

ACYLATION DES ACÉTYLÉNIQUES SELON FRIEDEL-CRAFTS-I

NOUVELLES SYNTHÈSES D'ALKYLIDÈNE-CYCLOPENTÉNONES ET DE CHLOROCYCLOPENTÉNONES PAR REARRANGEMENTS DE CARBOCATIONS

G. J. MARTIN, C. RABILLER et G. MABON

Laboratoire de Chimie Organique Physique
U.E.R. de Chimie—Université de NANTES
B.P. 1044

(Received in France 7 January 1972; Received in the UK for publication 5 April 1972)

Résumé—L'action de chlorures d'acides α -éthyléniques sur des alcynes vrais et bisubstitués conduit à un mélange de produits linéaires (β -chlorovinylcétones et β -chloroallylcétones éthyléniques) et cycliques (chloro-5 cyclopenténones et alkylidène-4 cyclopenténones). Plusieurs composés se forment par réarrangements de carbocations issus de la première étape d'acylation des alcynes et l'orientation des transpositions est gouvernée par les conditions expérimentales et la structure des réactifs de départ. La synthèse des alkylidène-4 cyclopenténones se fait ainsi dans des conditions très satisfaisantes.

Abstract—Unsaturated acid chlorides react with mono- and di-substituted alkynes to give a mixture of linear (unsaturated β -chlorovinylketones- and β -chloroallylketones), and cyclic (chloro-5-cyclopentenones and alkylidene-4-cyclopentenones) compounds. These derivatives are produced *via* carbonium ion rearrangements which result from the first step of the acylation. Experimental conditions and reagent structure exert a strong influence on the orientation of the transpositions. These rearrangements provide a good synthesis of alkylidene-4 cyclopentenones.

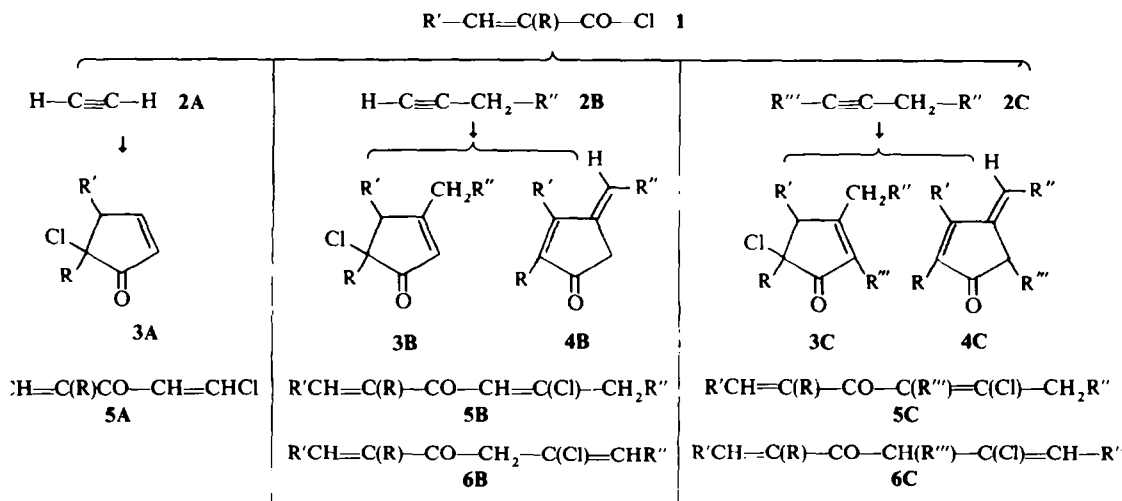
NOUS AVIONS MONTRÉ que les chlorures d'acides éthyléniques (1) réagissent dans de bonnes conditions sur l'acétylène 2A pour conduire aux chloro-5 cyclopentène-2 ones 3A.^{1,2} Il se forme aussi de petites quantités de β -chlorovinylcétones éthyléniques (5A), aisément éliminables du mélange réactionnel.

En généralisant cette réaction aux alcynes-1 (2B) et aux alcynes bisubstitués (2C), nous pensions obtenir des mélanges de 3B, 5B et 3C, 5C respectivement. Ces produits se forment effectivement, mais nous avons constaté l'existence de deux autres types de composés, les alkylidène-4 cyclopentène-2 ones (4B et 4C) et les β -chloroallylcétones éthyléniques (6B et 6C).

