

298. L'acide hydroxylamine-O-sulfonique, réactif de choix pour la conversion d'aldéhydes en nitriles

par **Jacques Streith** et **Christian Fizet**

Ecole Supérieure de Chimie/Université du Haut-Rhin
68093 Mulhouse-Cedex France

et **Hans Fritz**

Laboratoire de Spectroscopie *Ciba-Geigy S.A.*, CH-4002 Bâle

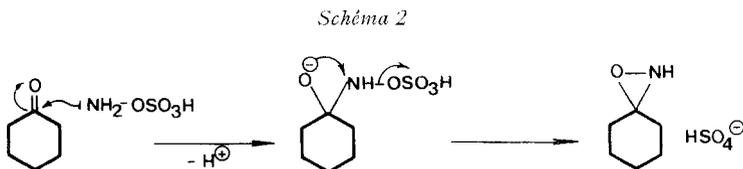
(27. VIII. 76)

Hydroxylamine-O-sulfonic acid: a convenient reagent for the conversion of aldehydes into nitriles. – *Summary.* Hydroxylamine-O-sulfonic acid (HAS) proved to be an excellent reagent for the conversion of aliphatic, aromatic and heteroatomic aldehydes into nitriles. There, aldehydes in the form of suspension in HAS water solution, react rapidly to give the corresponding nitriles in high yield. Only with formylpyridines could the intermediate oxime-O-sulfonic acids be isolated.

Introduction. – L'acide hydroxylamine-O-sulfonique $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ [1] (dans la suite du texte: HAS), possède une réactivité ambivalente au niveau de l'atome d'azote. Utilisé essentiellement en tant que *site électrophile* en raison du caractère fortement électro attracteur du groupe sulfonyldioxy [2-4][5], cet atome d'azote peut également jouer le rôle de *site nucléophile* [6], ce deuxième type de réactivité résultant de son doublet électronique libre. C'est ainsi que le HAS réagit en tant qu'entité électrophile sur l'atome d'azote nucléophile de composés pyridiniques pour conduire à des sels de N-amino-pyridinium [3][4] (Schéma 1). Par ailleurs, il réagit avec certains

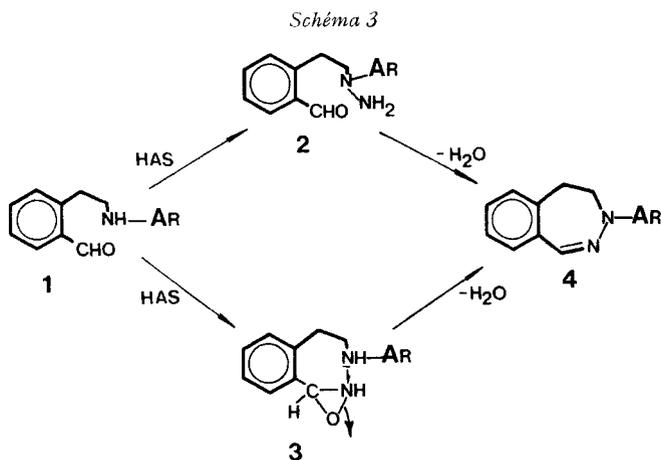


composés carbonylés, généralement des cétones, pour conduire à des oxaziridines; la première étape de cette synthèse correspond à une attaque nucléophile sur l'atome de carbone sp^2 du groupe carbonyle (Schéma 2).

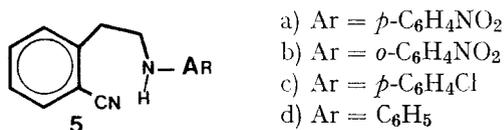


Il apparaît donc que l'on peut faire appel au caractère nucléophile ou électrophile du HAS suivant la nature du substrat utilisé.

