

OXYDATIONS PAR LE CARBONATE D'ARGENT SUR CELITE-XIII.

PREPARATION DE LACTONES^a

M. FETIZON,* M. GOLFIER et J-M. LOUIS

Laboratoire de Stéréochimie, Bâtiment 420, Université de Paris-Sud, 91405-Orsay, France[†]

(Received in France 14 June 1974); Received in the UK for publication 19 July 1974)

Résumé—Le carbonate d'argent déposé sur Célite oxyde les diols bisprimaires et primaires-tertiaires 1,4, 1,5 et 1,6 en lactones avec de très bons rendements. Les oxydations de diols primaires-secondaires conduisent à des mélanges d'hydroxy-cétones et de lactones. La synthèse de la (\pm) mévalonolactone est décrite.

Abstract—Silver carbonate on Celite oxidizes primary 1,4-, 1,5-, and 1,6-diols and primary-tertiary diols into lactones in high yield. Primary-secondary diols lead to mixtures of hydroxy-ketones and lactones. Details are given on the synthesis of (\pm) mevalonolactone.

De nombreuses méthodes de synthèse de lactones ont été décrites dans la littérature.³ Bien plus rares sont cependant les exemples de préparation de ces substances à partir de diols 1,4, 1,5 ou 1,6 par oxydation. La plupart du temps, il s'agit de déshydrogénations catalytiques à température élevée, ou d'oxydation dans des conditions relativement brutales (acide chromique, bichromate de potassium). Il existe toutefois des cas où l'oxydation d'un diol en lactone a pu être réalisée avec le bioxyde de manganèse⁴⁻⁶ ou le complexe CrO₃/pyridine.^{7,9,10}

L'utilisation du carbonate d'argent sur Célite constitue une autre méthode de préparation des lactones, dans des conditions particulièrement douces, telles que beaucoup de groupements fonctionnels fragiles soient respectés;¹¹ son champ d'application paraît assez vaste.

Les deux groupes hydroxyles du précurseur peuvent être en position benzylique, comme dans l'alcool phtalique qui conduit quantitativement au phtalide. Une nette régiospécificité a même été observée dans la synthèse de l'hélioxanthine¹² ou d'autres lactones dans la série des lignanes.¹³

Si un seul groupe alcool est benzylique, comme dans le phényl-1 butanediol-1,4 la formation de lactone est concurrencée par l'oxydation en hydroxy-cétone.¹⁴

Lorsqu'un groupe hydroxyle est tertiaire et l'autre primaire la lactone est généralement obtenue avec un rendement pratiquement quantitatif: ainsi la lactone 2, intermédiaire dans une synthèse de la patchouliopyridine, a été facilement préparée à partir de l'alcool 1.¹⁵ Un cas similaire a été signalé par Ohloff.¹⁶

Si l'un des groupes hydroxyles est secondaire, on obtient souvent la lactone de manière prépondérante.[‡] Ainsi la lactone 4 est-elle le seul produit isolé par

oxydation du diol 3.¹⁷ De même la lactone 6 a pu être préparée à partir du diol 5.¹⁸ La lactone 8 et l'hydroxy-cétone 9 sont simultanément formées par oxydation du diol 7.¹⁹ Les résultats de l'étude systématique de cette réaction sont donnés ci-après.

Oxydation de diols bis-primaires

L'oxydation des α,ω -alcanediols, depuis le butanediol-1,4 jusqu'à l'hexadécanediol-1,16 a été étudiée. Seuls fournissent des lactones les diols 1,4, 1,5 et 1,6 (Tableau 1). Les diols homologues ne donnent que des hydroxy-aldéhydes. Il se pourrait cependant qu'une infime quantité de lactone macrocyclique se forme lors de l'oxydation du pentadécanediol-1,15 ou de l'hexadécanediol-1,16, comme en témoigne l'odeur du produit brut, mais ces lactones n'ont pu être réellement mises en évidence.

Il est par contre très facile d'obtenir l' ϵ -caprolactone avec un bon rendement à partir de l'hexanediol-1,6.[§]

Naturellement les diols primaires non symétriques conduisent à des mélanges de deux lactones isomères. C'est le cas du pentyl-2 butanediol-1,4 (Tableau 1). L'effet isotopique du deutérium est assez élevé²⁰ pour modifier de manière très nette le rapport des quantités des deux isomères (Figure 2).

