

SELS DE PYRYLIUM—XIV*

FORMATION ET ETUDE STRUCTURALE DE NOUVEAUX SELS DE PYRANNYLIDENE SULFONIUM

H. KHEDIJA, H. STRZELECKA et M. SIMALTY

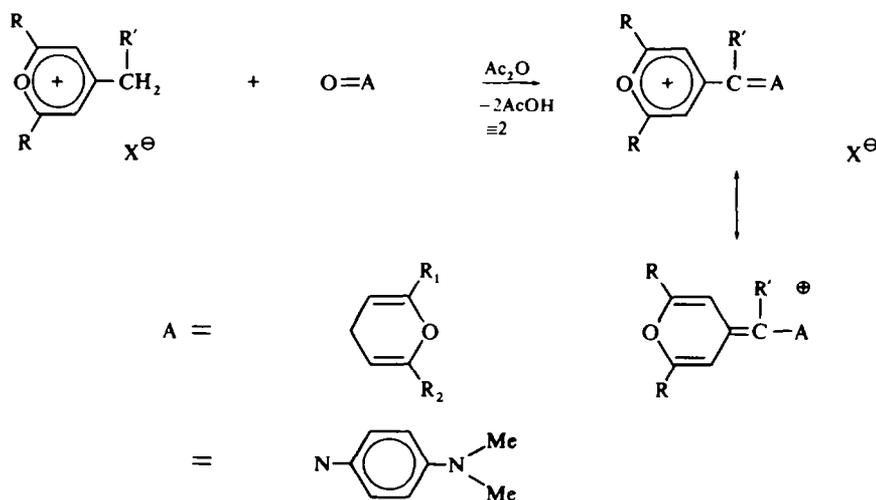
C.N.R.S., Groupe de Recherche N° 12 "Réactivité et mécanismes en chimie Organique",
2 rue Henri Dunant, 94—Thiais

(Received in France 7 February 1972; Received in the UK for publication 16 March 1972)

Résumé— Les méthyles (ou méthylènes) actifs en position α ou γ d'un cation pyrylium se condensent sur le diméthylsulfoxyde en présence d'anhydride acétique pour conduire à des sels de pyrannylidène sulfonium. Des sels de méthyle pyrylium peuvent donner la double condensation; un effet favorable des sels alcalins a été mis en évidence lors de cette réaction. La structure méthylène-pyrannique de ces nouveaux composés est déterminée par une étude spectrale UV, RMN et IR.

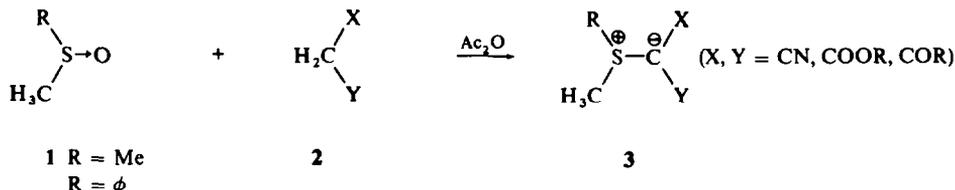
Abstract The active methyl (or méthylène) groups on α or γ positions of a pyrylium ring undergo condensation with dimethylsulfoxide in the presence of acetic anhydride to give pyrannylidène sulfonium salts. Double condensation might occur with methyl pyrylium salts. It has been shown that addition of alkaline salts has a favorable effect upon the reaction. The structure of these compounds is determined by NMR and UV spectroscopy.

LES hydrogènes des méthyles (ou méthylènes) en position α ou γ d'un cation pyrylium donnent la réaction de condensation dans l'anhydride acétique avec les dérivés carbonylés et nitrosés tels que les γ -pyrones¹ et la *p*-nitrosodiméthylaniline.²



* Ce mémoire constitue une partie de la thèse de doctorat de H. Khedija, enregistré au CNRS sous le N° A.O. 7007 XIII° mémoire: J. Carretto, S. Sib et M. Simalty, *Bull. Soc. Chim.* 1972 (sous presse).

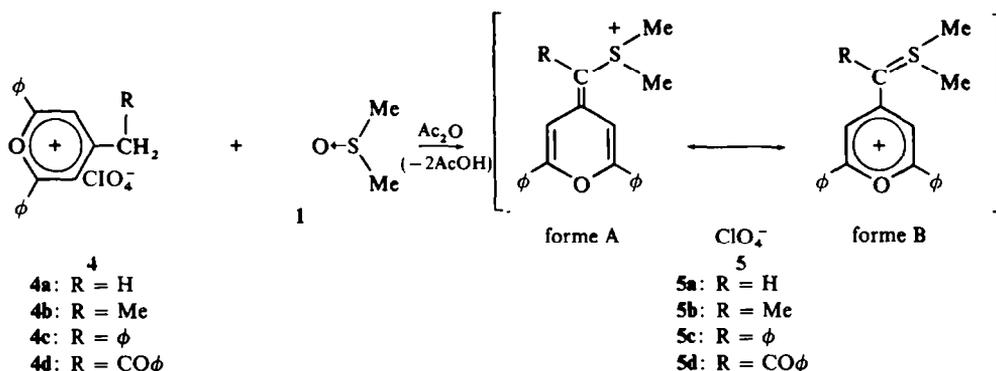
Nous avons pensé que les sulfoxydes et en particulier le DMSO-1 pourraient donner des condensations analogues. De telles réactions des sulfoxydes sur les composés à méthylènes actifs **2** à reflux dans Ac_2O ont été décrites³ et conduisent aux ylures **3**.