Transformation d'aldéhydes en nitriles par le HAS [1]. – Désirant préparer les benzodihydrodiazépines-1,2 du type **4**, nous avons choisi les δ -amino-aldéhydes aromatiques **1** comme substances de départ. La présence simultanée de l'atome d'azote nucléophile du groupe anilino et de l'atome de carbone électrophile du carbonyle, pouvait conduire à une compétition entre les deux types de réactivités du HAS. Nous pensons ainsi obtenir les dihydrobenzodiazépines-1,2 du type **4** selon deux chemins réactionnels (*schéma 3*): attaque électrophile du HAS conduisant aux hydrazines intermédiaires **2**, ou attaque nucléophile conduisant aux oxaziridines intermédiaires **3** permettant l'établissement de la liaison azote-azote [7].



Les benzohydrodiazépines-1,2 ne furent obtenues qu'avec de faibles rendements, les produits majoritaires étant les δ -amino-nitriles **5**



Ce résultat inattendu, qui semble résulter d'une condensation nucléophile du HAS sur l'aldéhyde suivie d'une élimination d'acide sulfurique, nous a conduits à généraliser ce type de conversion d'aldéhydes en nitriles, qui présente plusieurs avantages sur les méthodes déjà décrites.

La conversion *directe* d'un groupe formyle en nitrile par le HAS avait été observée précédemment, mais de façon fortuite, et n'avait pas conduit à une généralisation de cette réaction [8]. Notons toutefois qu'*Okamoto* a synthétisé récemment des nitriles par un procédé analogue [9].

Les conversions déjà connues d'aldéhydes en nitriles peuvent être regroupées en trois catégories:

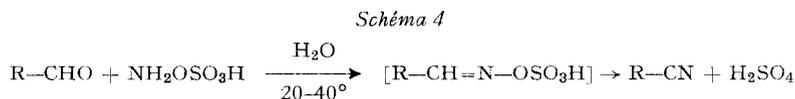
déshydratations d'aldoximes [10]. Ces méthodes ne sont pas d'un emploi général et nécessitent souvent des conditions réactionnelles vigoureuses et l'emploi de réactifs d'accès difficile. Enfin, les durées de réactions sont assez longues;

- éliminations de HX à partir de dérivés d'aldéhydes du type R-CH=N-X, X étant différent d'un groupe hydroxyle ou sulfonyldioxy. Ces méthodes sont généralement difficiles à mettre en oeuvre et nécessitent l'utilisation de réactifs d'accès ardu [11];
- méthodes diverses et d'intérêt variable [12] parmi lesquelles nous noterons également une synthèse par voie photochimique [13].

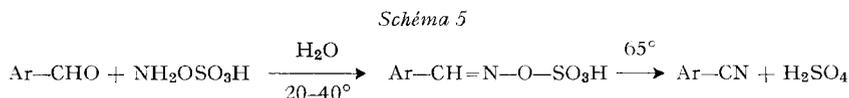
Pour un aperçu général sur les conversions d'aldéhydes en nitriles, on pourra se reporter à [14].

Synthèses à l'échelle préparative de nitriles par action du HAS sur des aldéhydes. – La synthèse à l'échelle préparative de nitriles à partir d'aldéhydes par le HAS peut être envisagée suivant trois types de procédés, que l'on choisira en fonction de la réactivité propre de chaque aldéhyde. On opérera généralement en phase aqueuse ou hétérogène, le HAS n'étant pas soluble dans la plupart des solvants organiques.

Méthode A: elle s'applique essentiellement aux aldéhydes aliphatiques. Les acides oxime-O-sulfoniques ne sont pas stables à température ambiante et éliminent spontanément l'acide sulfurique. Cette méthode consiste à mélanger l'aldéhyde et le HAS, la température étant maintenue entre 20 et 40° (*Schéma 4*)



Méthode B: elle s'applique aux aldéhydes aromatiques. L'acide oxime-O-sulfonique obtenu par réaction avec HAS, est généralement stable en phase aqueuse et à température ambiante. Dans ces cas on peut provoquer l'élimination d'acide sulfurique par chauffage de la solution à environ 65° (*Schéma 5*).



