

## 234. Recherches sur la formation et la transformation des esters LVI [1]<sup>1)</sup>

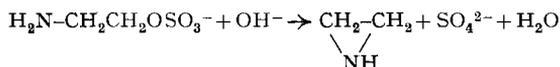
### Action de l'acide sulfurique sur les aminoalcools

par **Emile Cherbuliez, C. Chapalay, Sl. Čolak-Antić, J. Marszalek,**  
**L. Vallet et J. Rabinowitz**

(1 VIII 64)

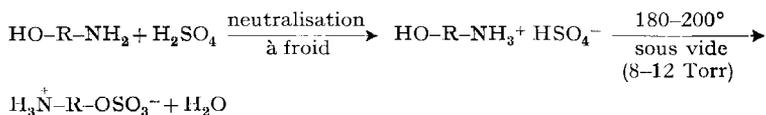
Les esters sulfuriques d' aminoalcools sont relativement peu connus. Les diesters n'ont pas encore été étudiés; quant aux monoesters, quelques-uns ont été décrits, mais aucune étude systématique n'en a été publiée.

Le monoester sulfurique de l'éthanolamine (amino-2-éthanol ou colamine) a fait l'objet de nombreuses recherches, à cause de l'intérêt qu'il présente comme produit de départ pour la synthèse de l'éthylène-imine:



Ces monoesters ont été préparés<sup>2)</sup> à partir des amino-alcools correspondants, notamment par l'acide sulfurique [2], ou par l'acide chlorosulfonique [3]. Lorsque l'acide sulfurique a été employé, la neutralisation de l' aminoalcool a été effectuée soit en milieu aqueux, soit en milieu organique: dans le butanol [4] ou dans un solvant non miscible à l'eau (toluène ou benzène) et qui permet un entraînement azéotropique de l'eau formée par estérification [5]; les températures de réaction indiquées varient de 50 à 250°, et les pressions, de 760 à 50 Torr.

Comme nous avons pu préparer les monoesters phosphoreux d' aminoalcools en partant de quantités équimoléculaires d' aminoalcool et d'acide phosphoreux (d'abord neutralisation!) et en chauffant l'hydrogénophosphite d' aminoalcool à 185° et sous vide [6], nous nous sommes demandé si un tel procédé ne conviendrait pas à la préparation des monoesters sulfuriques d' aminoalcools. Effectivement, par chauffage d'un hydrogénosulfate d' aminoalcool (obtenu par neutralisation de 1 mole d' aminoalcool par 1 mole de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à 180–200°, sous vide, on obtient le monoester sulfurique correspondant avec un très bon rendement (souvent quantitatif).



Cette estérification se fait relativement rapidement (elle est souvent terminée au bout de 1 h) et dans plusieurs cas le produit brut est suffisamment pur pour que l'on puisse le transformer directement en imine.

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2112.

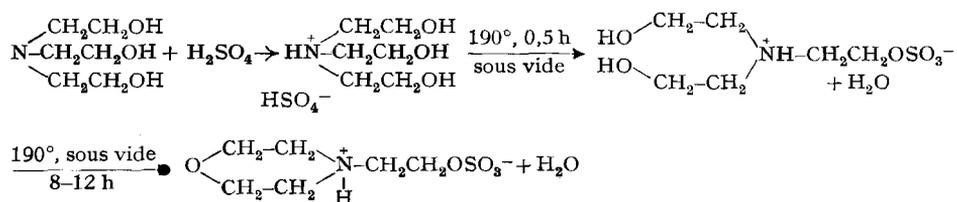
<sup>2)</sup> Nous ne citons intentionnellement que quelques travaux se rapprochant plus particulièrement de notre méthode de travail.

Les monoesters sulfuriques d'aminoalcools – qui constituent des sels internes – sont facilement cristallisables et la masse devient souvent solide déjà en cours de réaction.

Dans aucun des cas étudiés où le groupement amino était primaire ou secondaire, nous n'avons observé la formation d'amide sulfurique.