Nous décrirons dans ce travail la réaction des sels de pyrlum à méthyle ou méthylène actif avec le DMSO en présence de Ac_2O . Nous examinerons grâce aux spectres RMN, UV et IR la structure des composés ainsi obtenus.

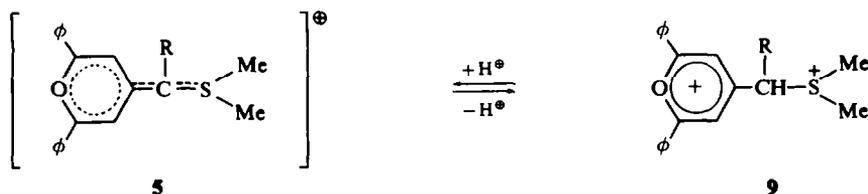
SYNTHESE

(a) *Formation des monocations 5.* Les perchlorates **4** opposés à **1** (R = Me) dans Ac_2O donnent naissance aux sels **5**.



Ces perchlorates **5** sont obtenus avec de bons rendements. Ce sont des composés stables (sauf à la lumière) qui fondent à des températures élevées. Nous avons constaté que l'emploi du CH_2Cl_2 comme solvant augmente les rendements. Ce milieu réactionnel a été déjà employé pour d'autres condensations.² Le Tableau I groupe les résultats de cette étude.

Les cations **5** possèdent un caractère basique: sous l'action des acides forts, ils se transforment en dications **9** (voir étude spectrale).

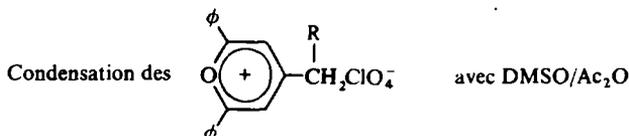


L'adjonction d'un solvant basique tels que H_2O , MeCN ou DMSO aux dications **9** régénère les sels **5** (ce comportement vis à vis des acides rappelle celui des cyanines).^{1, 2}

(b) *Formation des dications 7 et 8.* Le sel **4a** (R = H) et son isomère en position α **6**, opposés au DMSO dans les mêmes conditions que les autres perchlorates **4**, mais avec un chauffage plus prolongé, conduisent respectivement aux dications **7** et **8**.

La condensation avec le perchlorate **6** ne permet pas d'isoler le composé de la

TABLEAU I



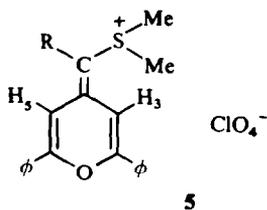
R	Pyranlylidène sulfonium N°	Rdt	Mode de purifi- cation	F°C	Analyse %			
					Calc./Trvé.			
					C	H	Cl	S
H	C ₂₀ H ₁₉ SClO ₃ 5a	71	dissous CHCl ₃ + Ether de pétrole	150-151	59.04	4.71	8.71	7.88
					59.23	5.01	8.41	7.62
Me	C ₂₁ H ₂₁ SClO ₃ 5b	90	lavé au CHCl ₃	230 (décomp.)	59.91	5.03	8.42	7.61
					60.17	5.25	8.45	7.80
φ	C ₂₆ H ₂₃ SClO ₃ 5c	90	recrist. AcOH	280 (décomp.)	64.65	4.80	7.34	6.64
					64.86	5.03	7.12	6.71
COφ	C ₂₇ H ₂₃ SClO ₆ 5d	73	recrist. AcOH	190 (décomp.)	63.46	4.54	6.94	6.28
					63.28	4.66	7.03	6.08

Diperchlorate formule brute N°	Rdt	Mode de purifi- cation	F°C	Analyse %			
				Calc./Trvé.			
				C	H	Cl	S
C ₂₂ H ₂₄ S ₂ Cl ₂ O ₉ 7	(a) 25	lavé au CHCl ₃	217-218	46.56	4.26	12.49	11.40
	(b) 50			45.64	4.31	13.19	—
C ₂₂ H ₂₄ S ₂ Cl ₂ O ₉ 8	(a) 25	recrist. AcOH	139-140	46.56	4.26	12.49	11.30
	(b) 50			46.73	4.14	12.76	11.40

monocondensation, par contre, avec le sel **4a**, nous avons pu nous arrêter au stade du monopérchlorate **5a**. De telles doubles condensations sur les sels de méthyle pyrylium ont été signalées pour d'autres réactifs.^{4, 5}

Le Tableau II groupe les paramètres RMN des perchlorates 5.