Méthode C: elle s'applique aux cas où l'acide oxime-O-sulfonique est encore plus stable. C'est ainsi que les trois formyl-pyridines **6** réagissent avec le HAS à 0° pour donner les acides oxime-O-sulfoniques **7** cristallisés et stables correspondants (Tableau 1). Il s'agit là sans doute de sels internes de pyridinium résultant d'une prototropie vers l'atome d'azote du noyau pyridinique. Pour éliminer l'acide sulfurique et obtenir les nitriles **8**, il faut ajouter progressivement de l'hydroxyde de sodium jusqu'à obtention d'un pH légèrement basique (*Schéma 6*).

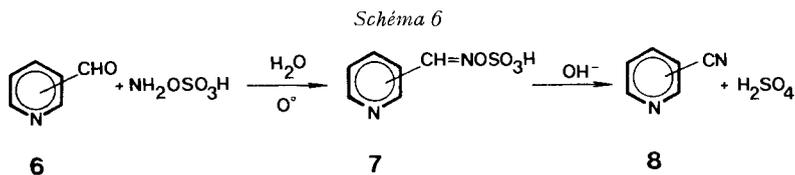
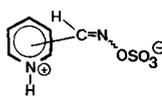


Tableau 1. *Caractéristiques des acides oxime-O-sulfoniques 7*

	IR. (KBr) cm ⁻¹	UV. (H ₂ O) λ _{max} en nm (ε)	Analyses	
			calculé	trouvé
Substitution en 4 F. 175° (déc)	1640 <i>m</i>	λ 239	C 35,64	C 35,49
	1265 <i>f</i>	(14300)	H 2,97	H 2,94
	1225 <i>m</i> et 1210 <i>m</i>	277	N 13,86	N 13,74
	1060 <i>f</i>	(3200)	S 15,84	S 16,10
Substitution en 3 F. 167° (déc)	1640 <i>m</i>	240	C 35,64	C 35,41
	1280 <i>f</i>	(13000)	H 2,97	H 2,93
	1235 <i>f</i> et 1220 <i>f</i>	274	N 13,86	N 14,11
	1060 <i>f</i>	(5400)	S 15,84	S 16,13
Substitution en 2 F. 155–6°	1635 <i>m</i> et 1620 <i>m</i>	238	C 35,64	C 35,57
	1290 <i>f</i>	(9600)	H 2,97	H 2,29
	1250 <i>f</i>	275	N 13,86	N 14,17
	1065 <i>f</i>	(7350)	S 15,84	S 15,88

f = forte *m* = moyenne

Quelle que soit la méthode employée, on obtient les nitriles avec d'excellents rendements. Les modes opératoires A, B et C sont assez doux et doivent permettre la conversion sélective d'aldéhydes polyfonctionnels en nitriles correspondants.

Compte tenu des résultats obtenus avec les formylpyridines, nous pouvons proposer pour la transformation d'aldéhydes en nitriles: une réaction en deux étapes.

– condensation nucléophile du HAS avec les aldéhydes conduisant aux acides oximes-O-sulfoniques correspondants qui ne sont pas isolables sauf dans le cas des composés du type 7;

– élimination d'acide sulfurique et formation des nitriles.

Ce type de réaction n'est pas nouveau. Toutefois, l'intérêt de cette réaction réside dans la nature du groupe partant (–O–SO₃H) qui est particulièrement efficace et permet d'opérer dans des conditions expérimentales relativement douces.

Remarquons enfin que l'accès à l'acide hydroxylamine-O-sulfonique est particulièrement aisé [15].