Nous n'examinerons pas dans ce mémoire le cas des aminophénols, ni celui des aminoalcools à fonction amino portant un reste aromatique; par contre, nous étudierons le comportement de deux tri-(hydroxy-2-alcoyl-1)-amines.

Lorsqu'on chauffe l'hydrogénosulfate de triéthanolamine à 185° sous vide, il y a d'abord estérification d'une fonction –OH (élimination d'une molécule d'eau), et si on prolonge le chauffage il y a cyclisation du monoester en un dérivé de la morpholine (élimination d'une molécule d'eau entre les 2 groupes –OH restants); il se forme l'acide morpholino-2-éthylsulfurique:



Dans nos conditions de travail et selon la durée de chauffe, l'acide sulfurique a donc provoqué chez les 2 tri-(hydroxy-2-alcoyl-1)-amines étudiées, ou bien uniquement une estérification, ou bien à la fois une estérification et une cyclisation.

Notre procédé présente l'avantage d'être très simple et de conduire en de nombreux cas, directement et avec de très bons rendements aux monoesters sulfuriques. On obtient ces esters tout à fait purs en les cristallisant selon les méthodes décrites ici, qui sont également fort simples.

Ce procédé a été appliqué avec succès à des bases optiquement actives telles que l'éphédrine, etc., sans entraîner de racémisation, ainsi qu'à des bases ammonium quaternaire hydroxylées, telles que la choline, etc. Nous reviendrons sur ces questions dans un prochain mémoire.

#### I. Monoesters sulfuriques d'amino-alcools et leur transformation en imines

1° *Estérification des amino-alcools par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Dans un ballon rond contenant 1 mole d'acide sulfurique (102 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 96%), on introduit goutte à goutte 1 mole d'aminoalcool, en agitant soigneusement et en refroidissant le contenu du ballon (chaleur de neutralisation!) pendant toute la durée de l'addition (dans le cas d'un aminoalcool solide, on inverse l'ordre de l'introduction des réactants; cet ordre n'a d'ailleurs aucune importance pourvu qu'on effectue la neutralisation avec les précautions décrites). La formation de l'hydrogénosulfate terminée, on chauffe le ballon dans un bain graduellement à 185°. On fait simultanément et graduellement le vide dans le ballon et maintient à cette température et sous le vide de la trompe à eau (10 à 15 Torr) pendant 0,5 à 5 h (jusqu'à élimination de 1 mole d'eau, c'est-à-dire diminution de 18 g du poids du ballon; on peut également suivre le progrès de la réaction par la diminution de l'acidité titrable au méthylorange: l'hydrogénosulfate d'aminoalcool possède une acidité titrable au méthylorange, le monoester étant approximativement neutre à cet indicateur). Très souvent, la masse devient solide en cours de réaction et une fois cette dernière terminée, on a déjà un monoester sulfurique assez pur pour sa transformation directe en imine dans le même ballon (cas de la colamine, de l'isopropanolamine,

Tableau I. Monoesters sulfuriques d'amino-alcools obtenus à partir de quantités équimoléculaires d'amino-alcool et de  $H_2SO_4$ 