TABLEAU II. PARAMÈTRES RMN

Solvant DMSO- d_6 - δ 0-10° (\pm 0.05)

Echantillon N°	R	$\delta(\text{SMe}_2)$ s	$\delta(\text{R})$ s	$\delta(\text{H}_3 \text{ ou } \text{H}_5)$ d	$\delta(\text{H}_3 \text{ ou } \text{H}_5)$ d	$J(\text{H}_3-\text{H}_5)$ en Hz
5a	H	3.05	5.48	7.14	7.21	1.7
		3.05	5.45	6.71	7.03	1.7 CDCl ₃
5b	Me	3.01	2.25	7.05	7.30	1.7
5c	ϕ	2.80	—	6.08	*	1.7
5d	CO ϕ	1.91 2.53 3.26	—	6.51	*	—

s: singulet, d: doublet.

* Dans les protons aromatiques.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec la seule structure pyranique A (sauf pour **5d**), en effet : nous distinguons les deux protons H₃ et H₅ qui donnent des doublets avec une constante de couplage égale à 1.7 Hz.

Notons que les différences des déplacements chimiques de H₃ et H₅ dépendent du groupement R porté par le carbone méthinique.

5a R = H	$\Delta\delta_{(\text{H}_3-\text{H}_5)} = 0.08$ ppm
5b R = Me	$\Delta\delta_{(\text{H}_3-\text{H}_5)} = 0.25$ ppm
5c R = ϕ	$\Delta\delta_{(\text{H}_3-\text{H}_5)} = 1.2$ ppm

Dans le produit **5c**, l'un des protons qui est vraisemblablement H₅, résonne à un champ plus fort que dans les composés **5a** et **5b**. Ceci pourrait être dû au fait que ce proton est situé dans le cône d'anisotropie du phényle, car la présence du groupement S-diméthyle empêcherait la coplanarité "phényle-double liaison pyranique".

Une telle conformation permet aux deux méthyles de se placer aussi dans le cône d'anisotropie du Ph : leur signal unique apparait en effet à un champ plus fort par comparaison à **5a** et **5b** (Tableau II). Cette constatation est en accord avec les renseignements de l'UV (voir plus loin).

Notons que les signaux des protons H_3 et H_5 et ceux des protons aromatiques des deux phényles en position 2 et 6 de l'hétérocycle, sont déplacés dans le DMSO vers les champs faibles par rapport aux déterminations effectuées dans le $CHCl_3$. La différence $\Delta\delta(H_3-H_5)$ est passée de 0.32 ppm dans le $CDCl_3$ à 0.08 ppm dans le $DMSO-d_6$.

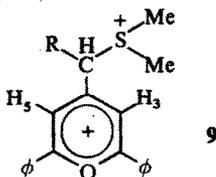
Les spectres des perchlorates **5a**, **5b** et **5c** montrent un seul pic de 6 protons pour le groupement S-diméthyle à une valeur de déplacement chimique de l'ordre de 3 ppm comparable à celles obtenues pour les ylures de diméthylsulfonium.¹⁰

Quant au perchlorate **5d**, son spectre RMN montre, à part un des protons pyraniques à $\delta = 6.51$ ppm (Tableau II), trois pics pour les méthyles: un singulet à $\delta = 3.26$ ppm attribuable à la forme méthylène-pyranne A et deux singulets d'égale intensité à $\delta = 2.53$ ppm et $\delta = 1.91$ ppm que nous attribuons à la forme pyrylium B. L'intégration relative aux pics des méthyles nous donne une proportion de 80% de A et de 20% de B.

(b) *Etude des dications 9*. La mise en solution des perchlorates **5a**, **5b** et **5c** dans l'acide trifluoroacétique provoque la formation des dications **9**. Le Tableau III rassemble les valeurs des paramètres obtenus. Il résulte de cette protonation la disparition des signaux des protons pyraniques H_3 et H_5 et l'apparition à 8.60 ppm d'un nouveau singulet pour H_3 et H_5 devenus aromatiques. On observe aussi un déplacement vers les champs faibles des protons aromatiques des groupements phényles portés par l'hétérocycle en position 2 et 6. L'adjonction du DMSO à la solution de l'échantillon dans l'acide trifluoroacétique régénère le spectre du sel **5**.