La réaction avec les alcynes bisubstitués (2C) se complique de la possibilité d'une attaque de l'ion acylium sur l'un ou l'autre des atomes de carbone acétyléniques, et nous avons mis en évidence les isomères correspondants (R''' est échangé avec CH_2R'' dans les composés 3C, 4C, 5C et 6C). Si on tient compte en outre de l'existence éventuelle de diastérisomères *cis-trans* dans les produits cycliques et linéaires, le mélange réactionnel peut être composé de 24 constituants.

Cependant l'examen des spectres de RMN nous a permis d'identifier les différentes substances et leurs isomères géométriques. D'autre part il faut souligner qu'en dépit de la complexité apparente des mélanges réactionnels les réactions étudiées

peuvent être appliquées à la synthèse dans de très bonnes conditions de plusieurs types de composés originaux.^{2,3} En effet, les proportions relatives de **3**, **4**, **5** et **6** dépendent étroitement des conditions expérimentales et de la nature des substituants du chlorure d'acide **1** et des alcynes **2**, **A**, **B** ou **C**, et il est possible d'orienter l'acylation dans un sens déterminé.



L'intérêt des composés **3** réside dans la généralité et les bons rendements de la préparation et dans leur originalité.² Ils permettent d'obtenir aisément des amino-5 cyclopentène 2-ones et des énaminocyclopenténones,⁴ des tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décadiène-4,8 diones-3,10, précurseurs de cubanes substitués,⁵ des polyhalogénocyclopenténones,⁶ des cyclopenténols halogénés⁷ et des cyclopentanones et cyclopenténones diversément substitués.⁸ Les alkylidène-4 cyclopentène-2 ones **4** qui n'ont pas encore été signalées dans la littérature, peuvent aussi offrir des perspectives synthétiques intéressantes. On connaît des arylidène-4^{9,10} ou des cycloalkylidène-4^{10,11,12} cyclopentène-2 ones et des alkylidène-5 cyclopentène-3^{13,14,15} ou -2 ones.¹⁶⁻¹⁹ La plupart de ces cyclopenténones sont substituées par des groupes aryles et leur préparation n'est pas générale.

RESULTATS

Les pourcentages relatifs des différents composés obtenus par action des alcynes-1 sur des chlorures d'acides éthyléniques et les taux globaux d'acylation sont indiqués dans le Tableau 1. Si le chlorure d'acide **1** est du type $(\text{Me})_2\text{C}=\text{CH-COCl}$, il n'y a pas de cyclisation, mais on obtient un mélange de **5B** (40%) et **6B** (60%). De petites quantités du produit résultant de l'addition de HCl sur **5** ont aussi été mises en évidence.

Le Tableau 2 rassemble les résultats relatifs à l'acylation des alcynes-1 par des chlorures d'acides aromatiques substitués sur le noyau. Le chlorure de furoyle se comporte d'une façon analogue et on obtient 77% de **5B** et 23% de **6B** avec un taux d'acylation de 40%. Nous avons indiqué dans le Tableau 3 la composition du mélange réactionnel issu de l'acylation des alcynes bisubstitués **2C** par les chlorures

TABLEAU 1. COMPOSITION DU MÉLANGE RÉACTIONNEL ISSU DE L'ACYLATION DES ALCYNES $R''CH_2-C\equiv C-H$ **2B** PAR $R'CH=C(R)COCl$ 1.

	R	R'	R''	% 3B	% 4B	% 5B	% 6B	taux d'acylation
a	H	Me	H	0	0	100	0	50
b	H	Et	H	0	0	100	0	55
c	Me	H	H	96	4	0	0	65
d	Me	Me	H	33	50	17	0	80
e	n-Pr	Et	H	26	48	26	0	62
f	H	Me	Me	0	30	55	15	51
g	Me	H	Me	12	73	15	0	66
h	Me	Me	Me	0	100	0	0	68
i	n-Pr	Et	Me	0	90	10	0	72
j	H	Me	Et	0	32	55	13	45
k	Me	H	Et	17	70	13	0	60
l	Me	Me	Et	0	92	8	0	67
m	n-Pr	Et	Et	0	78	22	0	83
n	H	Me	n-Pr	0	31	52	17	42
o	Me	H	n-Pr	13	80	7	0	69
p	Me	Me	n-Pr	0	100	0	0	74
q	n-Pr	Et	n-Pr	12	66	22	0	91

d'acides 1. Les constantes physiques et les analyses élémentaires des alkylidène-4 cyclopentène-2 ones **4B** sont rassemblées dans le Tableau 4 et nous indiquons dans le Tableau 5 les constantes physiques et analyses élémentaires de quelques exemples de chloro-5 cyclopentène-2 ones **3C** et de β -chloroallylétones aromatiques **6C**.