Amino-alcool	moles	Durée de la réaction à 185-200°, sous 10-15 Torr h	Monoester obtenu	Mode de cristallisation a, b ou c	F. °C	Rendement *) en produit cristallisé %
$H_2NCH_2CH_2OH$	2	1	$H_2NCH_2CH_2OSO_3H$	a	262-263	90
$H_2NCH_2-CHOH-CH_3$	1	4	$H_2NCH_2-CH(OSO_3H)-CH_3$	a	236-238	68
$H_2NCH_2(CH_2)_2CH_2OH$	0,1	3	$H_2NCH_2(CH_2)_2CH_2OSO_3H$	a	205-209	83
$H_2NCH_2(CH_2)_3CH_2OH$	0,1	4	$H_2NCH_2(CH_2)_3CH_2OSO_3H$	a	217-219	82
$H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2OH$	0,1	4	$H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2OSO_3H$	a	225-229	81
$(C_4H_9)NH-CH_2CH_2OH$	1	1	$(C_4H_9)NH-CH_2CH_2OSO_3H$	a	239-242	59
$(CH_3)NH-CH_2CH_2OH$	1	2	$(CH_3)NH-CH_2CH_2OSO_3H$	b	138-140	75
$(C_2H_5)_2NH-CH_2CH_2OH$	0,5	2	$(C_2H_5)_2NH-CH_2CH_2OSO_3H$	b	203-206	64
$H_2NCH_2CH_2CH_2OH$	1	1	$H_2NCH_2CH_2CH_2OSO_3H$	b	212-216	65
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CHOH-CH_3$	0,5	5	$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH(OSO_3H)-CH_3$	b	231-232	60
$(CH_3)_2N-CH_2-CHOH-CH_3$	0,2	4	$(CH_3)_2NCH_2-CH(OSO_3H)-CH_3$	b	194-196	48
$(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$	0,5	2	$(CH_3)_2NCH_2CH_2OSO_3H$ (**)	b	229-232	50
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$	0,5	2	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OSO_3H$	b	111-115	46
$N(CH_2CH_2OH)_3$	0,2	0,5 (à 180°)	$(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2OSO_3H$	c	190-192	57
$O \begin{array}{c} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} N-CH_2CH_2OH$	0,5	1	$O \begin{array}{c} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} N-CH_2CH_2OSO_3H$	c	208-210	62
$(C_2H_5)_2NCH_2-CHOH-CH_2F$	0,1	5	$(C_2H_5)_2NCH_2-CH(OSO_3H)-CH_2F$	c	198-201	20
$CH_3-C(NH_2)(CH_3)-CH_2OH$	1	3	$CH_3-C(NH_2)(CH_3)-CH_2OSO_3H$	c	237-239	33

\*) sans tenir compte de l'hydrogénosulfate d'amino-alcool récupéré

\*\*) cristallise souvent avec 0,5 mole de  $H_2O$

etc.). Lorsque le produit de la réaction n'est pas solide ou lorsqu'on désire obtenir un monoester sulfurique tout à fait pur, on peut procéder selon l'une des méthodes suivantes:

a) La masse chaude est dissoute dans le minimum d'eau bouillante (on décolore au noir animal si nécessaire); le monoester sulfurique cristallise par refroidissement (cas des amino-2-éthanol, amino-1-propanol-2, amino-4-butanol-1, amino-5-pentanol-1, amino-6-hexanol-1 et butylamino-2-éthanol). Si on ajoute à la solution aqueuse 1 vol. d'alcool ou/et d'acétone, on obtient encore un peu de monoester; les rendements sont de 50 à 90% en produit pur. Le filtrat est évaporé à sec, et le résidu (mélange d'hydrogénosulfate d'aminoalcool et de monoester) peut servir à une nouvelle charge.

A 100°, les monoesters sulfuriques d'aminoalcools, comme nous le verrons plus loin, sont pratiquement stables aux pH 2 à 6 et labiles en milieu acide et alcalin. Il faudra donc veiller à ce que la solution aqueuse chaude contenant le monoester ne soit pas fortement acide (on neutralise le cas échéant par une base tertiaire ou par l'acétate de Na à pH 3–5) afin d'éviter l'hydrolyse du monoester; dans le cas des aminoalcools cités, les rendements étant fort élevés, il n'y a pas de précaution particulière à prendre. On peut ajouter directement 1 vol. d'alcool ou d'acétone à la solution aqueuse chaude, ce qui provoque une cristallisation plus rapide du monoester.

b) On reprend la masse réactionnelle encore chaude par du méthanol bouillant et décolore au noir animal si nécessaire; le monoester sulfurique cristallise par refroidissement: cas des méthylamino-2-éthanol, éthylamino-2-éthanol, amino-3-propanol-1, diéthylamino-1-propanol-2, diméthylamino-1-propanol-2. Le filtrat évaporé à sec donne un résidu qui, traité par du méthanol bouillant, fournit une deuxième fraction (beaucoup plus faible) de monoester. Rendement: 40 à 75% en produit pur. Les filtrats évaporés à sec donnent un résidu qui peut servir à une nouvelle charge.