TABLEAU III

Solvant TFA



Echan- tillon N°	R	δ (R)	δ (SMe ₂) ⁺	δ (H)	δ (H ₃ , H ₅)
9a	H		3.25 s	5.11 (CH ₂) s	8.60 s
9b	Me	2.11 2.23 d	3.10 3.22 s s (3H) (3H)	5.25 q	8.58 s
9c	ϕ		2.95 3.29 s s (3H) (3H)	6.36 s	8.63 s

s: singulet, d: doublet, q: quadruplet.

deux singulets lorsque R = Me ou ϕ (S-diméthyle attaché à un carbone chiral: composés **9b** et **9c**). La différence des déplacements chimiques des deux méthyles dépend de la structure.

$$\begin{array}{ll} \mathbf{9b} \text{ R} = \text{Me} & \Delta\delta_{(\text{SMe})}^+ = 0.12 \text{ ppm} \\ \mathbf{9c} \text{ R} = \phi & \Delta\delta_{(\text{SMe})}^+ = 0.34 \text{ ppm} \end{array}$$

Cette non équivalence magnétique est due au fait que ces deux méthyles sont diastéréotopiques.^{20, 24}

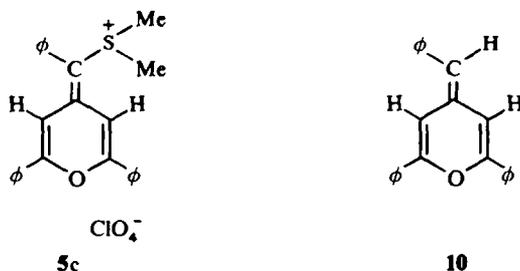
Nous constatons que la différence des déplacements chimiques des méthyles dans la série **5** et la série **9** correspond à celle observée pour les ylure de diméthylsulfonium et de leurs acides conjugués.^{10, 11}

Etude UV-Visible. Cette étude est menée par comparaison avec les absorptions maximales (325 nm < λ_{max} < 360 nm) que présentent les méthylène pyranes ayant en position 2 et 6 de l'hétérocycle deux groupements phényles.^{6, 12, 13} Les cations pyrylium correspondants absorbent vers 285 nm et au-delà de 400 nm.¹⁴

Le Tableau IV rassemble les absorptions des perchlorates **5** et de leurs acides conjugués **9**.

Les perchlorates **5a**, **5b**, et **5c** présentent une absorption maximale se situant entre 336 nm 342 nm. Ceci confirme la structure méthylène pyranique A que nous avons déjà attribuée grâce à la RMN. Si la charge positive de ces perchlorates était délocalisée, nous devrions observer un effet bathochrome important par rapport aux méthylène pyranes et ce grâce aux effets de conjugaison du diméthylsulfonium.¹⁵ Or nous observons un effet contraire.

Notons que l'absorption maximale du composé **5c** présente un effet hypsochrome de 13 nm par comparaison à celle du diphenyl-2,6-benzylidène-4 pyranne **10** (Les spectres sont enregistrés dans le même solvant).

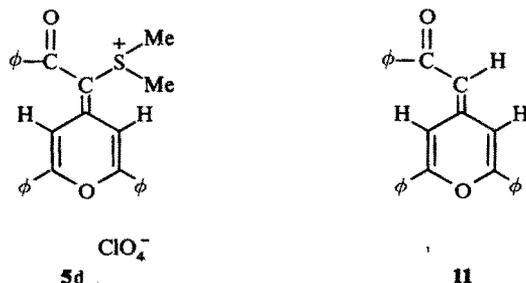


Cet effet hypsochrome pourrait résulter de l'empêchement stérique causé par le groupement S-diméthyle. Car une coplanarité "phényle-double liaison pyranique" est favorable à une plus grande conjugaison des orbitales π . Ceci devrait entraîner, pour **5c**, une absorption maximale à une valeur de longueur d'onde plus importante que celles observées pour **5a** et **5b** or il n'en est rien.

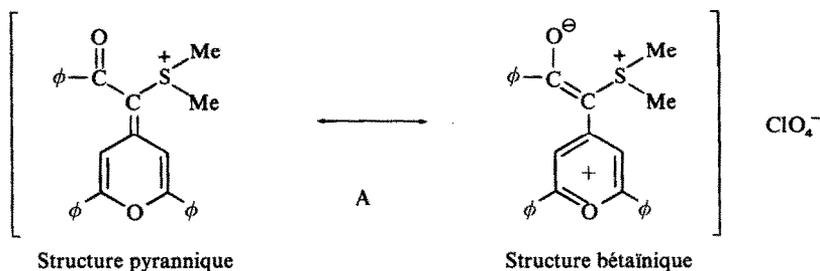
La formation des dications **9** par l'addition de HClO_4 dans AcOH , se traduit par la disparition de la bande pyranique. Ceci s'accompagne par l'apparition de deux nouvelles bandes à 285 et 418 nm. L'addition d'eau fait réapparaître le spectre initial. Si la charge positive des sels **5** était délocalisée, la protonation comme dans les

pyrlocyanines,^{1,2} aurait provoqué un effet hypsochrome par la rupture de la conjugaison. Or c'est un effet bathochrome important que nous observons (Tableau IV).

Le perchlorate **5d** (R = COφ) peut être comparé au diphenyl-2,6 phénacylidène-4 pyranne **11** ($\lambda_{\max} = 410$ nm) dans MeCN.



