

## REACTIVITE DES DIENES FONCTIONNELS—VII CYCLOADDITION DU DIPHENYLCETENE AVEC LES DIENES CONJUGUES

J. P. GOUESNARD\*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 315, U.E.R. de  
Chimie, B.P. 1044, Université de Nantes, France

(Received in France 17 January 1974; Received in the UK for publication 18 March 1974)

**Résumé**—La réaction du diphenylcétène sur les diènes conjugués fonctionnels donne des cyclobutanones et des dihydropyrans: un mécanisme ionique pourrait être invoqué. La délocalisation électronique de la chaîne diénique joue un rôle prépondérant sur le mécanisme; mais il est difficile de mettre en évidence une relation quantitative entre les vitesses de réactions et les paramètres théoriques calculés par la méthode CNDO/2 car les effets stériques des substituants ont une influence importante sur le déroulement de la cycloaddition. Les isomères diéniques Z et E conduisent à la formation de produits différents et le rapport des vitesses  $k_E/k_Z$  est fonction de la stabilisation de l'état de transition.

**Abstract**—Functional conjugated dienes undergo 1,2 and 1,4 cycloaddition to diphenylketene to give cyclobutanones and dihydropyrans by a two-step ionic process. The electron delocalization of ketenophiles plays a prominent part in the mechanism but it is difficult to show a quantitative relation between second order rate constants and electronic distribution computed by the CNDO/2 method. The Z and E isomers of dienes give different adducts and rate constant ratio  $k_E/k_Z$  is related to transition state stabilization.

L'addition des cétènes sur les doubles liaisons conduit à la formation de cyclobutanones. Cette réaction effectuée avec les diènes conjugués peut mener à une cycloaddition sur l'une ou l'autre double liaison ou fournir des dihydropyrans suivant la substitution. C'est ainsi que l'isoprène donne une addition préférentielle en 1-2 (60–70%),<sup>1,3</sup> le chloroprène, une addition 3-4 (80%)<sup>2</sup> tandis que le méthoxy-2 ou éthoxy-2 butadiène-1,3 conduit à un alkylidène-dihydropyrane.<sup>1,4</sup>

Dans le cadre d'une étude sur la réactivité des diènes fonctionnels, nous avons envisagé l'addition du diphenylcétène sur des diènes substitués par un groupement fonctionnel sur le carbone 1 C=C-C-X. Suivant la nature du groupe fixé sur la chaîne butadiénique, la réaction donnera des vinylcyclobutanones A ou des dihydropyrans B mais dans tous les cas l'attaque se fera sur le carbone 4. Nous avons tenté de préciser l'influence des substituants et de la géométrie du diène sur l'obtention de A ou B et sur la vitesse de réaction. De plus, afin de préciser le mécanisme de ces cycloadditions, les vitesses de réaction ont été reliées aux paramètres théoriques de distribution électronique calculés par la méthode CNDO/2.

### RESULTATS

La réaction, effectuée à trois températures, et suivie par RMN permet de vérifier que l'addition du diphenylcétène sur les diènes conjugués obéit à une cinétique d'ordre 2 dont les paramètres sont rassemblés dans le Tableau 1. La précision sur  $k_2$

est de l'ordre de  $\pm 8\%$  et les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$ , calculées à partir de la relation d'Arrhénius, sont données à  $\pm 1.5$  Kcal.mole<sup>-1</sup>.  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  sont obtenus en utilisant l'équation d'Eyring.

Les paramètres théoriques ont été calculés par la méthode CNDO/2 en considérant la conformation S-trans des diènes conjugués sauf pour le dihydroanisole où la conformation S-cis a été utilisée. Les valeurs des charges  $\pi$  et des charges totales  $\sigma$ ,  $\pi$  sur les atomes de carbone ainsi que les énergies de la plus haute orbitale moléculaire occupée ( $E_{HMO}$ ) ont déjà été indiquées pour ces deux conformations.<sup>5,6</sup> Les charges du thioéthyl-1 butadiène-1,3 3 et de son homologue méthylé en 3 9 n'ont pas été calculées par la méthode CNDO/2 mais évaluées en considérant les déplacements chimiques RMN,  $\delta^{13}C$  (en 10<sup>-6</sup>) par rapport à C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, du carbone 4.<sup>7</sup>