Les paramètres spectrographiques des différents composés décrits ainsi que leurs indices de rétention chromatographique seront discutés dans une publication ultérieure, mais nous indiquons les paramètres RMN caractéristiques de **3**, **4**, **5** et **6** sur des exemples illustratifs:

La distinction entre **3** et **4** est immédiate. Ainsi le mélange résultant de l'action de

TABLEAU 2. COMPOSITION DU MÉLANGE RÉACTIONNEL ISSU DE L'ACYLATION DES ALCYNES $R''CH_2C\equiv C-H$ **2B** PAR LES CHLORURES D'ACIDES AROMATIQUES XC_6H_4COCl

	X	% 5B	% 6B	Taux d'acylation
a, a'	H	63	37	80
b, b'		91	9	65
c, c'	CH ₃ {	o	65	35
d, d'		m	40	60
e, e'		p	57	43
f, f'	Cl {	o	70	30
g'		m	80	20
h, h'		p	45	55
i, i'	CH ₃ O {	o	47	53
		p		

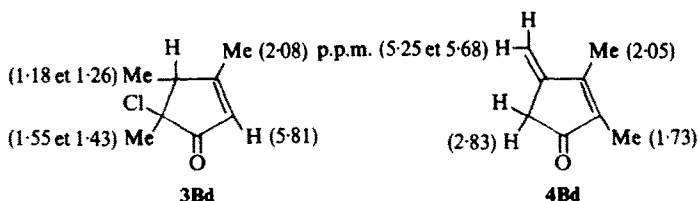
Les pourcentages correspondent à la moyenne des résultats obtenus pour les deux alcynes $R'' = Et$ (lettres minuscules sans prime) et $R'' = n-Pr$ (lettres minuscules avec prime). Les quantités de **3B** et **4B** sont inférieures à 20%. Les réactions sont effectuées à 35° dans CH_2ClCH_2Cl et en présence de $AlCl_3$.

TABLEAU 3. COMPOSITION DU MÉLANGE RÉACTIONNEL ISSU DE L'ACYLATION DES ALCYNES $R''CH_2-C\equiv C-R'''$ PAR LES CHLORURES D'ACIDES ÉTHYÉNIQUES I

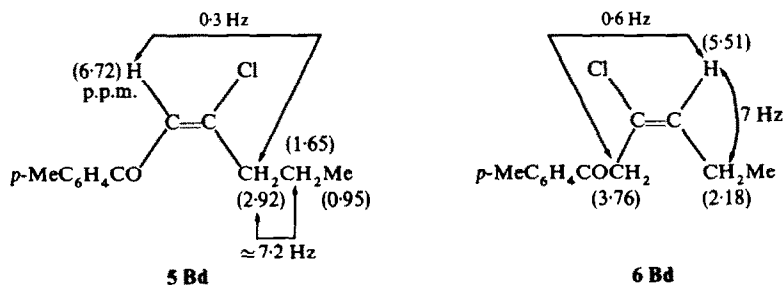
	R	R'	R''	R'''	% 3C	% 4C	Taux d'acylation %
a	Me	H	H	Me	100	0	40
b	Me	H	Me	Me	100	0	35
			H	Et			
c	Me	H	Et	Me	100	0	45
			H ²	n-Pr			
d	Me	H	Et	Et	100	0	55
e	H	Me	H	Me	100	0	30
f	H	Me	Et	Me	75	25	30
			H	n-Pr			
g	H	Me	n-Pr	Me	83	17	30
			H	n-Pr			
h	H	Me	Et	Et	85	15	50
i	Me	Me	H	Me	100	0	40
			Me	Me			
j	Me	Me	H	Et	90	10	60

Les quantités de 5C et de 6C sont inférieures à 5%. Les composés b, c, f, g et j sont des mélanges d'isomères de position (cf. texte). Les réactions sont effectuées à 35° dans $CHCl_3$ et en présence de $AlCl_3$.

$MeCH=C(CH_3)COCl$ sur le propyne contient 33% de **3B d** (2 diastéréoisomères) et 50% de **4B d** (cf. Tableau 1) caractérisés par:



En série linéaire, les produits résultant de la prototropie, **6**, possèdent des paramètres RMN qui les distinguent aisément des β -chlorovinylcétone éthyléniques **5**. Par exemple, l'action de $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ sur le pentyne conduit à un mélange de **5B d** (40%) et **6B d** (60%) (cf. Tableau 2).