Dans le cas des diméthylamino-2-éthanol et diéthylamino-2-éthanol, on reprend la masse réactionnelle par un mélange de méthanol et d'isopropanol et procède comme ci-dessus.

c) La masse est dissoute dans H<sub>2</sub>O, on ajoute du noir animal, filtre et précipite le monoester par addition d'acétone et éventuellement d'isopropanol. S'il se forme un produit huileux, on dé-

Tableau II. Analyses des monoesters du tableau I

Monoester R-OSO <sub>3</sub> H R	Formule brute	P.M.	Analyses			
			N <sub>calc.</sub> %	N <sub>tr.</sub> %	S <sub>calc.</sub> %	S <sub>tr.</sub> %
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> NS	141	9,9	10,1	22,7	22,7
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> NS	155	9,0	9,1	20,6	20,2
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NS	169	8,3	8,4	18,9	18,8
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> NS	183	7,6	7,6	17,5	17,5
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> NS	197	7,1	7,2	16,2	16,5
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> NS	197	7,1	7,2	16,2	16,1
(CH <sub>3</sub> )NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> NS	155	9,0	8,7	20,6	20,2
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NS	169	8,3	8,4	18,9	19,0
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> NS	155	9,0	9,0	20,6	20,8
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NS	211	6,6	6,6	15,2	15,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> NS	183	7,6	7,6	17,5	17,3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NS	169	8,3	8,1	18,9	18,6
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> NS	197	7,1	6,9	16,2	16,1
(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> NS	229	6,1	6,0	14,0	13,9
$\begin{matrix} \text{O} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{N} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & / & \diagdown \\ \text{O} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{matrix}$	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> NS	211	6,6	6,6	15,2	15,3
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>2</sub> F)-	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> NFS*)	229	6,1	6,1	14,0	13,9
CH <sub>3</sub> -C(NH <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NS	169	8,3	8,4	18,9	19,3

\*) F<sub>calc.</sub>: 8,3%. F<sub>tr.</sub>: 8,2%.

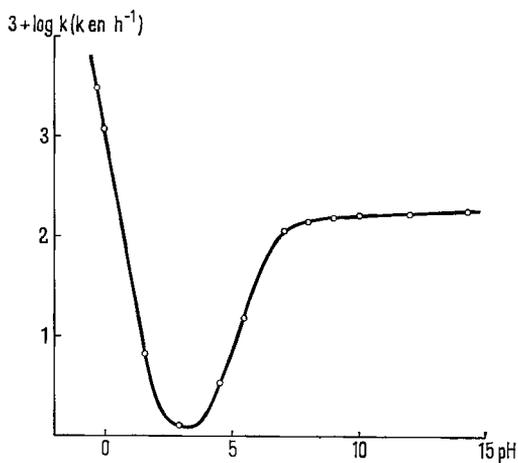
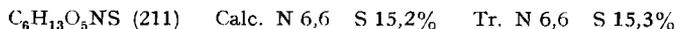
cante et traite l'huile, plusieurs fois si nécessaire, avec de l'acétone. On reprend l'huile ou la masse pâteuse par du méthanol anhydre; il se forme un précipité du monoester que l'on filtre. Le filtrat, évaporé à sec et repris par du méthanol chaud, ou bien additionné de 3 à 4 vol. d'acétone, fournit une deuxième fraction de monoester pur, que l'on filtre, lave à l'acétone et sèche. Le rendement est de 50 à 70% en produit pur. Après évaporation du filtrat, on obtient un résidu qui peut être utilisé pour une nouvelle charge. C'est ainsi que nous avons isolé les monoesters sulfuriques de la triéthanolamine, du morpholino-2-éthanol, du fluoro-1-diéthylamino-3-propanol-2 et de l'amino-2-méthyl-2-propanol-1.

Les amino-alcools traités et les rendements obtenus figurent dans le tableau I. Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau II.