	$\delta^{13}C$	$Q_\pi$	$Q_{\sigma\pi}$
Z	12.8	1.026	4.047
3 E	16.2	1.033	4.051
Z	13.8	1.029	4.049
9 E	15.9	1.033	4.051

Les différents produits obtenus ont été identifiés par leur spectre RMN (Tableaux 3 et 4). Les paramètres mesurés pour la cyclobutanone A provenant du diène 5 sont analogues à ceux déjà indiqués.<sup>1</sup> Dans le cas des dihydropyrans B, la mise en évidence d'une non-équivalence magnétique des deux protons CH<sub>2</sub> du groupe OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

Tableau 1. Constantes de vitesse (42°) et paramètres d'activation de la réaction du diphénylcétène sur les diènes fonctionnels  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}'')-\text{X}$ .  
Formation de cyclobutanones A et d'alkylidène-dihydropyrannes B

	Diènes de départ				Produits formés	$k \cdot 10^5$ l/mole /sec.	$E_a$ Kcal. /mole	$\Delta H^\ddagger$ Kcal. /mole	$\Delta S^\ddagger$ u.e.
	X	R	R'	R''					
1	Z	CH <sub>3</sub>	H	H	H	A (3)			
1	E	CH <sub>3</sub>	H	H	H	A (3)			
2	Z	C≡N	H	H	H	A (3)			
3	E	SEt	H	H	H	A + B	18		
4	E	OAc	H	H	H	A	1.8		
5	E	OEt	H	H	H	A + B	84	11.9	11.3 - 37
6	E	OEt	H	H	CH <sub>3</sub>	A	260		
7	E	OEt	CH <sub>3</sub>	H	H	B	135	10.2	9.6 - 41
8	E	OEt	i.Pr	H	H	B	105		
9	Z	SEt	CH <sub>3</sub>	H	H	A	7.2	11.8	11.5 - 41
9	E	SEt	CH <sub>3</sub>	H	H	B	29	12.2	11.6 - 38
10	E	OEt	H	CH <sub>3</sub>	H	B	40		
11	E	OEt	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	B	66		
12		Dihydro-5,6 anisole			B	1240			
13		Méthyl-2 butadiène			A	0.25	16.7	16.1	- 33

(couplage  $^2J = 9$  Hz) suppose une cyclisation sur le carbone 1 de l'éthoxy-diène. D'autre part, le déplacement chimique du proton  $\text{H}_{1a}$  ( $4.95\text{--}5.18 \times 10^{-6}$ ) (Tableau 4) voisin de deux atomes d'oxygène est en bon accord avec celui du proton homologue dans les diéthyl-acétals de l'acroléine et du crotonaldéhyde ( $4.83 \times 10^{-6}$ ) compte tenu des différences de structure.

#### DISCUSSION

L'addition du diphénylcétène sur les alcènes et les éthers vinyliques a lieu de façon concertée en une seule étape<sup>3</sup> tandis que les énamines,<sup>9,10</sup> les ynamines<sup>11</sup> ou les acétals de cétène<sup>8</sup> font appel à un zwitterion stabilisé par la substitution. Deux facteurs sont donc susceptibles d'intervenir: une interaction entre les orbitales frontières<sup>12</sup> HO du diène et BV du cétène dans le cas d'une réaction concertée ou bien une réaction contrôlée par les charges comme l'indique la théorie de Klopman.<sup>13</sup> L'énergie de perturbation provoquée par la réaction nucléophile-électrophile peut alors se mettre sous la forme:<sup>14</sup>

$$\Delta E_p = A_1 \cdot Q_1 \cdot Q_2 + A_2/E_m - E_n$$

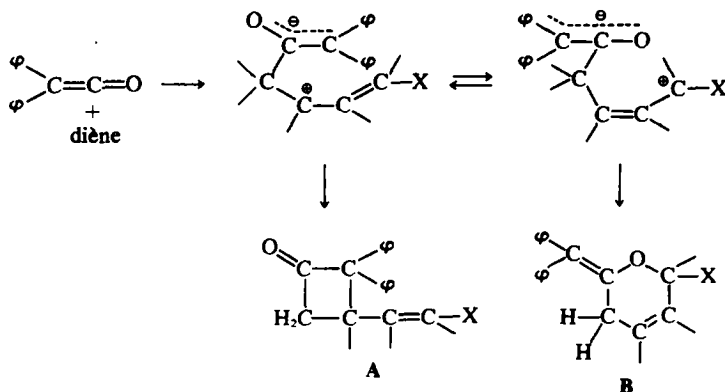
$Q_1$  et  $Q_2$  sont les charges totales  $\sigma$ ,  $\pi$  des atomes qui se lient;  $E_m$  est l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée du diène et  $E_n$  celle de la plus basse vacante du diphénylcétène.