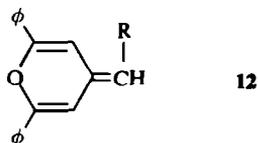
La différence des absorptions de **11** et de son acide conjugué est de l'ordre de 6 nm.¹² Par conséquent l'absorption à 400 nm observée pour **5d** ne peut pas être attribuée d'une façon certaine à la structure pyranne; car cette bande peut résulter du recouvrement des deux absorptions (pyranne, pyrylium). Néanmoins la disparition de la bande à 333 nm du spectre par l'addition d'un acide et l'effet bathochrome qui en résulte militeraient en faveur d'une prédominance de la forme A qui a été mise en



évidence par la RMN. Une telle structure A est envisageable grâce à une contribution de la structure bêtaïne. La participation de la bêtaïne dans la forme pyranne A de **5d** peut expliquer la valeur élevée (400 nm) de l'absorption maximale dans le visible par comparaison aux autres perchlorates **5** qui ne peuvent avoir une structure bêtaïne. Ceci est confirmé par les renseignements de la spectrographie IR.

Etude infra-rouge. La spectrographie IR ne peut donner qu'une simple indication vue la complexité des spectres. Aussi nous nous sommes limités aux bandes se situant entre 1610 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} , région où les bandes de vibrations des groupements phényles sont absentes.

Les spectres des monoperchlorates **5a**, **5b** et **5c** présentent, entre autres, une bande forte à $1660\text{--}1665\text{ cm}^{-1}$ qui est due probablement au système conjugué croisé méthylène-pyranne. En effet les méthylène-pyrannes du type **12** comportent une bande de vibration aux environs de 1665 cm^{-1} .¹² Le spectre du perchlorate **5d** montre deux bandes d'intensité moyenne à 1650 cm^{-1} et à 1615 cm^{-1} . Nous attribuons la



première à la forme pyranique⁶ et la seconde à la forme pyrylium.²¹ L'abaissement de la fréquence de la vibration pyranique, constaté dans le sel **5d**, par comparaison aux autres perchlorates **5a**, **5b** et **5c** est en faveur d'une contribution de la structure bétainique.

TABLEAU IV.
UV-Vis

Composés N ^o	λ_1 ($\epsilon_1 \cdot 10^{-3}$)	λ_2 ($\epsilon_2 \cdot 10^{-3}$)	λ_3 ($\epsilon_3 \cdot 10^{-3}$)	Composés N ^o	λ_1 ($\epsilon_1 \cdot 10^{-3}$)	λ_2 ($\epsilon_2 \cdot 10^{-3}$)	λ_3 ($\epsilon_3 \cdot 10^{-3}$)
5a	254 (19.1)	294 (26.5)	336 (29.1)	8	296 (31)	inflexion à 318	422 (15.3)
5b	256 (15.2)	292 (19.3)	338 (21.4)	9a	284 (22.8)	inflexion à 312	418 (29.1)
5c	255 (19.7)	296 (23.4)	342 (29.4)	9b	284 (18.3)	inflexion à 312	418 (23.6)
5d	261 (21.4)	333 (18.3)	400 (26.8)	9c	286 (22.6)	320 (9.6)	417 (25.6)
7	286 (35)	328 (24.4)	418 (22.4)	9d	289 (17.2)	329 (12.1)	410 (22.6)

Solvant MeCN λ_{\max} en nm. Protonation par HClO₄ anh. dans l'AcOH 1 N.