Si l'un des groupes hydroxyles est en position allylique il est sélectivement oxydé: le méthylène-2 butanediol-1,4 obtenu par réduction de l'itaconate de méthyle ne donne que la méthylène butyrolactone (Fig 3). La synthèse de ce type de composé a fait récemment l'objet de nombreuses recherches.²¹

Oxydation de diols primaires-secondaires et primaires-tertiaires

Le pentanediol-1,4 oxydé par le carbonate d'argent sur célite dans le benzène conduit à un mélange de 55% d'hydroxy-1 pentanone-4 et 45% de γ -valérolactone. Dans le chloroforme au contraire, on obtient 90% de γ -valérolactone. L'hydroxy-méthyl-4 cyclohexanol oxydé dans le benzène conduit à 62% de lactone 10. Dans le chloroforme, la proportion de lactone n'est que de 15%. Bien qu'aucune explication ne puisse être donnée pour le

^a XIIème Partie—voir¹; XIème Partie—voir²

[†] Equipe de Recherche associée au C.N.R.S.

[‡] L'oxydation compétitive d'un mélange d'alcools primaire et secondaire isomères fournit cependant plus de cétone que d'aldéhyde.

[§] L' o,o -bis(hydroxyméthyl) biphenyle donne également la lactone 1,6 avec un très bon rendement.²

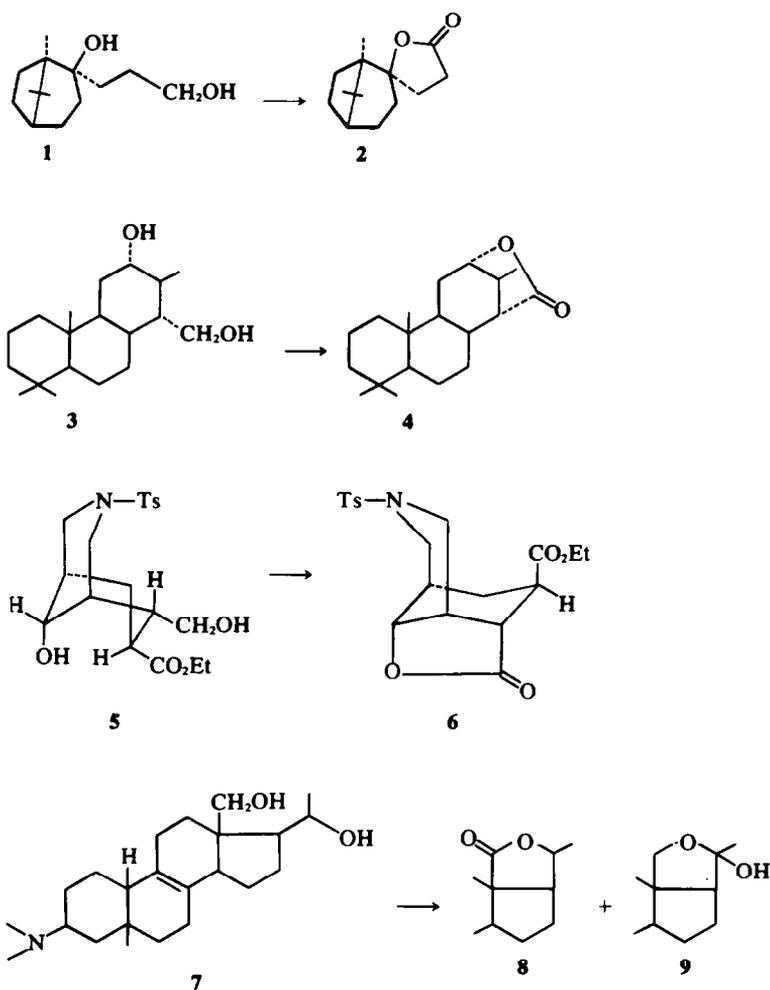


Fig 1.