Lors de la réaction des diènes fonctionnels, on met en évidence la formation de cyclobutanones A et de dihydropyrannes B.<sup>1,4</sup> Si l'obtention des cyclobutanones peut s'expliquer par un mécanisme concerté ( $\pi_{2s} + \pi_{2s}$ ) en une seule étape, celle des produits B résultant d'une attaque 1-4 sur la molécule de diène conjugué se ferait avec un

intermédiaire ionique puisque les cétènes ne donnent pas de réaction de type Diels-Alder avec les diènes.<sup>3,15</sup> Cependant, la formation simultanée des cycles A et B avec l'éthoxy-1 butadiène-1,3 5 pourrait faire intervenir un zwitterion se cyclisant de façon différente.<sup>11</sup> Il a été montré que la réaction des cis et trans pipérylènes 1 et du cyano-1 butadiène 2 vis-à-vis du diphénylcétène a lieu en une seule étape<sup>3</sup> ce qui est en accord avec la formation exclusive de cyclobutanones. D'autre part la présence des substituants  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}\equiv\text{N}$  introduisant une faible délocalisation électronique ( $Q_\pi = 1.030$  et  $1.001$  respectivement)<sup>7</sup> favorise un contrôle frontalier pour cette cycloaddition. Par contre la substitution par un groupement  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , qui a pour effet d'accroître la délocalisation et donc la charge sur le carbone 4 ( $Q_\pi = 1.030\text{--}1.080$ )<sup>3</sup> augmente en même temps la participation du contrôle des charges. Dans ce cas, l'étape déterminante de la réaction réunira le centre nucléophile du diène (carbone 4 chargé négativement) et le centre électrophile du cétène (carbone positif du  $\text{C}=\text{O}$ ). La cyclisation aura lieu ensuite soit entre le deuxième carbone du cétène et le carbone 3 du diène pour donner les cyclobutanones soit entre l'oxygène et le carbone 1 du diène pour former les dihydropyrannes.

L'obtention des composés A ou B dépend de la substitution de la chaîne butadiénique. C'est ainsi que la présence d'un groupe  $\text{CH}_3$  en position 2 ou 3 introduit une interaction stérique avec les phényles et favorise la formation de B. De même, la substitution en 1 d'un méthyle empêche, par effet stérique, la cyclisation avec le  $\text{C}=\text{O}$  et conduit à l'obtention exclusive de la cyclobutanone A correspondante.

L'influence de la géométrie du diène a été étudiée dans le cas du méthyl-3 thioéthyl-1 butadiène-1,3 9.



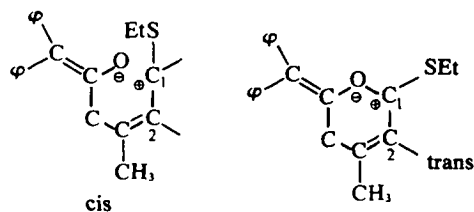
L'isomère *cis* Z donne une cyclobutanone A et le *trans* E, un dihydropyranne B (Tableau 1). Si l'on admet une étape initiale identique, la cyclisation sera différente. Avec l'isomère *trans*, le premier stade conduit à l'intermédiaire zwitterionique mais les interactions phényle-CH<sub>3</sub> favorise la forme B. Si la rotation C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> est lente par rapport à la cyclisation, on constate que les effets stériques sont faibles et que le composé B pourra se former. Dans le cas de l'isomère *cis*, l'encombrement du groupe SEt empêchera la cyclisation avec l'oxygène et seule la cyclobutanone se formera par l'intermédiaire du zwitterion de A.

charge portée par le carbone 4 afin de vérifier le caractère ionique de l'addition.

Il semble difficile de mettre en évidence une relation  $\log k = f(Q)$  car les facteurs stériques jouent sans doute un rôle important.<sup>23</sup> Pour des diènes présentant un encombrement voisin 9, 10, 11, 8, 7, la vitesse varie de la même façon que la charge sur le carbone 4 (Tableau 2): cependant le remplacement d'un substituant CH<sub>3</sub> 7 par un *i*-Pr 8 ne modifie que légèrement la charge mais diminue la vitesse.