DISCUSSION

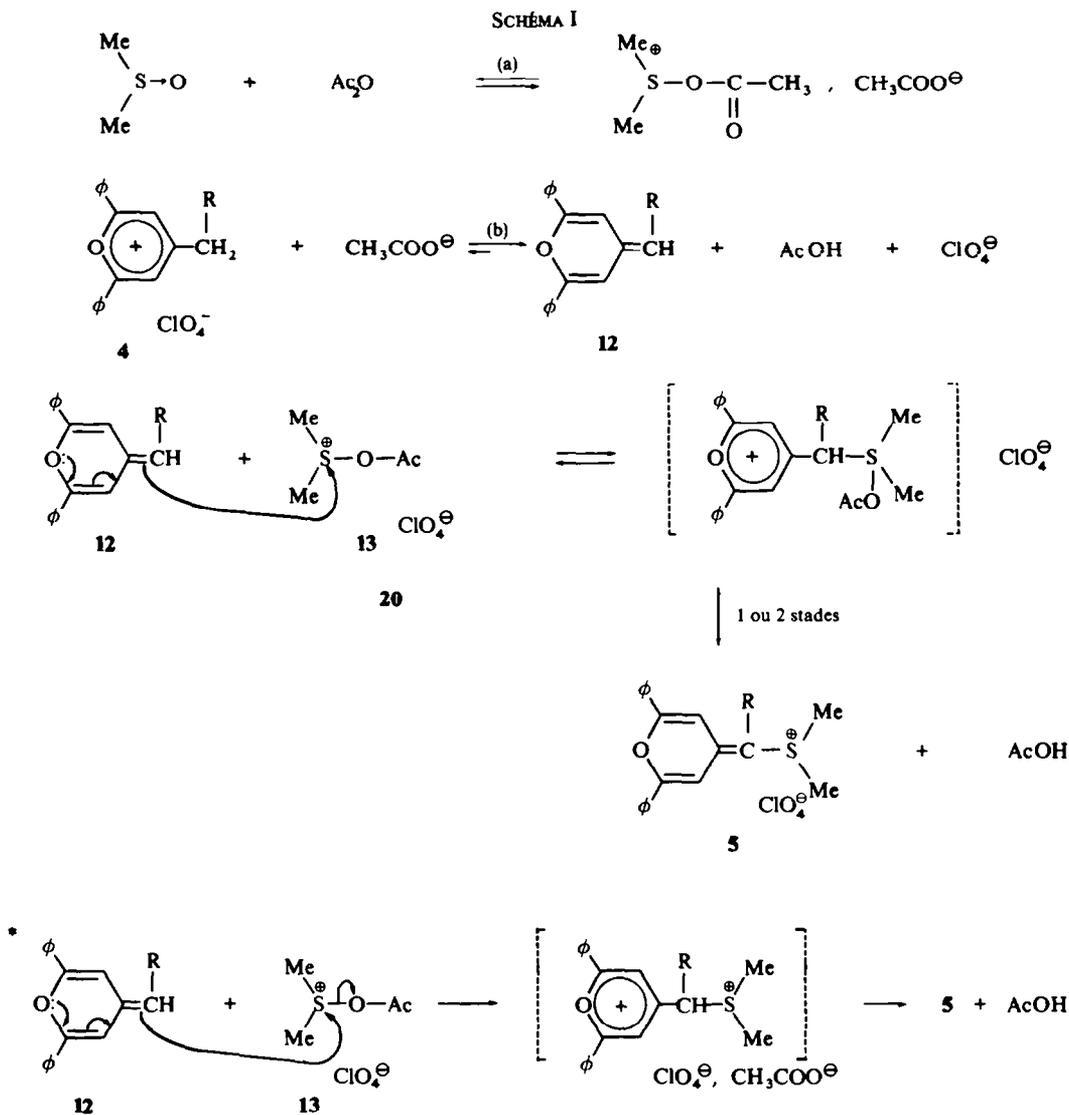
Formation des monocations 5

Le mécanisme de formation des sels **5** est analogue à celui des autres condensations des sels de méthyle ou méthylène pyrylium avec les dérivés carbonylés ou nitrosés.^{1, 2, 19} Les entités responsables de la condensation sont d'une part le méthylène-pyranne **12** et d'autre part le cation acétoxysulfonium **13**.

Il peut être schématisé ainsi:

Le cation acétoxysulfonium **13** (l'intermédiaire de la réaction de Pummerer²²) a été envisagé également dans la réaction de condensation des sulfoxydes sur les méthylènes actifs en présence de Ac₂O.^{3c}

La transformation de l'ion acétate en AcOH, lors de l'équilibre b, empêche l'accumulation dans le milieu réactionnel de cet ion et défavorise ainsi la réaction concurrente de Pummerer.



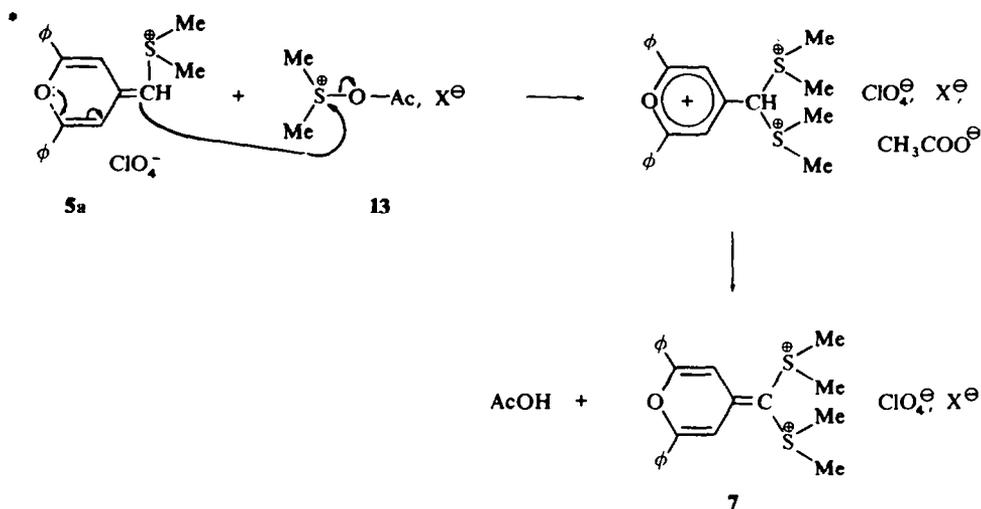
Formation des dicationes 7 et 8

La formation des diperchlorates de disulfonium 7 et 8 suivrait la même voie avec comme entités réagissantes d'une part le perchlorate de pyranonylidène sulfonium 5a (au lieu du méthylène-pyranne 12 pour la monocondensation) et d'autre part le cation acétoxysulfonium 13.