Les valeurs de δ calculées par incréments additifs²⁰ correspondent assez bien aux valeurs expérimentales.

TABLEAU 4. CONSTANTES PHYSIQUES ET ANALYSES ÉLÉMENTAIRES DES ALKYLIDÈNE-4 CYCLOPENTÈNE-2 ONES 4B

Composés 4B	Eb/mm	n_D^{20}	d_4^{20}	% C		% H		F	DNPH	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		Calc.	Tr.
d	54/0.1	1.426	0.854	78.62	78.47	8.25	8.45	194	18.47	18.60
e	71/0.1	1.519	1.010	80.45	79.65	9.82	9.70	113	16.27	16.41
g	50/0.05	1.532	1.031	78.62	78.41	8.25	8.43	212	18.47	18.14
l	65/0.3	1.518	1.020	79.36	79.61	8.87	9.02	239	17.71	17.96
i	83/0.1	1.5165	0.979	81.31	80.85	10.49	10.27	161	15.63	15.59
k	79/0.5	1.526	1.038	79.36	79.28	8.87	9.12	169	17.71	17.92
l	71/0.1	1.527	1.011	79.75	79.22	9.37	9.03	215	16.97	16.64
m	95/0.1	1.509	0.971	81.31	80.85	10.49	10.27	149	15.04	14.13
o	82/0.5	1.518	1.013	79.75	79.20	9.52	9.52	146	16.97	16.79
p	86/0.05	1.520	0.981	80.45	79.65	9.81	9.72	175	16.27	15.91
q	102/0.05	1.505	0.938	81.49	80.96	10.26	10.18	151	14.50	14.57

TABLEAU 5. CONSTANTES PHYSIQUES ET ANALYSES CENTÉSIMALES DE CHLORO-5 CYCLOPENTÈNE-2 ONES **3C** ET DE β -CHLOROALLYLCÉTONES AROMATIQUES **6C**. LE COMPOSÉ **3C i** MANIFESTE UNE GRANDE TENDANCE À PERDRE HCl

Composés	Eb/mm	n_D^{20}	d_4^{20}	% C		% H		% Cl	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
3C a	64/0.6	1.4932	1.098	60.62	60.57	7.00	6.87	22.37	22.15
3C e	65/0.4	1.4910	1.080	60.62	60.23	7.00	6.95	22.37	22.53
3C i	64/0.4	1.4994	1.069	62.68		7.60		20.54	19.40
F° C									
6C a'		28.0		70.10	69.81	6.79	6.92	15.90	15.65
6C d		85.5		70.10	69.88	6.79	7.06	15.90	15.79
6C d'		74.7		71.00	71.34	7.25	7.56	15.00	14.89

Purification des composés

Bien que la sélectivité de la réaction d'acylation soit satisfaisante, on n'obtient jamais des produits purs (cf. Tableaux 1, 2 et 3). Pour isoler les cyclopenténones il faut les séparer de l'acide éthylénique provenant de l'hydrolyse du chlorure d'acide résiduel et des produits linéaires **5B** et **6B**.

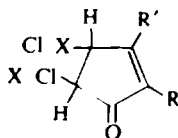
Les alkylidène-4 cyclopentène-2 ones **4B** peuvent être obtenues à un état de pureté satisfaisant ($\approx 99\%$) au moyen de la technique suivante. L'acide est éliminé en lavant le mélange réactionnel par une solution diluée de soude et les produits résultant sont traités par Et_2NH . Cette opération permet d'éliminer les composés chlorés **3B**, **5B** (et **6B**) car les points d'ébullition des amines obtenues par action de Et_2NH sur **3B**, **5B** et **6B** sont supérieurs à celui de **4B**.

Les chloro-5 cyclopentène-2 ones **3B** ne sont pas présentes en quantité suffisante pour être récupérées (à l'exception de **3Bc**) mais leurs homologues **3C** ont pu être obtenus à un état de pureté satisfaisant par une rectification soignée.