Tableau 2. Constantes de vitesse et charges des éthoxy et thioéthyl-1 butadiènes-1,3

Composé	5 + log k	Q <sub>4</sub>	Q totale
9Z	0.857	1.029	4.049
3E	1.255	1.033	4.051
9E	1.462	1.033	4.051
10E	1.602	1.031	4.049
11E	1.819	1.068	4.069
5E	1.924	1.041	4.054
8E	2.021	≈ 1.080	≈ 4.075
7E	2.130	1.077	4.074
6E	2.415	1.038	4.046
12	3.093	1.060	



Il y a donc lieu de tenir compte de deux mécanismes différents: une réaction concertée avec les molécules peu délocalisées et une réaction ionique lorsque la délocalisation due au substituant X augmente. Cette délocalisation peut être évaluée qualitativement par les constantes de Taft  $\sigma_R^+$  du groupe X<sup>16</sup> et quantitativement par les calculs théoriques de charges: elle correspond bien à la réactivité des diènes substitués (Tableau 1). Sans solvant, à 20°C, le cyano-butadiène 2 demande 4 semaines pour réagir et les *cis* et *trans* pipérylènes 1 4 jours,<sup>3</sup> alors que l'acétoxy-butadiène 4 réagit en 2 jours en solution 1 mole/litre dans CCl<sub>4</sub> à 42° et que le diène aminé donne une réaction instantanée dans les mêmes conditions. On constate avec les diènes 1, 2 et 4, la formation exclusive de cyclobutanones ce qui est l'indice d'une réaction en une seule étape tandis que les diènes oxygénés et soufrés peuvent donner des dihydropyrannes. Dans ce dernier cas, il était intéressant de relier la vitesse de réaction à la

De plus, bien que la réaction soit contrôlée par les charges (terme A<sub>1</sub>Q<sub>4</sub>Q<sub>1</sub> prépondérant), le terme A<sub>2</sub>/E<sub>m</sub>-E<sub>n</sub> n'est pas sans influence sur la vitesse de la cycloaddition. Les diènes qui présentent des charges voisines possèdent des vitesses différentes en accord avec l'énergie E<sub>m</sub> de la plus haute orbitale moléculaire occupée en unité atomique. Toutefois la présence d'un CH<sub>3</sub> sur le carbone 2 diminue k du fait des interactions stériques.

5	5 + log k = 1.924	E <sub>m</sub> = -0.431
10	1.602	-0.427
6	2.415	-0.411

La réactivité du dihydroanisole peut s'expliquer par une augmentation de la charge Q<sub>4</sub>, un relèvement du niveau énergétique de l'orbitale frontière E<sub>m</sub> et un

accroissement du coefficient  $C_4$  de la PHOMO par rapport aux composés non cycliques. Tous ces facteurs susceptibles d'intervenir dans l'énergie de perturbation<sup>13</sup> contribueront à augmenter la vitesse de réaction de ce diène cyclique comparativement à celle des éthoxy-diènes linéaires.

Les paramètres d'activation déterminés en utilisant les relations d'Arrhénius ou d'Eyring peuvent jouer un rôle important dans la discussion du mécanisme. Les valeurs des entropies d'activation  $\Delta S^\ddagger$  sont très négatives et du même ordre de grandeur que celles des réactions de Diels-Alder<sup>6,17</sup> et de la cycloaddition du diphenylcétène sur les éthers vinyliques;<sup>8</sup> ces réactions sont concertées. Les valeurs obtenues sont cependant compatibles avec une addition ionique et les conclusions seront alors les mêmes que dans le cas de la réaction du tétracyanoéthylène sur les éthers d'énols.<sup>18</sup> La formation du zwitterion possédant la distance la plus faible entre les centres chargés suppose une orientation rigide dans l'état de transition. Les charges partielles du zwitterion sont susceptibles d'induire une polarisation du solvant (CCl<sub>4</sub>) et l'augmentation de solvatation se traduira par des valeurs de  $\Delta S^\ddagger$  très négatives.