Partie expérimentale

Les points de fusion ont été déterminés en tubes capillaires (appareil *Buchi*, type *Tottoli*). Les spectres IR. ont été enregistrés sur un appareil *Beckman* IR 20 A (dispersion dans KBr, valeurs en cm⁻¹), les spectres UV. sur un appareil *Beckman* DB (λ_{max} en nm et, entre parenthèses, ε). Les spectres ¹H-RMN, ont été enregistrés sur un appareil *Varian* T 60 (temp. 37°, déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS; constantes de couplage en Hz) et les spectres de ¹³C-RMN, sur un appareil *Varian* XL-100/15 en découplage par bruit. Les micro-analyses ont été déterminées par le *Service Central de Microanalyses du CNRS*, Division de Strasbourg. Les spectres de masse ont été enregistrés par le *Service de spectroscopie de masse de l'École Supérieure de Chimie de Strasbourg*. L'acide hydroxylamine-O-sulfonique (HAS) utilisé est préparé selon la méthode de *Matsuguma* [15]. Ce produit peut être obtenu rapidement en quantités importantes et se conserve plusieurs mois à l'abri de l'humidité.

1. Préparation de nitriles par la méthode A. – 1.1. *Synthèse de propionitrile.* A une suspension vigoureusement agitée de 1,16 g de propionaldéhyde dans 5 ml d'eau, on ajoute une solu-

tion de 2,7 g de HAS dans 10 ml d'eau. La temp. passe rapidement de 20 à 30°. Après 20 min. on extrait 3 fois au chlorure de méthylène, lave la phase organique avec un peu d'eau et sèche sur sulfate de sodium. L'évaporation du solvant fournit le produit brut, liquide pratiquement incolore, qui est distillé en tube à boules (four 95°, pression atmosphérique). On obtient ainsi 0,92 g (83%) de propionitrile. Les spectres IR. et RMN. sont identiques à ceux du produit commercial.

1.2. *Synthèse de cyano-4-cyclohexène*. On procède de la même façon que sous 1.1., à partir de 1,10 g de formyl-2-cyclohexène dans 5 ml d'eau et de 1,35 g de HAS dans 5 ml d'eau. Le produit brut est purifié sur gel de silice avant distillation sous vide (four 90°, 18 Torr). On obtient 0,77 g (72%) de cyano-4-cyclohexène, dont les spectres IR. et RMN. sont identiques à ceux du produit commercial.

1.3. *Synthèse du nitrile de l'acide n-heptanoïque*. On procède de la même façon que sous 1.1., à partir de 0,72 g de *n*-heptanal dans 5 ml d'eau et de 1,35 g de HAS dans 5 ml d'eau. Après distillation en tube à boules (four 60°, 10 Torr) on obtient 0,6 g (87%) de nitrile, dont les spectres IR. et RMN. sont identiques à ceux du produit commercial.

1.4. *Synthèse de glycolonitrile*. On procède de la même façon que sous 1.1., à partir de 1,20 g d'aldéhyde glycolique dans 5 ml d'eau et de 2,7 g de HAS dans 10 ml d'eau. L'extraction est effectuée à l'éther. Après distillation en tube à boules (four 90°, 10 Torr), on obtient 0,81 g (71%) de glycolonitrile, dont les spectres IR. et RMN. sont identiques à ceux du produit commercial.

2. Préparation de nitriles par la méthode B. – 2.1. *Synthèse de cyano-4-méthoxy-2-phénol*.

A une suspension vigoureusement agitée de 1,52 g de vanilline dans 10 ml d'eau, à 30°, on ajoute une solution de 1,35 g de HAS dans 5 ml d'eau. Après disparition du solide (10 à 20 min.), on chauffe à 65° durant 30 min. Après refroidissement, on obtient un solide qui est essoré, lavé avec un peu d'eau, puis recristallisé dans le même solvant. On isole ainsi 1,32 g (89%) de cyano-4-méthoxy-2-phénol. F. 87–88° (litt. 89°) Les spectres IR. et RMN. sont identiques à ceux du produit commercial.

2.2. *Synthèse du méthyl-4-benzonitrile*. On procède de la même façon que sous 2.1., à partir de 1,20 g de méthyl-2-benzaldéhyde et de 1,35 g de HAS, sous atmosphère inerte et dans de l'eau dégazée afin d'éviter l'oxydation de l'aldéhyde. Le produit brut est purifié par sublimation (25°/10⁻² Torr). On obtient 0,99 g (85%) de méthyl-4-benzonitrile, F. 27–28° (litt. 29°).