(a) Influence de la structure des réactifs

Alcyne. La nature de l'alcyne **2A**, **2B** ou **2C** joue un rôle prépondérant sur l'orientation de la réaction. Avec l'acétylène la formation de **4A** et de **6A** est impossible. Dans le cas des alcynes vrais **2B**, les composés **3**, **4**, **5** et **6** sont susceptibles de se former. Par contre, à 35°C les proportions de produits linéaires **5** et **6** restent très faibles au départ des alcynes bisubstitués **2C**. Toutes choses égales par ailleurs le pourcentage de **3B** ou **3C** par rapport à **4B** ou **4C** est plus élevé pour $\text{R}'' = \text{H}$ que pour $\text{R}'' = \text{alkyle}$ (cf. Tableau 1 d et h, c et g, k, o; Tableau 3 e et h).

Chlorure d'acide éthylénique 1. Nous avons indiqué que la présence en β du carbonyle d'un atome d'hydrogène au moins, est nécessaire pour qu'une cyclisation se produise.² Il faut toutefois noter l'exception des chlorures d'acides β -halogénés du type XC ($\text{R}' = \text{C}(\text{R})\text{COCl}$; ceux-ci réagissent en effet⁶ avec l'acétylène pour donner des dihalogéno-4,5 cyclopenténones:



Cependant, le mécanisme de cette cyclisation fait probablement appel à un autre type de réarrangement que ceux que nous étudions ici et ce point sera discuté ultérieurement.⁶

La substitution en α du carbonyle a une importance déterminante sur la réaction. En effet alors que la cyclisation au départ des alcynes **2B**, se fait préférentiellement lorsque le chlorure d'acide **1** est substitué par $R = \text{Me}$ ou $R = n\text{-Pr}$, les produits linéaires deviennent prépondérants si $R = \text{H}$ (Tableau 1: a, b, f, j, n).

La nature de R' oriente la cyclisation vers la chlorocyclopenténone **3** ou l'alkylidène-cyclopenténone **4** pour un alcyne donné. On constate en effet qu'en série **B**, la proportion de **3B** par rapport à **4B** est plus forte si $R' = \text{H}$ (Tableau 1: c et d, g et h, k et l, o et p). Le comportement est analogue, quoique moins accentué avec les alcynes bisubstitués **2C** (Tableau 3). La géométrie du chlorure d'acide exerce probablement un rôle important sur l'orientation des réaction et ce problème est actuellement en cours d'étude.

Les chlorures d'acides aromatiques qu'ils soient benzéniques ou hétérocycliques ne semblent pas conduire à des produits cycliques. Nous avons annoncé³ la formation d'indanones à côté de β -chlorovinylcétone aromatique; il s'agissait principalement de la cétone allylique du type **6**.

(b) Influence de la température

L'effet de la température dépend de la structure des réactifs de départ. La cyclisation à partir des alcynes **2A** est favorisée par accroissement de la température.² Dans le cas des alcynes **2B** la distribution de **3B**, **4B**, **5B** et **6B** varie peu si $R = \text{H}$: à 0°C on mesure respectivement: pour f: 0%, 25%, 53% et 22%; pour j: 0%, 30%, 55% et 15%; pour n: 0%, 28% 54% et 18%; lorsque $R \neq \text{H}$ un accroissement de T favorise la formation de produits cycliques spécialement de **4B**. Les alcynes **2C** ont un comportement analogue à celui de **2A**: si $R = \text{H}$ les produits linéaires, présents en quantités notables à 0°C , se forment moins facilement lorsque T augmente; si $R \neq \text{H}$ la cyclisation est presque totale dès 0°C .