L'influence de la géométrie, Z ou E, des diènes conjugués se manifeste sur le déroulement de la cycloaddition et sur les vitesses de réaction. Les isomères E réagissent plus vite que les isomères Z sur les réactifs électrophiles: ceci dépend de la substitution de la chaîne et de la stabilité de l'état de transition. Lors de l'hydrolyse des éthoxy-diènes, le composé 5 Z réagit 14.3 fois moins vite que l'isomère E ce qui découle d'un état de transition beaucoup moins stable pour l'isomère Z;<sup>19</sup> les diènes 7 et 11 montrent des rapports ( $k_E/k_Z = 1.40$  et 1.13 respectivement) qui laissent supposer une stabilité voisine des états de transition.<sup>3</sup> L'addition du diphenylcétène sur les diènes conjugués met en évidence les valeurs  $k_E/k_Z$  suivantes: 1 1.7;<sup>3</sup> 8 2.9; 7

3.9; 9 4; 5 4.8. Les valeurs fortement négatives des  $\Delta S^\ddagger$  indiquent que l'état de transition aura une structure très voisine de celle du zwitterion: on peut en déduire des stabilités analogues pour ces deux entités. Les zwitterions B qui correspondent aux isomères E seront les plus stables et leur stabilité variera peu avec la substitution de la chaîne. Par contre, les composés de géométrie Z conduisent aux zwitterions A dont la stabilisation dépend de l'effet donneur du substituant porté par le carbone 3:  $H < CH_3 < i.Pr$  d'où des valeurs de  $k_E/k_Z$  décroissantes pour les diènes 5, 9, 7 et 8.

Plus la délocalisation du diène est importante et plus les effets de solvant seront marqués:

méthyl-2 butadiène 13  $k(C_6H_5C\equiv N)/k(CCl_4) = 2^4$   
éthoxy-1 butadiène 5  $k(CH_3-C\equiv N)/k(CCl_4) \geq 20$   
éthoxy-2 butadiène  $k(DMSO)/k(CCl_4) = 50^4$

Les paramètres empiriques de polarité  $E_T$  des benzonitrile, acétonitrile et DMSO sont comparables.<sup>24</sup> Les variations de vitesse, nettement plus importantes pour les diènes éthoxylés que pour l'isoprène, seraient en faveur d'un mécanisme ionique dans le premier cas et concerté dans le second.<sup>3</sup> D'autre part, une étude de la distribution cyclobutanone A/dihydropyranne B en fonction de la polarité du solvant (cas de l'éthoxy-1 butadiène 5) ne permet pas de différencier leur mécanisme de formation: l'emploi de l'acétone au lieu de CCl<sub>4</sub> ne conduit à aucune variation significative du rapport A/B voisin de 1.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation et l'identification des stéréoisomères des diènes fonctionnels ont déjà été décrites.<sup>6</sup> Le thioéthyl-1 butadiène-1,3 3 est obtenu à partir du dichloro-1,4 butène-2 trans selon.<sup>20</sup> Le dihydro-5,6 anisole 12 est préparé par réduction de l'anisole dans l'ammoniac liquide<sup>21</sup> suivie d'une isomérisation par l'amidure de sodium.<sup>22</sup>

L'addition du diphenylcétène sur les diènes conjugués a

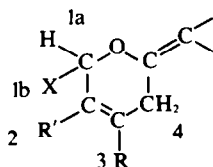
Tableau 3. Paramètres RMN des vinyl-cyclobutanones A

Produits et Géométrie	$\delta_{1a}$	$\delta_{1b}$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$J_{1-2}$	$J_{2-3}$	$J_{3-4}$	$J_{4-1}$
	$A_3E$	6.13	2.48	5.10	3.80	2.88 3.15	15	9	8.5
$A_4E$	/	1.89	5.12	3.82	2.92 3.15	10	9	9	17
$A_9E$	6.47	3.67	4.35		2.90	12.5	8.5		
$A_8E$	1.93	3.65	3.82		3.03		8		
$A_9Z$	5.95	2.55	5.82	1.27	2.95 3.77	10			17

été effectuée en solution dans  $\text{CCl}_4$  avec des concentrations en réactif voisines de 1 mole/litre. Dans un tube RMN, on place  $0.2 \text{ cm}^3$  ( $1.1 \times 10^{-3}$  mole) de diphénylcétène et  $0.65 \text{ cm}^3$  de  $\text{CCl}_4$  puis on ajoute rapidement  $0.15 \text{ cm}^3$  ( $1.05 \times 10^{-3}$  mole) d'éthylthio-1 méthyl-3 butadiène-1,3 **9**; l'évolution du mélange, thermostaté à la température désirée, est suivie par RMN et permet de déterminer le degré d'avancement de cette réaction non-équilibrée d'ordre 2.