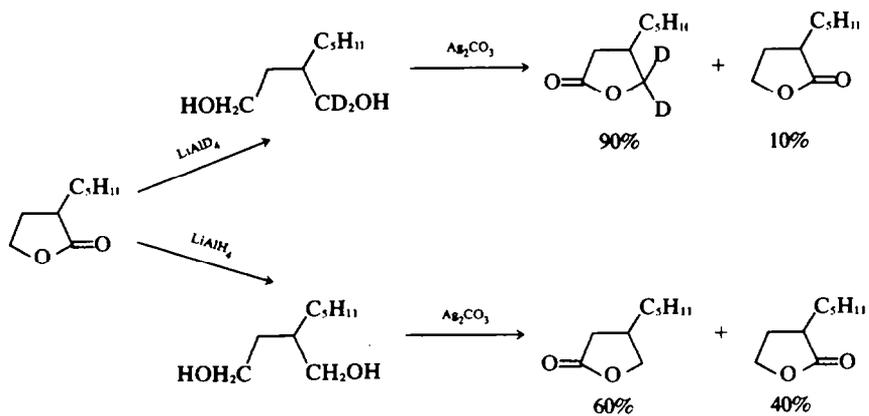


Fig 2.

Tableau I.

| Glycols | Nombre d'équivalents | Temps de Reflux | Produits | Rdt. | IR(CCL ₄) cm ⁻¹ | |
|--|----------------------|-----------------|--------------------|------|--|----------|
| | 21 | 12h | | 96 | 1780 | |
| alcool phtalique butanediol-1,4 | 10 | 1h | Phtalide | 95 | 1780 | |
| | 24 | 6h | γ butyrolactone | 90* | 1785 | |
| | 25 | 36-48h | | 14 | 50-65 | 1805 |
| | | | | | | 1785 (a) |
| | | | | | | 1795 (b) |
| R=CH ₃ | 23 | 6h | 70% | 30% | 94* | |
| R=C ₃ H ₇ | 25 | 6h | 40% | 60% | 96 | |
| | 10 | 1h | | 80 | 1780 | |
| pentanediol-1,5 diéthylèneglycol | 25 | 3h | δ valérolactone | 94 | 1750 | |
| | 25 | 10h | Dioxolan-1,4 one-2 | 95 | 1770 | |
| S(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ | 26 | 10h | | 9 | 1765 | |
| | 26 | 6h | | 79 | 1755 | |
| | 22 | 7h | | 77 | 1755 | |
| | 20 | 6h | | 74 | 1745 large | |
| Hexanediol-1,6 | 23 | 2h30 | ε caprolactone | 96 | 1745 | |

*Lactone isolée par distillation azéotrope d'un mélange CH₂Cl₂-benzène vers 60°C

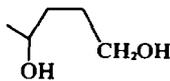
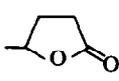
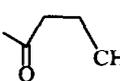
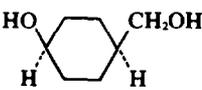
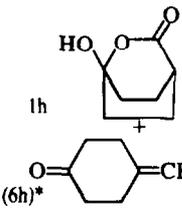
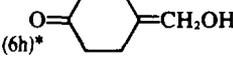
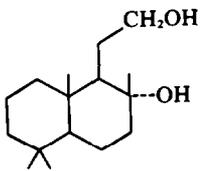
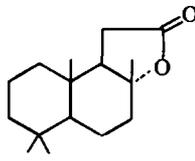
moment, de l'effet du solvant sur le cours de la réaction, il est clair que le choix de ce dernier est d'une grande importance quand une régiosélectivité de l'oxydation est souhaitée.

L'oxydation des diols primaires-tertiaires ne pose aucun problème particulier. Ainsi, le diol 11 a fourni la lactone 12 avec un rendement quantitatif (Tableau 2).

Application à la synthèse de lactones polyfonctionnelles. Mevalonolactone

Puisque le carbonate d'argent permet d'oxyder en milieu neutre à des températures modérées, beaucoup de groupes fonctionnels fragiles ne sont pas affectés. Il est donc possible en particulier d'atteindre aisément des lactones polyfonctionnelles dont certaines ont une grande

Tableau 2

| Glycols | Nombre d'équivalents | Temps de Reflux | Produits | Rdt. | IR(CCl ₄) cm ⁻¹ | |
|---|----------------------|-----------------|---|---------------|---|-------|
|  | | |  +  | | (a) 1790 (b) 1725 | |
| | 10 (10)* | 1h (5h)* | 45% (90%)* | 55% (10%)* | 90 (80)* | |
|  | 10 (10)* | 1h |  | 60% (15%)* | 93 | 1770 |
| | | |  | 40% (85%)* | | (80)* |
|  | 15 | 1h |  | | 100 | 1785 |

*Oxydation dans le chloroforme

importance biologique comme la mévalonolactone. La préparation de la méthylène γ -butyrolactone, antifongique naturel des bulbes de tulipes,²² en constitue un premier exemple (Tableau 1).