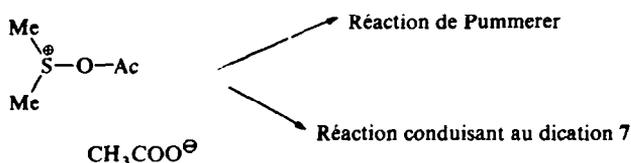
Le schéma réactionnel serait le suivant :

* Nous ne pouvons pas préjuger du mécanisme de la réaction de 12 sur 13: c'est une $\text{S}_{\text{N}}2$ ou une addition suivie d'une élimination.

SCHÉMA II



(a) *En l'absence de sel alcalin.* Le cation acétoxysulfonium **13** est sous forme d'acétate ($\text{X}^\ominus = \text{CH}_3\text{COO}^\ominus$). L'anion acétate n'est pas neutralisé par le proton comme c'est le cas lors de la formation du monocation **5** à partir du sel **4** (Schéma I). Cette deuxième condensation se fait par un chauffage prolongé, nous sommes donc dans les conditions favorables à la réaction de Pummerer: par conséquent on est en présence de deux réactions compétitives.



En l'absence de sel alcalin la réaction de Pummerer est favorisée en raison de la présence de l'anion $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$. Soulignons le fait que les dications **7** et **8** sont isolés sous forme de diperchlorates: le rendement en dications observé ne tient donc pas compte de la formation éventuelle du dication sous forme de diacétate ou du sel mixte correspondant que nous n'avons pas cherché à caractériser.

(b) *En présence de sel alcalin* (LiClO_4 ou NaClO_4). Le cation métallique M^\oplus s'associe à l'anion acétate libéré lors du premier équilibre (a). Il en résulte que:

(i) la concentration en intermédiaire **13** est augmentée dans le milieu; (ii) le blocage de l'acétate par le cation M^\oplus ralentit aussi la réaction concurrente de Pummerer. Ce ralentissement de la réaction de Pummerer par addition dans le milieu réactionnel des sels alcalins a été mis en évidence;²³ (iii) le dication **7** est obtenu sous forme de diperchlorate qu'on isole par précipitation.

* Même remarque que pour le schéma I.

Cet effet favorable des sels alcalins sur les réactions, où le premier stade est un acte d'acylation par Ac_2O est général.^{2, 19}

La formation de **7** et **8** est une preuve supplémentaire du caractère nucléophile des sels **5**, c.à.d d'une structure pyrrannique.

CONCLUSION

Dans le présent travail nous avons pu étendre la réactivité des méthyles et méthylènes en position 2 et 4 du cation pyrylium par la condensation avec le DMSO dans Ac_2O . Ainsi nous avons synthétisé de nouveaux sels de pyrranylidène sulfonium dont nous avons déterminé la nature. Contrairement aux pyryloxyanines où la charge positive est délocalisée sur tout le système conjugué, nous constatons une nette localisation de la charge positive sur l'atome de soufre. Il en résulte une structure méthylène pyrrannique A pour les composés **5** à l'exception du sel **5d** ($\text{R} = \text{CO}\phi$) qui présente deux isomères A et B avec une prédominance de A par rapport à la structure pyrylium B.

Nous avons remarqué que les sels de méthyle pyrylium peuvent donner la double condensation avec le DMSO. Ceci est une preuve supplémentaire de la structure pyrrannique des composés **5**. Nous avons mis en évidence, lors de la double condensation, un effet favorable des sels alcalins qui nous a permis d'améliorer considérablement les rendements en dications **7** et **8** isolés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Avec la collaboration technique de Rose Fugnitto

Les points de fusion ont été déterminés en tube capillaire. Les spectres électroniques UV-Vis ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile sur un spectrographe CARY 15. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 437 en pastilles de KBr. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60. Le TMS est pris comme référence interne. Les concentrations sont de l'ordre de 5 à 10% (poids/volume). Les microanalyses ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse de la Faculté des Sciences de Paris, sous la responsabilité de Mr. Dorme.

Perchlorates de (diphényl-2,6 pyrranylidène-4) diméthylsulfonium 5. Mode opératoire général. Le mélange de $3 \cdot 10^{-3}$ moles de perchlorate de méthyle ou méthylène pyrylium **4**, de 3 ml de DMSO et de 10 ml Ac_2O dilué dans 60 ml de CH_2Cl_2 est chauffé au reflux au bain-marie jusqu'à la disparition du solide (5 à 20 min environ). Le produit est précipité par un mélange éther-hexane (50-50). Purification (Tableau I).

