

SUR LE MÉCANISME DES RÉACTIONS DES SULFOXYDES DIMÉTHYLIQUE ET ARYLIQUES-MÉTHYLIQUES AVEC DES ORGANOMAGNÉSIENS

PHLONG MANYA, A. SEKERA et P. RUMPF

Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C.N.R.S.—2, rue Henry-Dunant,
94-Thiais

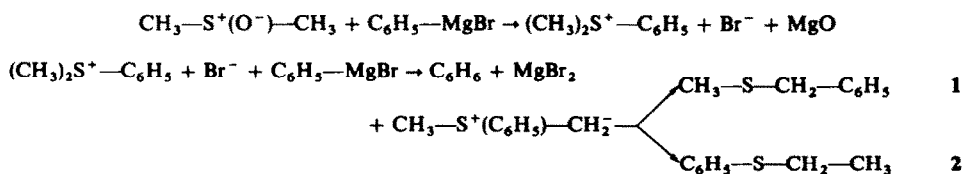
(Received in France 6 March 1969; Received in the UK for publication 15 September 1969)

Résumé—Les auteurs ont précisé l'analyse des processus de formation de tous les produits de réaction identifiés par chromatographie en phase vapeur. Après confirmation du premier stade réactionnel aboutissant à un endométhylure de sulfonium instable $R-S^+(OMgX)-CH_2^-$, susceptible de se décomposer en carbène: CH_2 et en sel de magnésium d'un acide sulfénique $R-S-OMgX$, ils ont démontré l'intervention simultanée d'une transposition de cet ylure en thioéther α -substitué $R-S-CH_2-OMgX$ dont la grande réactivité électrophile se prête à diverses réactions: leur intervention dans les milieux réactionnels étudiés a pu être directement vérifiée. Par ailleurs, il a été prouvé que la formation d'oléfine, observée dans certains cas, a lieu aux dépens de l'organomagnésien et met en évidence son action réductrice.

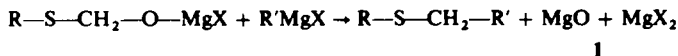
Abstract—The authors have analysed the formation processes of all the reaction products identified by gas chromatography. After confirming the first reaction step giving an unstable sulfonium methylene $R-S^+(OMgX)-CH_2^-$, capable of being decomposed in carbene: CH_2 and in the magnesium salt of sulfenic acid $R-S-OMgX$, they have demonstrated the simultaneous competition of a rearrangement of this ylide into the α -substituted thio-ether $R-S-CH_2-OMgX$ the great electrophilic reactivity of which allows various reactions: it has been possible to directly verify their competition in the reaction media studied. It has also been proved that the formation of olefin, observed in some cases, is realized at the expense of the organomagnesium compound and derives from its reducing action.

LES sulfoxydes envisagés dans ce travail sont caractérisés par la présence d'au moins un atome d'hydrogène en α par rapport à l'atome de soufre. Dans le cas particulier de l'action des magnésiens sur le diméthylsulfoxyde, Potter en 1960,¹ Oda et Yamamoto en 1961² ont observé un ensemble particulièrement complexe de réactions, notamment un remplacement d'un tel hydrogène par le radical du magnésien et en même temps, une réduction du sulfoxyde en sulfure.

A partir des résultats que deux d'entre nous avons obtenus en traitant le diméthylsulfoxyde par le bromure de phénylmagnésium,³ on pouvait supposer qu'un cation sulfonium se formait en premier lieu, comme dans la plupart des réactions analogues étudiées auparavant,⁴⁻⁶ et qu'une seconde molécule de magnésien agissait sur ce complexe pour donner un *endométhylure intermédiaire* susceptible de se transposer par migration du phényle ou du méthyle:



1. On conçoit aisément qu'en raison de la réactivité électrophile du carbone α de **4**, directement lié à la fois à un soufre et à un oxygène, ce dernier puisse être remplacé par un anion et en particulier par celui d'une seconde molécule d'organomagnésien, en fournissant le sulfure **1** effectivement isolé.



Nous connaissons d'ailleurs deux exemples tout-à-fait analogues: Bordwell et Pitt⁹ avaient mis au point une méthode de préparation des sulfures du type $\text{R-S-CH}_2\text{-R}'$, en traitant le sulfure α -chloré correspondant $\text{R-S-CH}_2\text{Cl}$ par un organomagnésien; Becker¹⁰ avait montré que l'on substitue aisément un anion carboxylate à l'hydroxyle de l'hydroxy-2 méthylmercapto-2 indanedione-1,3 obtenue par protonation du sulfoxyde correspondant et transposition de l'hydroxyle en α par rapport au soufre.