De même, l'acide mésotartrique est aisément converti en isopropylidène-2,3 érythritol 13, que le carbonate d'argent oxyde en isopropylidène-2,3 érythronolactone

14. La réduction de cette lactone par l'hydruire de diisobutyl-aluminium a permis d'obtenir le (\pm) isopropylidène-2,3 érythrose 15 puis l'érythrose racémique et divers pentoses.²³ (Fig 4).

La synthèse de la (\pm) mévalonolactone mérite une mention spéciale, car elle peut être adaptée sans difficulté à la préparation du composé marqué (Fig 5). Le

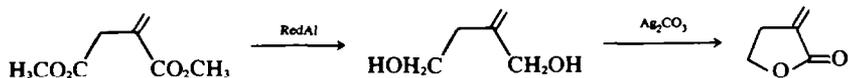


Fig 3.

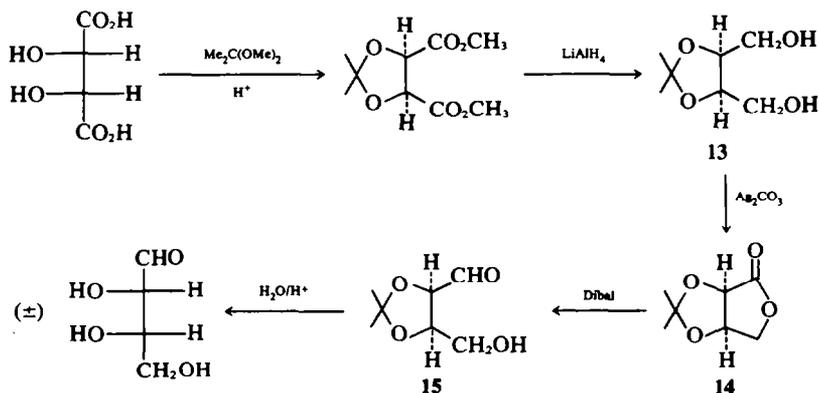


Fig 4.

magnésien du bromure d'allyle réagit sur l'acétate d'éthyle en donnant le méthyl-4 heptadiène-1,6 ol-4 **16a**. L'ozonolyse de ce diène est conduite dans le chlorure de méthylène.

Le solvant est ensuite évaporé sous vide, bien entendu avec de grandes précautions. Le résidu, dont le spectre infrarouge est caractéristique²⁴, est dissous dans le tétrahydrofurane et réduit à l'hydruure de lithium aluminium. Le rendement est ainsi nettement amélioré par comparaison avec celui obtenu en réduisant l'ozonide par le borohydrure de sodium.²⁵ Il atteint 95% au départ de 12.6 g de **16a**. Le triol **17a** obtenu est oxydé par le carbonate d'argent sur Célite dans le benzène. On obtient la mévalonolactone **18a** pratiquement pure.²⁶

La préparation de la mévalonolactone deutériée **18b** est tout à fait similaire: on a toutefois préféré fabriquer le trideutérioacétate de tétrahydropyranyle **19** moins volatil que l'ester éthylique. L'ester **19** réagit normalement avec le bromure d'allyl-magnésium en donnant l'alcool **16b**.

La synthèse de la (\pm) mévalonolactone marquée au ¹³C ou au ¹⁴C pourrait évidemment être menée d'après les mêmes principes.

présence de carbonate d'argent déposé sur Célite 0.57 g équivaut à 1 millimole d'oxydant. Le nombre d'équivalents est le rapport entre le nombre de millimoles d'oxydant et le nombre de millimoles de glycol. Le cours de l'oxydation est suivi par chromatoplaque analytique.