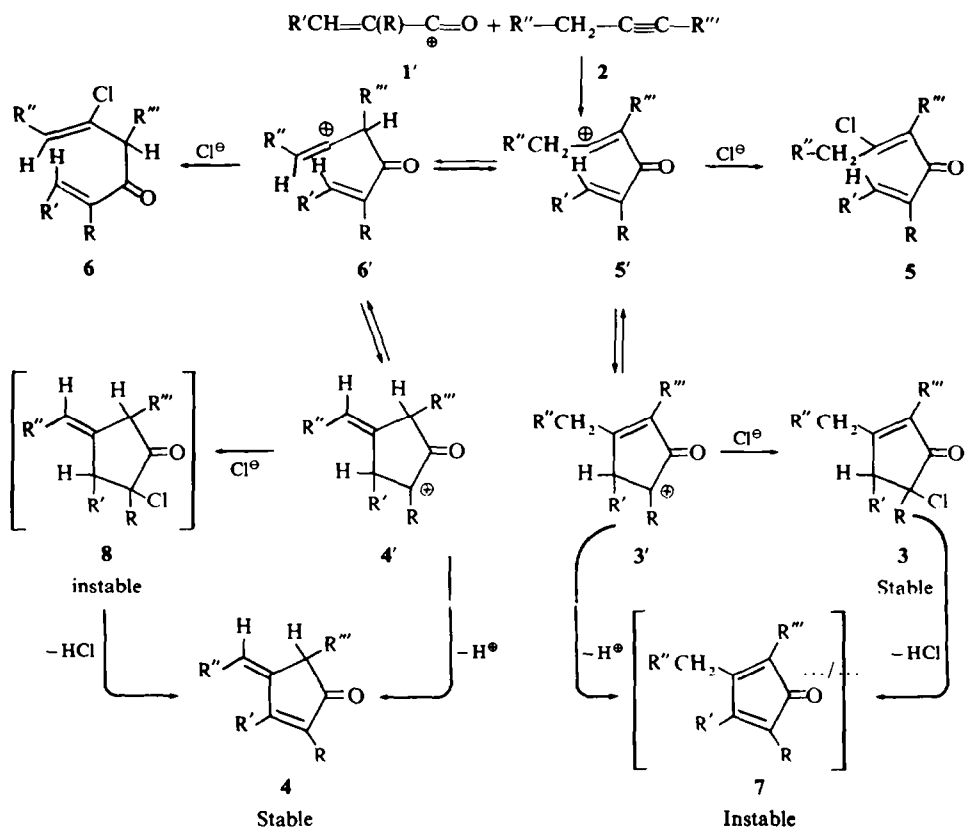
(c) Influence du solvant et du catalyseur

L'étude systématique de l'influence du solvant et du catalyseur sur le taux d'acylation et les proportions relatives des différents composés a été effectuée dans le cas de la réaction des chlorures d'acides éthyléniques **1** sur l'acétylène **2A**.² Nous avons extrapolé les résultats de cette étude aux alcynes vrais (**2B**) et bisubstitués (**2C**) et avons utilisé AlX_3 en solution dans les solvants chlorés: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, CHCl_3 , CCl_4 .

MECANISME REACTIONNEL: REARRANGEMENTS DE CARBOCATIONS

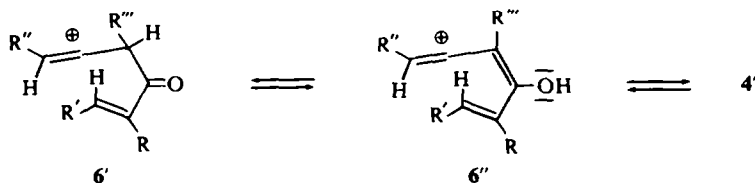
La formation des différents produits obtenus peut s'expliquer par une suite de réarrangements d'ions carboniums

L'addition de l'ion acylium 1' sur l'alcyne conduit au carbocation 5' qui peut se stabiliser par fixation de chlore pour donner 5 ou se réarranger de deux façons: par prototropie pour conduire à 6' ou par cyclisation pour donner 3'.

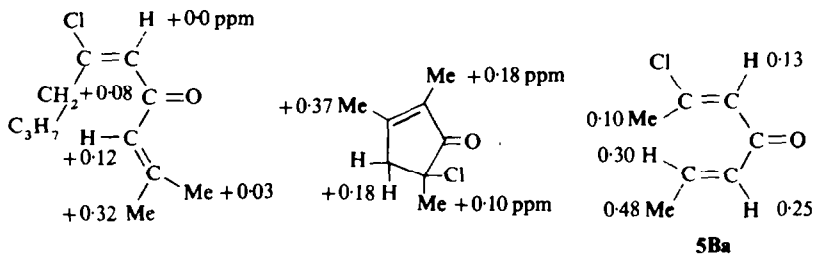


A ce stade, le cation 4' issu de 6' par cyclisation peut se stabiliser en perdant un proton pour donner 4 ou en fixant Cl[⊖] pour donner 8. En fait ce composé 8 est très peu stable, s'il existe, et il tend à perdre HCl pour conduire à 4. L'ion carbonium cyclique 3' ne peut se stabiliser en perdant H[⊕] pour donner une cyclopentadiènone instable 7; par contre il fixe aisément un ion Cl[⊖] en conduisant à 3.