2. Il était également plausible qu'en présence d'un acide protonique ou d'un acide de Lewis, l'ionisation du composé intermédiaire **4** donne un cation **4'**



susceptible de se comporter comme un réactif électrophile, notamment vis-à-vis d'un noyau aromatique selon le mécanisme de la réaction de Friedel et Crafts, catalysée ici par l'halogénure de magnésium toujours présent dans les réactifs organomagnésiens.¹⁴ Les observations de Oda et de ses collaborateurs¹¹⁻¹³ confirment effectivement que les thio-éthers portant un groupe oxygéné en α réagissent avec les hydrocarbures aromatiques: en faisant agir, par exemple, le sulfure de méthyle et d'acétoxyméthyle **5** sur l'anisole, ils ont obtenu le sulfure de méthyle et de *p*-méthoxybenzyle en présence d'acide chlorhydrique, le même composé et du dianisylméthane en présence de chlorure de zinc anhydre.

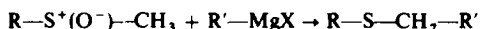
3. Cette formation de dianisylméthane s'interprète aisément par une réaction, selon Baeyer,¹⁵ du formaldéhyde susceptible de résulter d'une décomposition de **5** dans les milieux acides. En effet, comme nos composés intermédiaires **4**, **5** dérive d'un semithioacétal instable $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-OH}$. Comme la liaison C—O, la liaison C—S de **4** est fragile vis-à-vis de l'ionisation ou de l'attaque par un réactif nucléophile. Il convenait aussi de tenir compte de ces possibilités.

Essais effectués et discussion des résultats

1. Pour les raisons indiquées ci-dessus, nous avons repris l'étude comparative des actions du bromure de *p*-méthoxyphénylmagnésium sur le sulfoxyde de méthyle et de phényle (Réaction A), et du bromure de phénylmagnésium sur le sulfoxyde de méthyle et de *p*-méthoxyphényle (Réaction B), en faisant réagir des quantités équimoléculaires du sulfoxyde et du magnésien, à une température inférieure à 10°.

R	R'	Réactions
C_6H_5	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	A
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	B
CH_3	CH_3	C
C_6H_5	CH_3	D

Les résultats expérimentaux ont entièrement confirmé ceux qui avaient été indiqués dans notre note préliminaire et notamment la conclusion selon laquelle *c'est uniquement le radical du magnésien qui se fixe sur le carbone en α par rapport à l'atome de soufre,*



excluant, dans les cas étudiés ici, toute intervention d'un complexe intermédiaire symétrique par rapport à deux radicaux provenant, l'un, du magnésien et l'autre, du sulfoxyde.

2. Pour vérifier la *formation des composés intermédiaires* du type 4, il convenait d'étudier leur comportement chimique et celui de thioéthers analogues renfermant un atome d'oxygène fixé sur un atome de carbone directement lié au soufre. Les sulfures de phényle et d'hydroxyméthyle, de méthoxyméthyle et de phényle, d'acétoxy-méthyle et de phényle ou de méthyle ont été préparés à l'état pur par des méthodes classiques et leur décomposition par les acides a effectivement fourni du formaldéhyde, des bisulfures $R-S-S-R$, des thioacétals $R-S-CH_2-S-R$ (R étant CH_3 ou C_6H_5).

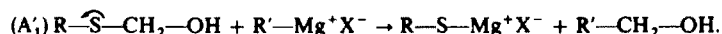
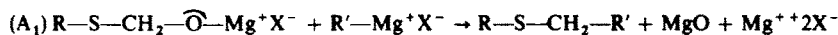
Le contrôle le plus démonstratif était les examens comparés de l'action d'un même organomagnésien sur le sulfoxyde méthylique-phénylique (réaction A) et sur le sulfure d'hydroxyméthyle et de phényle (réaction A'). A partir de ces composés très différents, dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons obtenu une série de produits identiques (Tableau I), ce qui rend tout-à-fait plausible, *dans les deux cas, l'intervention d'une même structure de transition*; or, pour la réaction A', elle ne peut être que l'alcoxyde 4 résultant normalement de la substitution du cation du magnésien à l'hydrogène hydroxylique acide.