2.3. *Synthèse de l'hydroxy-3-benzonitrile*. On procède de la même façon que sous 2.1., à partir de 1,22 g d'hydroxy-3-benzaldéhyde et de 1,35 g de HAS. Le produit est extrait au chloroforme et purifié par sublimation (50°/2.10⁻² Torr). On obtient 0,97 g (81%) d'hydroxy-3-benzonitrile, F. 81–82° (litt. 82°).

2.4. *Synthèse d'hydroxy-4-benzonitrile*. On procède de la même façon que sous 2.1., à partir de 1,22 g d'hydroxy-4-benzaldéhyde et de 1,35 g de HAS. Le produit est extrait au chloroforme et purifié par sublimation (85°/2.10⁻² Torr). On obtient 1,02 g (76%) d'hydroxy-4-benzonitrile, F. 111–112° (litt. 113°).

3. Préparation de nitriles par la méthode C. – 3.1. *Synthèse de cyano-3-pyridine*.

On refroidit à 0° une solution, maintenue sous atmosphère d'argon, de 1,35 g de HAS dans 10 ml d'eau, pèse 1,07 g de formyl-3-pyridine dans une ampoule à brome à 0° et sous argon, et l'ajoute sous agitation à la solution précédente. La temp. s'élève de quelques degrés et un précipité blanc apparaît. On agite encore 10 min. puis ajoute lentement 5 ml de Na₂CO₃ 2N. Le précipité disparaît peu à peu. On ajoute ensuite 15 ml de NaOH 2N. Le produit est extrait au chlorure de méthylène, la phase organique lavée avec un peu d'eau, puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, le produit brut obtenu est sublimé puis recristallisé dans l'éther de pétrole. On obtient 0,79 g (76%) de cyano-3-pyridine (litt. 50–52°). Les spectres IR. et RMN. sont identiques à ceux du produit commercial.

3.2. *Synthèse de cyano-2- et de cyano-4-pyridine*. Préparation analogue à celle décrite sous 3.1. On obtient 0,78 g (75%) de cyano-2-pyridine, F. 26° (litt. 27°) resp. 0,73 g (70%) de cyano-4-pyridine, F. 80° (litt. 79°).

4. Préparation de nitriles par la méthode B ou C. – 4.1. *Synthèse de chloro-2-benzonitrile*.

A une suspension vigoureusement agitée de 1,40 g de chloro-2-benzaldéhyde dans 10 ml d'eau, on ajoute une solution de 1,35 g de HAS dans 5 ml d'eau. On chauffe à 35° environ. Après 10 à 15 min. la phase solide a disparu. On peut alors obtenir le nitrile, soit par chauffage à 65° durant une heure, soit par traitement avec 20ml de NaOH 2N ajoutés goutte à goutte. Dans les deux cas, le précipité

formé est essoré et lavé avec un peu d'eau. Après séchage, le produit brut est sublimé puis recristallisé dans un mélange éthanol/eau. On obtient ainsi 1,17 g (85%) de chloro-2-benzonitrile, F. 42–43° (litt. 42–43°). Les spectres IR. et RMN. sont identiques à ceux du produit commercial.

4.2. *Synthèse de dichloro-2,4-benzonitrile*. On procède de la même façon que sous 4.1., à partir de 1,74 g de dichloro-2,4-benzaldéhyde et de 1,35 g de HAS. Le dichloro-2,4-benzonitrile est isolé après séparation des produits de réaction sur colonne d'alumine basique (éluant acétate d'éthyle cyclohexane 3:7). On obtient 1,28 g (75%) de produit, F. 60° (litt. 61°).

4.3. *Synthèse de dichloro-2,6-benzonitrile*. On procède de la même façon que sous 4.1., à partir de 1,74 g de dichloro-2,6-benzaldéhyde et de 1,35 g de HAS. On obtient 1,40 g (83%) de dichloro-2,6-benzonitrile F. 141–42° (litt. 142°).