2° *Transformation des monoesters aminoalcoyl-sulfuriques en imines.* La transformation de l'acide colaminesulfurique en éthylène-imine, en milieu fortement alcalin, a fait l'objet de nombreux travaux [7] et s'effectue avec un bon rendement. La méthyl-éthylène-imine  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$   $\begin{matrix} \text{NH} \\ | \end{matrix}$

a été préparé d'une façon analogue à partir de l'acide amino-2-propyl-1-sulfurique [8] (obtenu par estérification par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de l'alaninol). Nous avons obtenu cette même imine à partir de l'acide amino-1-propyl-2-sulfurique (synthétisé par estérification de l'isopropanolamine), en procédant comme REEVES et coll. [9] l'ont décrit pour la préparation de l'éthylène-imine à partir d'acide colaminesulfurique. Après 2 distillations de l'imine brute, on obtient un produit tout à fait pur, Eb. 65-66,5°. Si l'on part d'un acide aminopropylsulfurique pur, le rendement en imine pure est de 50%; avec l'acide brut cette réaction marche moins bien.

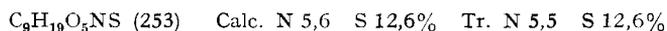
3° *Estérification et cyclisation de trialcanolamines par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .* On neutralise 1 mole de triéthanolamine par 1 mole d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 96%) de la façon décrite sous 1° et chauffe le tout 8 à 12 h à 190-195°, sous vide (trompe à eau). Le premier mole d'eau, correspondant à l'estérification de la triéthanolamine (v. tableau I), est éliminé au bout de 0,5 à 1 h; le second, correspondant à la cyclisation en un dérivé de la morpholine, au bout de 8 à 12 h. La réaction terminée (le mélange devient solide), on dissout la masse dans le minimum d'eau chaude, décolore éventuellement au noir animal, filtre et précipite le monoester sulfurique, soit l'acide morpholino-2-éthyl-sulfurique, par addition de 2 à 3 vol. d'acétone. Si ce produit n'est pas encore tout à fait pur, on le dissout dans  $\text{H}_2\text{O}$  et reprécipite par l'acétone (ou le méthanol). On filtre, lave le précipité à l'acétone et le sèche sous vide sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ou à l'étuve). On obtient l'acide morpholino-2-éthylsulfurique pur, F. 208-210°, avec un rendement de 60%.



Courbe des logarithmes (+3) des constantes de vitesse de scission ( $k$  en  $\text{h}^{-1}$ ) à 100° de l'acide colaminesulfurique en solution 0,1M en fonction du pH

Ce monoester est identique à celui obtenu par estérification du morpholino-2-éthanol (v. tableau I); en effet, les spectres IR. de ces 2 composés sont superposables et le F. du mélange n'est pas abaissé (F. du mélange: 208–210°).

En procédant d'une façon analogue avec la triisopropanolamine, on obtient l'acide (diméthyl-2,6-morpholino)-1-propyl-2-sulfurique, F. 238–241° (rendement 55%).



II. *Vitesse de scission du monoester colaminesulfurique à divers pH.* Nous avons étudié la vitesse de scission de l'acide colaminesulfurique comme exemple de monoesters sulfuriques d'amino-alcools, en solution 0,1M en ester, à 100° et à des pH compris entre 0 et 14. Dans ces conditions, cette scission se fait selon une cinétique du 1er ordre approximativement.

Nous avons suivi le degré de scission soit au pH-stat<sup>3)</sup> (pH 1,55 à pH 10) soit en prélevant périodiquement une prise de 2 ml et en titrant l'acide sulfurique mis en liberté, comme suit: s'il y a lieu, on acidule la prise par HCl dilué, ajoute 2 ml d'une solution de chlorure de Ba 0,1M (correspondant à une scission complète du monoester) et titre l'excès d'ions baryum par complexométrie.