Contrairement à la réaction A, la réaction A' ne donne aucune trace de *p*-méthyl-anisole: c'était à prévoir, car dans cette dernière l'ylure du type 3 n'intervient pas et nous savons que c'est le carbène provenant de la décomposition de cet ylure, qui fournit l'éther méthylique du *p*-crésol (par insertion entre le cycle et l'hydrogène en *para* de l'anisole résultant de la première étape de la réaction A, ou plus vraisemblablement, par action directe sur l'excès de bromure de *p*-anisylmagnésium).

Le tableau montre que, pour la plupart des autres produits* isolés dans les deux cas, les rendements sont, dans la réaction A', relativement plus importants que les rendements correspondants de la réaction A. Ce fait aussi est en bon accord avec l'idée que ces produits communs dérivent de l'intermédiaire 4: dans la réaction A, 4 provient de la transposition de l'ylure 3, transposition seulement partielle car il subit une décomposition compétitive. Cependant, d'après les rendements relatifs, la transposition semblerait prédominer nettement par rapport à cette décomposition: si l'on compare seulement les taux de formation du sulfure principal $R-S-CH_2-R'$ dans A et A', on évalue à environ 15 ou 20% celui de l'ylure décomposé. Ce faible taux de décomposition ne suffit pas pour expliquer la très grande prépondérance de l'alcool anisique $R'-CH_2-OH$, du disulfure diphénylique et du thioacétal $(C_6H_5-S)_2CH_2$ dans A' par rapport à A. Leur formation résulte de ce que l'attaque nucléophile du sulfure phénylique-hydroxyméthyle ou de son alcoxyde de magnésium 4 par l'anion R' - du magnésien comporte deux possibilités compétitives

* à l'exception du sulfure d'anisole et de phényle dont l'apparition semble bien, elle aussi, résulter essentiellement de la décomposition de 3 ($R-S-OMg^+X^- + R'-MgX \dots$).

de coupure, non seulement celle de la liaison C—O, mais aussi celle de C—S. La première est favorisée dans 4 par l'effet électro attractif du groupe O—Mg⁺X⁻ (effet dû à la charge positive du magnésium divalent dans la paire d'ions oxygène-magnésium, peu dissociée en solutions dans l'éther). Réciproquement, la rupture de la liaison C—S est, par rapport à 4, plus probable dans le cas du sulfure α -hydroxylé, si elle précède la formation de l'alcoxyde de magnésium correspondant :



L'anion du thiol R—SH, produit de la réaction A₁, peut, soit s'oxyder en disulfure diphenylique, soit attaquer à son tour le sulfure α -hydroxylé, ou son dérivé du type 4, pour donner un taux élevé de thioacétal.

3. *Les isomères de position.* Nous avons constaté que lorsqu'on traite le diméthylsulfoxyde par un magnésien aromatique juxta-nucléaire *parasubstitué*, tel que le bromure de *p*-méthoxyphénylmagnésium, on isole, à côté du sulfure méthylique-benzylique *parasubstitué*, un peu de dérivé *ortho* (voir, par exemple, le Tableau 1). Après avoir vérifié, par chromatographie en phase vapeur, que les dérivés bromés utilisés, soigneusement redistillés, ne renfermaient pas d'isomères *ortho*, nous avons fait agir sur du benzaldéhyde le magnésien préparé à partir d'une partie de l'échantillon de *p*-bromanisole utilisé pour la réaction A: la chromatographie a prouvé que l'alcool secondaire obtenu renfermait exclusivement l'isomère méthoxylé en *para*, à l'exclusion de toute trace d'isomère *ortho*.

Le thioéther *orthométhoxylé* ne résulte donc pas d'une isomérisation du magnésien agissant sur le composé intermédiaire 4. Sa présence suggère un mécanisme faisant intervenir la réactivité *ortho* + *para* de l'hydrocarbure aromatique substitué dont l'apparition dans le milieu accompagne celle de l'ylure, et plus précisément une condensation de cet hydrocarbure avec le cation intermédiaire 4'.

Pour montrer que les sulfures portant un groupement oxygéné en α peuvent réagir, dans les conditions d'utilisation des organomagnésiens, avec les noyaux aromatiques d'une manière analogue à la réaction de Friedel et Crafts, nous avons traité l'anisole par le sulfure d'hydroxyméthyle et de phényle, en présence de bromure de magnésium anhydre dans l'éther (réaction A'').