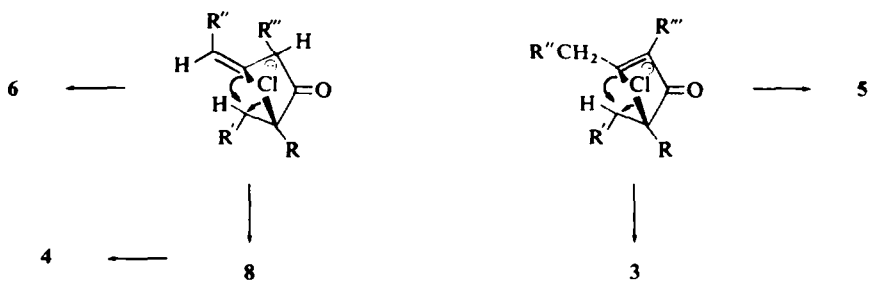
La cyclisation suppose une conformation croisée de 5' et dans une certaine mesure de 6'; cette conformation est en effet associée à une interaction favorable des orbitales π. La cyclisation de 6' peut s'opérer par l'intermédiaire d'une énolisation de 6' en 6'' qui permet une conformation croisée du carbocation 6''.



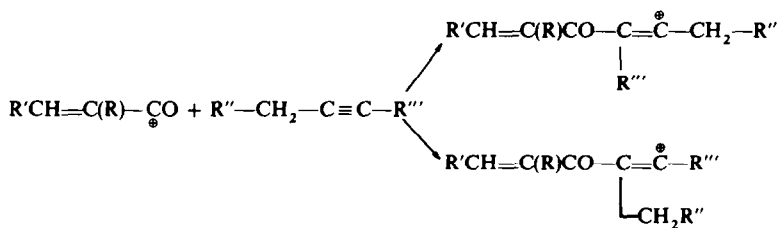
A cet égard l'étude de β -chlorovinylcétones linéaires²⁵ conclut à une conformation *s-trans*. D'autre part l'examen des effets de solvants aromatiques sur **5Ba** par exemple semble confirmer la prédominance d'une forme *s-trans* du motif $\text{MeCH}=\text{CH}-\text{CO}-$. La participation d'une structure *s-cis* est par contre probable dans le cas de $(\text{Me})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}_4\text{H}_9$ ²⁶ $\Delta\delta = \delta(\text{CCl}_4) - \delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ (ppm).



On pourrait aussi invoquer l'existence d'un ion chloronium dont le réarrangement conduirait à **6** ou **8** d'une part et à **3** ou **5**, par ailleurs :



L'observation des isomères de position pour la série **C** (**3C**, **4C**) s'explique par une compétition lors de l'attaque de l'ion acylium **1'** entre les deux carbones sp de l'alcyne



Dans le cas des chlorures d'acides aromatiques la cyclisation qui exige une "désaromatisation" du cycle avec formation d'une structure cyclohexadiénique, est difficile dans les conditions opératoires que nous utilisons.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chlorures d'acides éthyléniques 1: $\text{R}'\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{COCl}$. Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant et d'un système d'agitation mécanique, on introduit une mole de l'acide α -éthylénique ($\text{R}'-\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{COOH}$) et 100 ml de SOCl_2 . On chauffe ce mélange à 60–70 °C pendant 2 à 3 hr. La réaction est

terminée lorsqu'il ne se dégage plus de SO_2 et HCl . Le mélange est ensuite distillé et le chlorure d'acide obtenu est conservé sur CaCl_2 .

Alcynes 2B: $\text{R}'\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—H}$. Ces alcynes sont commerciaux, mais pour des raisons d'économie, il est possible de les préparer par déshydrohalogénéation des dibromo-1,2 alcanes. L'élimination des deux molécules d'acide bromhydrique s'effectue en présence de potasse glycolique à chaud.

Alcynes 2C: $\text{R}''\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—R}''$. Ces alcynes sont préparés soit comme précédemment par déshydrohalogénéation de dibromo-2,3 alcanes (cas du butyne-2), soit par formation du magnésien $\text{R}''\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C—MgBr}$ par échange avec le bromure d'éthylmagnésium puis condensation d'un sulfate d'alcyle $\text{R}''\text{SO}_4$.²⁷

Acylation des alcynes. Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit successivement 30 ml de $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$ ou de CHCl_3 ; 0.1 M de AlCl_3 et 0.1 M de chlorure d'acide. La dissolution de AlCl_3 s'accompagne d'un dégagement de chaleur, on refroidit alors à 0° . On laisse ensuite revenir à température ambiante et on additionne lentement l'alcyne de manière à maintenir la température du milieu réactionnel à $35^\circ\text{—}40^\circ$. L'addition d'alcyne terminée, on chauffe à $35^\circ\text{—}40^\circ$ à l'aide d'un bain-marie pendant 90 min à 2 hr. On hydrolyse ensuite le mélange réactionnel en le versant lentement sur de la glace, puis on extrait à l'éther et on décante. La couche organique est séchée sur Na_2SO_4 et distillée sous pression réduite.