Les cinétiques et l'identification des différents produits obtenus ont été réalisées avec un spectrographe RMN Varian A-60A ( $\theta = 42^\circ\text{C}$ , T.M.S. en référence interne, solvant  $\text{CCl}_4$ ). Les paramètres (déplacement chimique en  $10^{-6}$  et constante de couplage en Hz) sont indiqués dans les Tableaux 3 et 4.

Tableau 4. Paramètres RMN des alkylidène-dihydropyranes **B**



Produits	$\delta_{1a}$	$\delta_{1b}$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$
<b>B<sub>3</sub></b>	5.90	2.27	5.90	5.90	2.93
<b>B<sub>4</sub></b>	5.12	3.39	5.74	5.74	2.85
<b>B<sub>7</sub></b>	5.18	3.42	5.47	1.62	2.82
<b>B<sub>8</sub></b>	5.18	3.42	5.43	/	2.83
<b>B<sub>9</sub></b>	5.62	2.27	5.62	1.63	2.85
<b>B<sub>10</sub></b>	5.00	3.43	1.67	5.50	2.91
<b>B<sub>11</sub></b>	4.95	3.37	1.67	1.60	2.83
<b>B<sub>12</sub></b>	/	/	6.35	6.35	3.07

Les spectres  $^{13}\text{C}$  des thioéthyl-butadiènes ont été enregistrés avec un appareil Varian XL 100 en Transformée de Fourier. Les déplacements chimiques  $\delta^{13}\text{C}$  mesurés à partir du T.M.S. sont donnés en  $10^{-6}$ . Le changement de référence a été effectué en prenant  $\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} - \delta_{\text{TMS}} = 129.0 \times 10^{-6}$ .<sup>23</sup>

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>J. C. Martin, P. G. Gott, V. W. Goodlett et R. H. Hasek, *J. Org. Chem.* **30**, 4175 (1965)  
<sup>2</sup>W. T. Brady et H. R. O'Neal, *J. Org. Chem.* **32**, 2704 (1967)  
<sup>3</sup>R. Huisgen et P. Otto, *Tetrahedron Letters* 4491 (1968); *Chem. Ber.* **102**, 3475 (1969)  
<sup>4</sup>J. P. Gouesnard, *C.R. Acad. Sc.* **277**, C, 883 (1973)  
<sup>5</sup>J. P. Gouesnard et M. Blain, *Bull. Soc. Chim.* 338 (1974)  
<sup>6</sup>J. P. Gouesnard, G. J. Martin et M. Blain, *Tetrahedron* **30**, 151 (1974)  
<sup>7</sup>O. Kajimoto et T. Fueno, *Tetrahedron Letters* 3329 (1972)  
<sup>8</sup>R. Huisgen, L. A. Feiler et P. Otto, *Chem. Ber.* **102**, 3405 et 3444 (1969)  
<sup>9</sup>R. Huisgen et P. Otto, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5922 (1969)  
<sup>10</sup>P. Otto, L. A. Feiler et R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **7**, 737 (1968)  
<sup>11</sup>M. Delaunois et L. Ghosez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 72 (1969)  
<sup>12</sup>R. Sustmann, A. Ansmann et F. Varenholt, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8099 (1972)  
<sup>13</sup>G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968)  
<sup>14</sup>B. Deschamps, Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* 527 (1973)  
<sup>15</sup>R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 781 (1969)  
<sup>16</sup>C. D. Richtie et W. F. Sager, *Prog. Phys. Org. Chem.*, Vol. 2, p. 334, Interscience, New York, (1964)  
<sup>17</sup>J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **6**, 16 (1967)  
<sup>18</sup>G. Steiner et R. Huisgen, *Tetrahedron Letters* 3769 (1973)  
<sup>19</sup>T. Okuyama, T. Sagami et T. Fueno, *Tetrahedron* **29**, 1503 (1973)  
<sup>20</sup>J. Hine, L. G. Mahone et C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* **32**, 2600 (1967)  
<sup>21</sup>A. L. Wilds et N. A. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 5360 (1953)  
<sup>22</sup>A. J. Birch, M. A. Shoukry et F. Stansfield, *J. Chem. Soc.* 5376 (1961)  
<sup>23</sup>J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, Eds., *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, 922 Pergamon Press, Oxford, (1966)  
<sup>24</sup>C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **4**, 29 (1965)