TABLEAU 2

	CH ₃ —O—C ₆ H ₄ —CH ₂ —S—C ₆ H ₅	
	Isomère <i>ortho</i> %	Isomère <i>para</i> %
(A) C ₆ H ₅ —S ⁺ (O ⁻)—CH ₃ + <i>p</i> -CH ₃ —O—C ₆ H ₄ MgBr →	2	25
(A') C ₆ H ₅ —S—CH ₂ OH + <i>p</i> -CH ₃ —O—C ₆ H ₄ —MgBr ₂ →	2	30
(A'') C ₆ H ₅ —S—CH ₂ —OH + CH ₃ —O—C ₆ H ₅ MgBr ₂ →	4	10

On voit sur le Tableau 2 que la réaction a réellement lieu. Dans ces conditions, on pouvait se demander si la substitution en α par rapport à l'atome de soufre n'était pas due à la seule réactivité de l'ion intermédiaire 4' vis-à-vis du noyau aromatique. Mais en réalité, le bilan de la réaction A'' montre que le sommet *para* est, dans ce cas,

seulement 2-5 fois plus réactif que les sommets *ortho*. L'isolement de taux beaucoup plus élevés d'isomère *para* dans les réactions A et A' est en bon accord avec l'intervention simultanée d'une réaction différente et sélective, telle que l'attaque du composé 4 non ionisé, par l'anion du magnésien. Une vérification directe de cette hypothèse a consisté à faire agir sur le sulfoxyde méthylique-phénylique le chlorure de cyclohexylmagnésium, dérivé du cyclohexane qui ne se prête pas aux réactions de Friedel et Crafts: nous avons effectivement constaté la formation de sulfure de cyclohexylméthyle et de phényle, ainsi que celle de cyclohexane, conformément aux mécanismes envisagés.

Par ailleurs, comme A et A', la réaction A'' fournit du dianisylméthane: ainsi que nous l'avions supposé, le bromure de magnésium anhydre peut catalyser la réaction de Baeyer entre un sommet aromatique nucléophile et un aldéhyde ou son semi-thioacétal.

4. *La formation de carbures éthyléniques.* Nous avons montré que l'action d'un organomagnésien sur le diméthylsulfoxyde ou sur un sulfoxyde aryle-méthyle fait intervenir en premier lieu la réactivité d'un proton en α par rapport à l'atome de soufre et celle de l'oxygène du sulfoxyde. Cette réaction primaire est comparable à celle d'un organomagnésien avec une cétone énolisable. L'analogie entre un sulfoxyde et une cétone se retrouve également dans le dégagement d'oléfine lorsque l'organomagnésien agissant sur le sulfoxyde ou la cétone possède un proton en β . Grignard⁴ expliquait cette formation de carbures éthyléniques par un processus comparable à la dégradation de Hoffmann à partir d'un complexe du type sulfonium. Nous avons écarté cette hypothèse en utilisant la même méthode que précédemment: la permutation des radicaux du magnésien et du sulfoxyde, permutation qui aurait dû, selon l'interprétation proposée, nous fournir la même oléfine ou le même mélange d'oléfines.

En faisant agir le bromure de n-butylmagnésium sur le sulfoxyde de méthyle et de phényle, nous avons observé un dégagement de butène-1 que nous avons identifié à l'état de dérivé dibromé par chromatographie en phase gazeuse. Au contraire, en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur le sulfoxyde de n-butyle et de méthyle, nous n'avons observé aucun dégagement d'oléfine et si ce dernier sulfoxyde est traité par du bromure d'éthylmagnésium, on recueille de l'éthylène exempt de toute trace de butène-1. De même, le sulfoxyde de n-butyle et de phényle fournit exclusivement de l'éthylène avec le bromure d'éthylmagnésium, alors qu'aucun dégagement d'oléfine n'a été observé avec l'iodure de méthylmagnésium. L'oléfine obtenue ne résulte donc pas de la dégradation d'un cation sulfonium intermédiaire, mais uniquement d'une réduction du sulfoxyde aux dépens du radical du magnésien, tout-à-fait comparable à l'hydrogénation, bien connue, de certaines cétones et de leurs dérivés dans les mêmes conditions expérimentales.

CONCLUSION

Les résultats de ce travail et ceux de nos recherches antérieures^{3,7} peuvent être résumés dans le Tableau 3 qui rend compte de la formation des divers produits de réaction effectivement mis en évidence.