4.4. *Synthèses de nitro-2-benzonitrile et de nitro-4-benzonitrile*. On procède de la même façon que sous 4.1., à partir de 1,51 g de nitro-2- resp. nitro-4-benzaldéhyde et de 1,35 g de HAS. On obtient resp. 1,40 g (95%) de nitro-2-benzonitrile, F. 111° (litt. 111°) et 1,41 g (95%) de nitro-4-benzonitrile, F. 147° (litt. 149°¹). Les spectres IR. et RMN. de ces produits sont identiques à ceux des produits commerciaux.

5. Préparation de cyano-2-pyrroles (Méthode B). – 5.1. Synthèse du cyano-2-pyrrole.

A une suspension vigoureusement agitée de 0,95 g de formyl-2-pyrrole dans 10 ml d'eau à 0°, on ajoute une solution de 1,35 g de HAS dans 10 ml d'eau. Après 10 min. environ, l'aldéhyde a disparu. On laisse remonter la température et chauffe ensuite à 50° durant 15 min. Le milieu réactionnel, refroidi, est extrait trois fois au chloroforme, la phase organique séchée sur sulfate de sodium. L'évaporation du solvant donne une huile colorée qui est distillée sous vide en tube à boules (50°/5 · 10⁻² Torr). On obtient 0,80 g (87%) de cyano-2-pyrrole incolore, dont les spectres IR. et de RMN. sont identiques à ceux du produit commercial.

5.2. *Synthèse de cyano-2-méthoxy-3-pyrrole*. A une suspension vigoureusement agitée de 250 mg de formyl-2-méthoxy-3-pyrrole [16] dans 5 ml d'eau, à 0°, on ajoute une solution de 300 mg de HAS dans 5 ml d'eau. Après 10 min, le solide a disparu. On laisse remonter la température, puis chauffe à 70° durant 30 min. Après refroidissement, on extrait cinq fois au chloroforme, lave la phase organique avec un peu d'eau et la sèche sur sulfate de sodium. L'évaporation du solvant donne le produit brut qui est sublimé (60°/10⁻² Torr) puis recristallisé dans un mélange benzène/éther de pétrole. On obtient ainsi 195 mg (80%) de cyano-2-méthoxy-3-pyrrole, F. 91–92°. – IR. (KBr): 3300 et 2210. – UV. (H₂O): 247 (18900). – ¹H-RMN (CDCl₃): 9,1 (large, échangeable par D₂O; 1H; H–N(1)); 6,75 (t, 1H, H–C(5)); 5,90 (t, 1H, H–C(4)); 3,85 (s, 3H, CH₃); J_{1,4} = 3 (disparaît par D₂O); J_{1,5} = 3 (disparaît par D₂O), J_{4,5} = 3. – ¹³C-RMN (CDCl₃): 157,52 (C(3)); 122,85 (C(5)); 114,42 (CN); 96,45 (C(4)); 86,51 (C(2)); 58,49 (CH₃).

C₆H₆N₂O Calc. C 59,01 H 4,95 N 22,94% Tr. C 58,8 H 5,1 N 22,9%

5.3. *Synthèse de dicyano-2,3-pyrrole*. On procède de la même façon que sous 5.2., à partir de 240 mg de formyl-2-cyano-3-pyrrole [16]. On obtient 196 mg (84%) de dicyano-2,3-pyrrole, F. 139–140°. – IR. (KBr): 3355, 2235. – UV. (H₂O): 233 (6900), 240 (7000), 267 (10300). – ¹H-RMN. (CCl₄+CD₃COCD₃): 12,1 (large, échangeable par D₂O, 1H; H–N(1)); 7,2 (t, 1H, H–C(5)); 6,6 ppm (t, 1H; H–C(4)); J_{1,4} = 3 (disparaît par D₂O); J_{1,5} = 3 (disparaît par D₂O), J_{4,5} = 3. – ¹³C-RMN. (CDCl₃+CD₃COCD₃): 124,95 (C(5)); 113,93 (C(4)); 113,48 (CN–C(3)); 111,04 (CN–C(2)); 107,56 (C(2)); 103,15 (C(3)).