Diperchlorates de (diphényl-2,6 pyrranylidène-4) di (diméthylsulfonium) 7 et son isomère en α 8. (a) *En l'absence de sels alcalins.* $3 \cdot 10^{-3}$ moles de méthyle pyrylium (**4a**) ou de son isomère en α , (**6**) sont portées à reflux dans un mélange de 5 ml de DMSO et de 15 ml Ac_2O dilué dans 60 ml de CH_2Cl_2 jusqu'à disparition du solide. On prolonge le chauffage pendant 30 mn. Le solvant est chassé sous vide. Une huile goudronneuse est lavée plusieurs fois à l'éther anhydre. On ajoute 20 ml de CHCl_3 . Les cristaux jaunes sont essorés. Mode de purification, (Tableau I).

(b) *En présence de sels alcalins.* Même mode opératoire que dans (a) avec les mêmes proportions de réactifs plus la quantité équimoléculaire de LiClO_4 ou NaClO_4 par rapport au sel de méthyl pyrylium.

—Composé **8**: RMN dans $\text{DMSO}-d_6$; 1 singulet (12 H) $\delta = 3.38$ ppm $\text{S}^+(\text{Me})_2$; 1 multiplet (5H) $\delta = 7.70$ ppm et 1 multiplet (7 H) $\delta = 8.13$ ppm (protons aromatiques).

Remerciements—Nous remercions M^{lle} B. Tchoubar pour les discussions sur les effets de sel et M^{me} Seyden-Penne pour les remarques concernant certains résultats de RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ M. Simalty, H. Strzelecka et H. Khedija, *Tetrahedron* 27, 3503 (1971)
- ² M. Simalty, H. Strzelecka et H. Khedija, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3603 (1971)

- ³ ^a R. Gompper et H. Euchner, *Chem. Ber.* **99**, 527 (1966); ^b H. Nozaki, Z. Morita et K. Kondo, *Tetrahedron Letters* 2913 (1966); ^c H. Nozaki, D. Tunemoto, Z. Morita, K. Nakamura, K. Watanabe, M. Takaku et K. Kondo, *Tetrahedron* **23**, 4279 (1967)
- ⁴ G. A. Reynolds et J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.* **34**, 2736 (1969)
- ⁵ R. A. Abramowitch et E. P. Kyba, *Org. Prep. Proced. Int.* **3**, 127 (1971)
- ⁶ H. Strzelecka, M. Dupre et M. Simalty, *Tetrahedron Letters* **7**, 617 (1971)
- ⁷ M. Dupre, M. L. Filleux-Blanchard, M. Simalty et H. Strzelecka, *C.R. Acad. Sc.* **268**, 1611 (1969)
- ⁸ A. T. Balaban, G. R. Bedford et A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* 1646 (1964)
- ⁹ J. Jonas, W. Derbyshire et H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.* **69**, 1 (1965)
- ¹⁰ G. B. Payne, *J. Org. Chem.* **33**, 3517 (1968)
- ¹¹ ^a K. W. Ratts et An Yao, *J. Org. Chem.* **31**, 1185 (1966); ^b W. Johnson et R. T. Amel, *Ibid.* **34**, 1240 (1969)
- ¹² H. Strzelecka, *Ann. Chim.* 201 (1966)
- ¹³ J. A. Van Allan, G. A. Reynolds et D. P. Maier, *J. Org. Chem.* **33**, 4418 (1968)
- ¹⁴ A. T. Balaban, V. E. Sahini et F. Keplinger, *Tetrahedron* **9**, 163 (1960)
- ¹⁵ F. G. Bordwell et P. J. Boutan, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 87 (1956)
- ¹⁶ ^a A. J. Speziale, C. C. Tung, K. W. Ratts et A. N. Yao, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3460 (1965); ^b H. Nozaki, K. Kondo et M. Takaku, *Tetrahedron Letters* **4**, 251 (1965)
- ¹⁷ C. K. Ingold et J. A. Jessop, *J. Chem. Soc.* 713 (1930)
- ¹⁸ H. Behringer et F. Scheidl, *Tetrahedron Letters* **22**, 1757 (1965)
- ¹⁹ H. Khedija, M. Simalty, H. Strzelecka et B. Tchoubar, *C.R. Acad. Sc.* **272**, 1370 (1971)
- ²⁰ ^a K. Torssel, *Tetrahedron Letters* 4445 (1966); ^b K. Torssel, *Acta. Chem. Scand.* **21**, 1 (1967); ^c M. A. Khuddus et D. Swern, *Tetrahedron Letters* 411 (1971)
- ²¹ A. T. Balaban, G. D. Mateescu et M. Elian, *Tetrahedron* **18**, 1083 (1962)
- ²² ^a S. Oae et M. Kise, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **43**, 1426 (1970); ^b T. Durst, *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 6, p. 285, Interscience Publishers (1969)
- ²³ R. Michelot et B. Tchoubar, *Travail inédit.*
- ²⁴ K. Kondo et K. Mislow, *Tetrahedron Letters* 1325 (1967)