une solution aqueuse de soude à 10%. Le traitement de la solution chloro-méthylénique fournit 0,409g d'un mélange qui est analysé et dosé par RMN. Il contient de l'adduit 14 (intégration du méthylène 18,5, soit 1,05mM, 82,5%) et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle (intégration des méthyles 45, soit 0,85mM. Une séparation par CCE fournit 0,219g d'adduit 14 (63%), F (éther) : 46-47°. Analyse $C_{14}H_{13}NO_5$: 275,24, Calc C : 61,09 ; H : 4,73 ; N : 5,09 ; Tr C : 61,28 ; H : 4,65 ; N : 5,15. SM : 275 (M^+), 215, 157, 129, 91 (pic de base). IR : 1740, 1615 (faible), 1300, 1050. RMN 1H : 3,71 et 3,91 $2s$ (COOCH₃) ; 4,18 s (CH₂) ; 7,21 s (phényle).

A partir du nitronate 8 : Une suspension de 0,2g (1,27mM) de nitronate 8 dans 20ml d'éther contenant 0,181g (1,27mM) d'acétylène-dicarboxylate de méthyle, est additionnée de 272µl (3 éq) de chlorure d'acétyle. Après 18h30mn à la température ambiante une extraction au chlorure de méthylène fournit 0,302g d'un mélange contenant l'adduit 14, la chloro-oxime 9 et l'acétylène-dicarboxylate de méthyle. Le produit brut est traité par un mélange anhydride acétique-pyridine-chlorure de méthylène. Après 1h un lavage à la soude diluée suivi d'un lavage à l'acide sulfurique dilué fournit 0,275g d'un mélange de l'adduit 14 et de la chloro-oxime acétylée 10 dans le rapport 27/73 mesuré sur le spectre de RMN du mélange (rapport des signaux correspondants au méthylène de l'adduit et à l'acétyle de 10). Rendements 14 : 25%, 10 : 68%.

Une suspension de 0,1g (0,64mM) de nitronate 8 dans 10ml d'éther contenant 0,091g (78µl, 0,64mM) d'acétylène-dicarboxylate de méthyle, est additionnée de 1,81µl (3 éq) d'anhydride acétique. Après 3h à la température ambiante, une extraction au chlorure de méthylène fournit 0,157g d'un mélange. Celui-ci est analysé et dosé par RMN. Il contient du phényl-2 nitroéthane (intégration d'un méthylène : 12, soit 0,23mM, 36%), de l'adduit (intégration du méthylène : 19,5, soit 0,38mM, 59%) et de l'acétylène dicarboxylate de départ (intégration des méthyles : 18, soit 0,12mM, 19%).

Remerciements : Nous remercions le Prof. D.H.R. BARTON pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail et les fructueuses discussions que nous avons eues à ce sujet.

Bibliographie

1. a) J. Kissel, Ber., 15, 727 (1882).- b) J.U. Nef, Ber., 29, 1221 (1896).- c) L.W. Jones, Am. Chem. J., 20, 1 (1898).) d) M.A.F. Holleman, Rec. Trav. Chim., 15, 359 (1896).- e) M.A. Van Raalte, Rec. Trav. Chim., 15, 359 (1896).
2. R.H. Terss et W.E. Mc Ewen, J. Amer. Chem. Soc., 76, 580 (1954).
3. A. Mc Killop et R.J. Kobylecki, Tetrahedron, 30, 1365 (1974).
4. H. Wieland et Z. Kitasato, Ber., 62, 1250 (1929).
5. K. Harada, E. Kaji et S. Zen, Chem. Pharm. Bull (Japon), 28, 3296 (1980).
6. P. Rajagopalan et C.N. Talaty, Tetrahedron Letters, 2101 (1966).
7. G. Zinner et H. Gunther, Angewandte Chemie, 76, 440 (1964).
8. G. Bianchi, R. Gandolfi et P. Grunanger. The Chemistry of Functional Groups - Supplément C. Ed. S. Pataï et Z. Rappoport, John Wiley and Sons (1983).
9. C.D. Nenizescu et D.A. Isacescu, Bull. Soc. Chim. Romania, 14, 53 (1932), C.A. 27, 164 (1933).
10. a) M.M. Siddiqui, F. Ahmad, S.M. Osman, J. Chem. Res. Synop., 186 (1984).- b) K. Uhle, A. Kinting, GER (East) 112135 Chem. Abstr., 84, 90295 m. (1976).
11. L. Bauer et O. Exner, Angew. Chem. Internat. Edit., 13, 376 (1974).
12. A.T. Nielsen, The Chemistry of the nitro and nitroso groups, H. Feur. Ed., 1970, Interscience publishers.
13. G. Wettermark, The chemistry of the carbon-nitrogen double bond, S. Pataï Ed., 1970, Interscience publishers, p. 583.
14. K.J. Dignam, A.F. Hegarty et P.L. Quain, J. Org. Chem., 43, 388 (1978).
15. G. Just et K. Dahl, Tetrahedron, 24, 5251 (1968).
16. M. Cherest et X. Lusinchi, Bull. Soc. Chim. (France), 227 (1984) et références citées.
17. R. Delaby, T. Tsatsas et X. Lusinchi, C. R. Acad. Sc., t242, 2644 (1956).
A. Kiniven, The chemistry of acyl halides, S. Pataï Ed., 1972, Interscience Publishers.
18. D.H.R. Barton, W.B. Motherwell et S.Z. Zard, Bull. Soc. Chim. (France), II, 61 (1983).
19. A.I. Meyers et J.C. Sircar, J. Org. Chem., 32, 4134 (1967).
20. G.B. Bachman et R.J. Maleski, J. Org. Chem., 37, 2810 (1972).
21. A. Kjaer, I.K. Larsen et P. Sivertsen, Acta Chem. Scand., B31, 415 (1977).
22. F.R. Stermitz et D.W. Neiswander, Tetrahedron, 31, 655 (1975).
23. J. Bougault et J. Robin, Ann. Chem., 16, 83 (1921).
24. J. Gulliaume, P. Demerseman, J.M. Clavel, R. Royer, N. Platzer et C. Brevard, Tetrahedron, 36, 2459 (1980).