Comme celles de A, les phase étherées fournies par les réactions suivantes B. C. D. A' et A'', ont été séchées et analysées par CPV, et les cinq phases aqueuses correspondantes ont donné un test positif pour le formaldéhyde, particulièrement intense dans le dernier cas.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le sulfoxyde de p-méthoxyphényle et de méthyle (réaction B). Le bromure de phénylmagnésium a été obtenu, avec un rendement de 65%, à partir de 0.026 mole (0.165 g) de tournure de magnésium sublimé recouverte de 50 cm³ d'éther et d'une solution de 0.027 mole (4 g) de bromobenzène dans 50 cm³ d'éther. La réaction B a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que celles de A ci-dessus.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le diméthylsulfoxyde (réaction C). Au magnésien refroidi à 10° (préparation analogue à celle qui est décrite pour la réaction B), nous avons ajouté une quantité équimolaire de diméthylsulfoxyde, distillé sur de l'hydrure de calcium et dissous dans un volume égal d'éther anhydre. Nous avons observé un reflux de l'éther, nécessitant le refroidissement du mélange réactionnel à une température inférieure à 10°. On chauffe ensuite à reflux pendant 20 mn et maintient le ballon à la température ambiante pendant 12 h et enfin, on traite par de l'eau pure.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur le sulfoxyde de méthyle et de phényle (réaction D). A une solution, refroidie à 10°, d'iodure de méthylmagnésium (0.030 mole) dans 50 cm³ d'éther anhydre, nous avons ajouté goutte à goutte, pendant 30 mn, une solution équimolaire de sulfoxyde de méthyle et de phényle dissous dans 50 cm³ d'éther. Le mélange a été chauffé ensuite à reflux pendant 3 h, maintenu à la température ambiante pendant 12 h et enfin hydrolysé par un acide dilué.

Action du bromure de p-anisylmagnésium sur le sulfure d'hydroxyméthyle et de phényle (réaction A'). A une solution étherée de 0,05 mole de bromure de p-anisylmagnésium (préparation décrite ci-dessus pour la réaction A), on ajoute goutte à goutte, pendant 1 h, une solution de 0.05 mole (7 g) de sulfure d'hydroxyméthyle et de phényle dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre. La réaction est vive et fait bouillir l'éther. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 3 h, abandonné à la température ambiante pendant 12 h et traité par de l'eau.

Action de l'anisole sur le sulfure d'hydroxyméthyle et de phényle, en présence du bromure de magnésium anhydre (réaction A''). A une solution étherée de bromure de magnésium anhydre résultant de l'attaque de 0.6 g de métal par 3.2 g de brome, on ajoute en $\frac{1}{4}$ h le mélange de 0,020 mole (2.80 g) de sulfure d'hydroxyméthyle et de phényle et de 0.020 mole (2.16 g) d'anisole distillé dissous dans 20 cm³ d'éther. Après 1 h de reflux et abandon à la température ambiante pendant 12 h, le mélange réactionnel est traité par de l'eau pure.

Nous avons également fait agir le sulfure d'acétoxyméthyle et de phényle sur l'anisole, en présence de bromure de magnésium, dans les mêmes conditions expérimentales, et nous avons obtenu les mêmes résultats.

Obtention des composés utilisés pour les identifications ou pour les réactions comparatives

*p-Méthylanisole;*¹⁶ *bis(p-méthoxyphényl)méthane;*¹⁷ *disulfure diphénylique.*¹⁸ Rdt: 90%. *Disulfure di-p-méthoxyphénylique.*¹⁹

Sulfure p-méthoxyphénylique-méthylrique. E₁₂: 114–116°; E₄: 98–100°, selon.²⁰ *Sulfure p-méthoxyphénylique-phénylique.*²⁰ E₉: 178–179°; E₂: 138–140°, selon.²¹ *Sulfure o-méthoxyphénylique-phénylique.*²⁰ E₁₁: 196°; E₁: 118–120°, selon.²¹

*Bis(phénylmercapto)méthylène.*²² *Sulfure p-méthoxybenzylique-phénylique.* A partir du chlorure de p-méthoxybenzyle et du thiophénate de sodium, dans l'alcool bouillant à reflux. F: 84–85° (éthanol 96°). Rdt: 83%. (C₁₄H₁₄OS Calc.: C, 73.0; H, 6.1; S, 13.9. Tr.: C, 73.2; H, 6.15; S, 14.3%).

Sulfure o-méthoxybenzylique-phénylique. Préparation analogue. Liquide huileux, incolore. E_{0,15}: 130–135°. n_D²²: 1.6190. C₁₄H₁₄OS Tr.: C, 73.3; H, 6.1; S, 14.0%.