Contrairement aux acides alcoylsulfuriques, hydrolysables seulement en milieu acide, les monoesters  $\beta$ -aminoalcoylsulfuriques sont scindés aussi en milieu alcalin; ils sont pratiquement stables en solution aqueuse aux pH compris entre 2 et 6 (pH mesurés à 100°; à 20°, ces pH sont de 1 à 2 unités plus élevés).

Tableau III. *Temps de demi-scission ( $t_{1/2}$ ) et constantes de vitesse de scission ( $k$ ) de l'acide colaminesulfurique en solution 0,1M en ester, à 100°, à différents pH*

Acide colaminesulfurique sous forme de	Milieu	pH*)	$t_{1/2}$ h	$k$ h <sup>-1</sup>
sel interne	HCl 2N	(-0,3)	0,2	3,47
sel interne	HCl 1N	(0)	0,5	1,39
sel interne	HCl 0,001N	1,55	~ 100	~ 0,007
sel interne	H <sub>2</sub> O	2,8	~ 500	~ 0,0014
sel interne		4,5	~ 200	~ 0,0035
sel interne		5,5	32	0,022
sel interne		7	5	0,14
sel interne		8	3,5	0,20
sel interne		9	2,8	0,25
sel interne		10	2,7	0,26
sel sodique	NaOH 1N	(14)	2,7	0,26
sel sodique	NaOH 2N	(14,3)	2,1	0,33

\*) Les pH indiqués entre parenthèses ont été calculés d'après la normalité respectivement de l'acide et de la base utilisés.

Dans le tableau III, nous donnons les temps de demi-scission ( $t_{1/2}$ ) ainsi que les constantes de vitesse de scission ( $k$ ) de l'acide colaminesulfurique à différents pH. La courbe des constantes de vitesse de scission en fonction du pH présente un point extrême (minimum entre pH 2–4), v. fig.

<sup>3)</sup> Le contrôle complexométrique de l'acide sulfurique mis en liberté a montré l'exactitude des indications obtenues au pH-stat entre les limites de pH indiquées.

Les auteurs remercient sincèrement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME à Bâle de l'aide qu'elle a bien voulu leur accorder pour ce travail. Le pH-stat utilisé a pu être acquis grâce à une subvention du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

#### SUMMARY

By heating an equimolecular mixture of an amino alcohol and  $H_2SO_4$  during an appropriated time (half an hour to some hours) at 180–200° C under reduced pressure, the corresponding aminoalkyl sulfuric monoester is obtained in very good yield.

With triethanolamine and triisopropanolamine two products are formed depending on the time of reaction: after 0.5 to 1 hour the corresponding monoester is obtained (like above); after 8 to 12 hours, cyclization also occurs (elimination of 1 mole of  $H_2O$  between the two remaining  $-OH$  groups) yielding the corresponding esterified and cyclized derivative. Thus, using triethanolamine as starting material, 2-(dihydroxyethyl)amino-ethyl sulfuric monoester and 2-morpholino-ethyl sulfuric monoester can be obtained respectively.

At 100° C,  $\beta$ -aminoalkyl sulfuric monoesters are very stable in aqueous solutions within the pH range of 2 to 6; they are split in strong acid or alkaline solutions.

Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique  
de l'Université de Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] LV<sup>e</sup> Communication: *Helv.* **47**, 2098 (1964).
- [2] V. p.ex.: P. A. LEIGHTON, W. A. PERKINS & M. L. RENQUIST, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1540 (1947).
- [3] W. A. REEVES & J. D. GUTHRIE, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4101 (1953).
- [4] H. SEKI & S. SHEOMI, brevet japonais N° 15, 363 (1963).
- [5] P. C. JONES, brevet U.S.A. 2264759 (1942), etc.
- [6] E. CHERBULIEZ, SL. ČOLAK-ANTIĆ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **46**, 2996 (1963).
- [7] H. WENKER, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 2328 (1935), etc.
- [8] Y. MINOURA, M. TAKEBAYASHI & C. C. PRICE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4689 (1959).
- [9] W. A. REEVES, G. L. DRAKE & C. L. HOFFPAUIR, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3522 (1951).