C₆H₂N₄ Calc. C 61,53 H 2,58 N 35,88% Tr. C 61,1 H 2,8 N 36,1%

5.4. *Synthèse de cyano-2-phényl-3-pyrrole*. On procède de la même façon que sous 5.2. à partir de 342 mg de formyl-2-phényl-3-pyrrole [16]. On obtient 270 mg (80%) de cyano-2-phényl-3-pyrrole, F. 81–82°. – IR. (KBr): 3285, 2220. – UV. (H₂O): 265 (15200). – ¹H-RMN. (CCl₄): 10,1 (large, échangeable par D₂O, 1H, H–N(1)); 7,75–7,15 (m, 5H, C₆H₅); 6,9 (t, 1H, H–C(5)); 6,4 (t, 1H, H–C(4)); J_{1,4} = 3 (disparaît par D₂O); J_{1,5} = 3 (disparaît par D₂O), J_{4,5} = 3. – ¹³C-RMN. (CDCl₃): 135,56 (C(1')); 132,64 (C(3)); 128,96 (C(3')); 127,89 (C(4')); 126,86 (C(2')); 124,05 (C(5)); 115,35 (CN); 109,18 (C(4)); 97,66 (C(2)).

C₁₁H₈N₂ Calc. C 78,55 H 4,79 N 16,66% Tr. C 78,7 H 4,95 N 16,5%

¹) Pour les aldéhydes particulièrement peu solubles dans l'eau à température ambiante, la première étape (condensation) peut être accélérée par addition d'acétonitrile (environ 20%). L'azéotrope eau/acétonitrile est ensuite évaporé sous vide.

5.5. *Synthèse du cyano-2-chloro-3-pyrrole*. On procède de la même façon que sous 5.1., à partir de 260 mg de formyl-2-chloro-3-pyrrole [16] et on obtient 222 mg (88%) de cyano-2-chloro-3-pyrrole, F. 99–101°. – IR. (KBr): 3440, 3200, 2230. – UV. (H₂O): 248 (14 000). – ¹H-RMN (CDCl₃): 9,6 (large, échangeable par D₂O, 1H, H–N(1)); 6,9 (t, 1H, H–C(5)); 6,2 (t, 1H, H–C(4)); J_{1,4} = 3 (disparaît par D₂O); J_{1,5} = 3 (disparaît par D₂O); J_{4,5} = 3. – ¹³C-RMN. (CDCl₃+CD₃COCD₃): 124,25 (C(5)); 122,70 (C(3)); 112,65 (CN); 109,93 (C(4)); 95,52 (C(2)). – SM. (m/e): 126 (M⁺).

5.6. *Synthèse de cyano-2-benzyloxy-3-pyrrole*. On procède de la même façon que sous 5.1., à partir de 402 mg de formyl-2-benzyloxy-3-pyrrole [16] dans 10 ml d'eau/acétonitrile 1:1. Après extraction à l'éther, on obtient 201 mg (51%) de cyano-2-benzyloxy-3-pyrrole, F. 98–99°. – IR. (KBr): 3290, 2210. – UV. (H₂O): 247 (15 000). – ¹H-RMN. (CDCl₃): 8,8 (large, échangeable par D₂O, 1H, H–N(1)), 7,4 (s, 5H, C₆H₅); 6,67 (t, 1H, H–C(5)); 5,9 (t, 1H, H–C(4)); 5,1 (t, 2H, CH₂); J_{1,4} = 3 (disparaît par D₂O); J_{1,5} = 3 (disparaît par D₂O); J_{4,5} = 3. – ¹³C-RMN (CDCl₃): 156,17 (C(3)); 136,44 (C(1')); 128,63 (C(3')); 128,24 (C(4')); 127,55 (C(2')); 122,68 (C(5)); 114,23 (CN); 97,78 (C(4)); 87,49 (C(2)); 73,18 (CH₂C₆H₅).