Élimination de l'acide α -éthylénique. Dans un erlenmeyer, on introduit une solution étherée du mélange à purifier. On additionne à 0° une solution diluée de NaOH en agitant puis on décante, sèche sur Na_2SO_4 et distille la couche organique.

Élimination des produits chlorés par Et_2NH . On additionne une solution étherée de Et_2NH à une solution étherée du distillat précédent (à 0°). L'addition terminée on enlève le bain de glace et laisse revenir à température ambiante en agitant 2 à 3 hr. On filtre ensuite le chlorhydrate formé et la solution étherée est soigneusement distillée sous pression réduite. L'alkylidène cyclopenténone ainsi obtenue est pratiquement pure.

Les dinitro-2,4 phénylhydrazones sont obtenues en mélangeant 10 ml d'une solution alcoolique de sulfate de dinitro-2-4 phénylhydrazine avec 1 ml de cétone. La phénylhydrazone précipite, elle est filtrée, puis recristallisée dans l'alcool ou dans un mélange alcool-benzène.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ G. J. Martin, H. Durand, G. Daviaud et M. L. Martin, *C.R. Acad. Sci.* **266**, 478 (1968)
- ² G. J. Martin et G. Daviaud, *Bull. Soc. Chim.* 3098 (1970)
- ³ G. J. Martin, Cl. Rabiller et G. Mabon, *Tetrahedron Letters* 3131 (1970)
- ⁴ G. J. Martin et Cl. Rabiller, *Bull. Soc. Chim.* sous presse
- ⁵ G. J. Martin et Cl. Rabiller, *Communication aux Journées de Chimie Organique*, Orsay 1971
- ⁶ G. J. Martin, G. Mabon et Cl. Rabiller, (à paraître)
- ⁷ G. J. Martin, Cl. Rabiller et R. Guidoin, *Bull. Soc. Chim.* **12**, 4554, (1971)
- ⁸ R. Guidoin, *Thèse de 3ème cycle*, Nantes (1970)
- ⁹ O. Widmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52B** 1952 (1919)
- ¹⁰ R. M. Acheson, *J. Chem. Soc.* 3415–18 (1952)
- ¹¹ W. Hoffman, K. Schneider et H. Pasedach, *Ger. Pat.* **1**, 262, 995 (1968)
- ¹² H. Musso, et D. Bormann, *Chem. Ber.* **98** (9), 2774–96 (1965)
- ¹³ B. O'Donoghue, H. Ryan et J. Keane, *Proc. Roy. Irish Acad.* **37 B**, 141–8 (1926)
- ¹⁴ H. Ryan, P. M'Geown et J. Keane, *Ibid.* **39 B**, 132–41 (1929)
- ¹⁵ G. Massara, *Gazz. Chem. Ital.* **67**, 440–3 (1937)
- ¹⁶ H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **86**, 41–7 (1953)
- ¹⁷ Heine and Co, *Brevet Fr.* 792, 660 (1936)
- ¹⁸ A. N. Elizarova, T. E. Pozdnyakova et A. A. Akhrem, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Kim. Nauk* 2167–65 (1965)
- ¹⁹ T. Balwe, W. Riedl et H. Simon, *Chem. Ber.* **99**, (10), 3277–87 (1966)
- ²⁰ U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon et S. Sternhell, *Tetrahedron* **25**, 691 (1969)
- ²¹ J. W. Kroeger, J. F. Sowa et J. A. Nieuwland, *J. Org. Chem.* **1**, 163 (1936)

- ²² W. M. McLamore, S. Y. P'an et A. Bovley, *Ibid.* **20**, 109 (1955)
- ²³ V. N. Belov et G. Z. Shekhtman, *Zh. Obshch Khim.* **23**, 1501 (1953)
- ²⁴ G. Olah, *Friedel Crafts and Related Reactions*, Vol. III, part II; John Wiley, New York (1965)
- ²⁵ A. E. Pohland et W. R. Benson, *Chem. Rev.* **66**, 161 (1961)
- ²⁶ C. J. Timmons, *Chem. Comm.* 576 (1965)
- ²⁷ S. D. Thorn, G. F. Hennion et J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 796 (1936)