Sulfure benzylique p-méthoxyphénylique. Par réaction du chlorure de benzyle avec le p-méthoxythiophénate de potassium dans l'éthanol. Après 2 h de reflux, on chasse l'alcool sous pression réduite; le résidu est versé sur de la glace pilée et lavé avec un peu d'eau. Après plusieurs recristallisations dans l'éthanol à 96°, paillettes incolores. F: 46–47°. Rdt: 90%. (C₁₄H₁₄OS Tr.: C, 73.0; H, 6.4; S, 14.0%).

*Sulfoxyde méthylique-phénylique.*²³ Rdt: 85%. Si l'oxydation du thioanisole est effectuée dans l'acide acétique avec de l'eau oxygénée à 30% (et non plus par une solution aqueuse de métaperiodate de sodium), on obtient la sulfone correspondante. Incolore. F: 87°. ²⁴ *Sulfoxyde p-méthoxyphénylique-méthylrique.* Le sulfure correspondant est oxydé à -20° par l'eau oxygénée à 30%.²⁰ E_{0,2}: 120–125°. Rdt: 50%. (C₈H₁₀O₂S Calc.: C, 56.5; H, 5.9; S, 18.8. Tr.: C, 56.3; H, 5.9; S, 18.9%).

La sulfone correspondante fond à 120° (eau); 121.5–122° selon.²⁰

*Sulfure hydroxyméthylrique-phénylique.*²⁵ *Sulfure acétoxyméthylrique-phénylique.*²⁵ *Sulfure méthoxyméthylrique-phénylique.* Dans le méthanol, par action du méthoxyde de sodium sur le sulfure chlorométhylrique-phénylique, lui-même obtenu par chloration du thioanisole au moyen de chlorure de sulfuryle. Le mélange est chauffé à reflux pendant 1 h. Par distillation on obtient un liquide huileux jaune pâle. E₁₂: 102–103°. (C₈H₁₀OS (M = 154,25) Calc. : C, 62,3; H, 6,5; S, 20,8. Tr. : C, 62,4; H, 6,5; S, 20,9%).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ H. Potter, *137th Meeting, American Chemical Society* p. 30. Cleveland, Ohio, 5–10 Avril (1960).
- ² R. Oda et K. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **26**, 4679 (1961).
- ³ A. Sekera et P. Rumpf, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 2252 (1965).
- ⁴ V. Grignard et L. Zorn, *Ibid.* **150**, 1177 (1910).
- ⁵ H. Hepworth et H. W. Clapham, *J. Chem. Soc.* **119**, 1188 (1921).
- ⁶ B. S. Wildi, S. W. Taylor et H. A. Potraz, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1965 (1951).
- ⁷ P. Many, A. Sekera et P. Rumpf, *C.R. Acad. Sci. Paris* **264**, 1196 (1967).
- ⁸ T. Thompson et T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **69** (1932).
- ⁹ F. G. Bordwell et B. M. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 572 (1955).
- ¹⁰ H. D. Becker, *J. Org. Chem.* **29**, 1358 (1964).
- ¹¹ R. Oda et K. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Japan* **83**(2), 230 (1962).
- ¹² R. Oda et S. Takashima, *Nippon Kagaku Zasshi* **82**, 1423 (1961).
- ¹³ R. Oda et K. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Japan* **85**(2), 133 (1964).
- ¹⁴ W. Schlenk sen. et jun., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62B**, 920 (1929).
- ¹⁵ A. von Baeyer, *Ibid.* **6**, 221 (1873).
- ¹⁶ P. Sabatier et A. Mailhe, *C.R. Acad. Sci. Paris* **151**, 361 (1910).
- ¹⁷ Ter Meer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **7**, 1200 (1874).
- ¹⁸ C. N. Yiannios et J. V. Karabinos, *J. Org. Chem.* **28**, 3246 (1963).
- ¹⁹ M. F. Taboury, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (3) **33**, 837 (1905).
- ²⁰ F. G. Bordwell et J. Boutan, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 719 (1957).
- ²¹ R. Adam, N. Reifschneider et M. D. Nair, *Croatica Chemica Acta* **29**, 277 (1957).
- ²² R. L. Shriner, H. C. Struck et W. J. Jorison, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2067 (1930).
- ²³ N. J. Leonard et C. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **27**, 282 (1962).
- ²⁴ W. A. Baldwin et R. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1445 (1932).
- ²⁵ H. Böhme et H. P. Teltz, *Liebigs Ann.* **620**, 1 (1959).