C₁₂H₁₀N₂O Calc. C 72,71 H 5,09 N 14,13% Tr. C 72,4 H 5,2 N 14,4%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Fizez & J. Streith, *Tetrahedron Letters* 1974, 3187; C. Fizez & J. Streith, Communication aux Journées de Chimie Organique d'Orsay, Septembre 1975.
- [2] R. Gösl & Meuwesen, *Chem. Ber.* 92, 2521 (1959).
- [3] R. Gösl & Meuwesen, *Org. Synth.* 43, 1 (1963).
- [4] T. Okamoto, M. Hirobe & C. Mizushima, *Yakugaku Zasshi*, 83, 309 (1963).
- [5] C. D. Campbell & C. W. Rees, *Chem. Commun.* 1965, 192; C. W. Rees & R. C. Ster, *ibid.* 1965, 193; Y. Kawazoe & G. F. Huang, *Chem. pharm. Bull.* 20, 2073 (1972); M. Somei & M. Natsume, *Tetrahedron Letters* 1974, 461.
- [6] D. S. Kemp & R. B. Woodward, *Tetrahedron* 21, 3019 (1965); E. Schmitz, *Dreiringe mit zwei Heteroatomen*, Springer Verlag, Berlin 1967, p. 41–42; M. Hirobe & T. Ozawa, *Tetrahedron Letters* 1971, 4493.
- [7] E. Schmitz, *Dreiringe mit zwei Heteroatomen*, Springer Verlag, Berlin 1967, p. 45–49; P. Schirmann & F. Weiss, *Tetrahedron Letters* 1972, 635.
- [8] F. Sommer, O. Schulz & M. Nassau, *Z. anorg. Chem.* 147, 142 (1925); L. Cambi & G. Burgigia, *Chim. Ind. (Milan)* 47, 517 (1965).
- [9] K. Kasuga, M. Hirobe & T. Okamoto, *Yakugaku Zasshi* 94, 945 (1974)
- [10] Ch. Moureu, *Bull. Soc. chim. France* 11, 1067 (1894); O. L. Brady & G. Bishop, *J. org. Chemistry* 127, 1367 (1925); J. H. Hunt, *Chemistry & Ind.* 1961, 1873; T. Mukaiyama, T. Fujisawa & Mitsunobu, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 1104 (1962); T. van Es, *J. chem. Soc.* 1965, 1964; J. A. Findlay & C. S. Tang, *Canad. J. Chemistry* 45, 1014 (1967); P. J. Foley, *J. org. Chemistry* 34, 2805 (1969); R. Appel, R. Kleinstück & K. D. Ziehn, *Chem. Ber.* 104, 2025 (1971); H. G. Foley & D. R. Dalton, *Chem. Commun.* 1973, 628; V. P. Kukhar & V. I. Pasternak, *Synthesis* 1974, 563.
- [11] C. R. Hauser & A. G. Gillepsie, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 4517 (1930); R. F. Smith & L. E. Walker, *J. org. Chemistry* 27, 4372 (1962); R. S. Glass & R. C. Hoy, *Tetrahedron Letters* 1976, 1781.
- [12] J. H. Pommeroy & C. H. Craig, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6340 (1959); H. M. Blatter, H. Lukaszewski & G. de Stevens, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2203 (1961); W. Brackmann & P. J. Smit, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 82, 757 (1963); R. F. Smith, J. A. Albright & A. M. Varing, *J. org. Chemistry* 31, 4100 (1966).
- [13] R. W. Binkley, *Tetrahedron Letters* 1970, 2085.
- [14] D. T. Morary, *Chem. Rev.* 42, 189 (1948); P. Kurt, *Methoden der Organischen Chemie*, (Houben Weyl) 1952, Band VIII, p. 324–330; W. Teilheimer, *Synthetic Methods of Organic Chemistry*, Vol. 1, 22, S. Karger AG, Basel 1946–1969.
- [15] Fieser & Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc. New York 1, 481 (1967).
- [16] F. Bellamy, P. Martz & J. Streith, *Heterocycles* 3, 395 (1975).