A la fin de l'oxydation, la suspension est filtrée et lavée au chlorure de méthylène. Les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Dérivé cristallisé: Benzhydrylamide. La lactone est chauffée une heure à 110° en présence de 5 à 6 équivalents de benzhydrylamine. Après refroidissement, on dilue dans le chloroforme, lave avec une solution 0.15N d'acide chlorhydrique puis à l'eau jusqu'à pH neutre. La solution est séchée sur sulfate de sodium et le solvant évaporé sous vide. L'huile obtenue est cristallisée dans le solvant approprié.

Synthèse de la (\pm) mévalonolactone

Méthyl-4 heptadiène-1,6 ol-4 16a. Une solution de bromure d'allyl-magnésium dans l'éther est préparée selon la méthode de Roberts et Young²⁸ à partir de 20 g de magnésium en tournure et 60 ml de bromure d'allyle. On ajoute ensuite lentement 12 ml d'acétate d'éthyle distillé sec, dilué dans 25 ml d'éther. Le tout est abandonné sous agitation une nuit à température ordinaire. Puis la solution est hydrolysée avec une solution saturée de chlorure

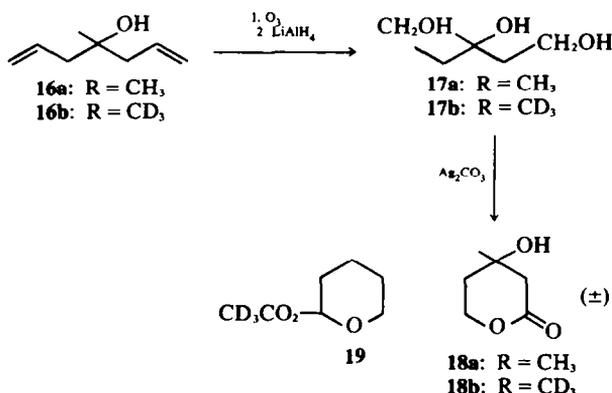


Fig 5.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés sur un bloc Köfler à microplatine, et ne sont pas corrigés. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer 257 ou 357. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme, sauf indication contraire, avec un polarimètre électronique Perkin-Elmer 141. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Jeol C-60H. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm à partir du tétraméthylsilane pris comme référence interne (TMS = 0). Abréviations utilisées: s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet. Les chromatographies analytiques en couche mince (CCM) ont été effectuées sur plaques de silice imprégnées de 8% de nitrate d'argent. Les analyses par chromatographie en phase vapeur (CPV) ont été faites sur un chromatographe analytique Varian Aerograph de la série 1400, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les microanalyses ont été effectuées par le Laboratoire Central de Microanalyse du CNRS que nous remercions. Le carbonate d'argent déposé sur Célite a été préparé selon la méthode décrite précédemment.²⁷

Les oxydations ont été effectuées dans le benzène à reflux en

d'ammonium et extraite avec un mélange éther-hexane à 50%. Les solvants sont séchés et évaporés sous pression réduite à 40°C. On obtient 15.2 g d'un produit brut qui est distillé à 31°C sous 0.4 mm. On isole finalement 14.1 g d'une huile homogène en CCM (R_f = 0.7 à pentane-éther à 50%) et présentant un seul pic en CPV. IR (CCl₄) cm⁻¹: 3580 et 3610 (ν OH); 1640 (ν C=C) et 1420 (δ CH). RMN (CDCl₃): 1.2 s (CH₃); 1.8 s (OH); 2.25 d (4H) J = 6 Hz (CH₂) 4.9 à 6.3 m (6H) (vinyle). Analyse: C₈H₁₄O. Calc. C, 76.14; H, 11.18; O, 12.68; Tr. C, 76.32; H, 11.20; O, 12.96%.

Méthyl-3 pentane triol-1,3,5 17a. Dans un ballon de 500 ml, refroidi à -5°, contenant une solution de 12.6 g (10 mmoles) de méthyl-3 heptadiène-1,6 ol-3 **16a** dans 250 ml de chlorure de méthylène sec, on fait barboter de l'ozone pendant trois heures (une teinte bleutée apparaît dans la solution qui est alors saturée d'ozone). On fait ensuite barboter de l'azote pendant un quart d'heure. Le chlorure de méthylène est évaporé avec beaucoup de précautions à 20°C sous pression réduite. On obtient 24.4 g d'une huile incolore très visqueuse. IR (CS₂) cm⁻¹ 1050 et 1100 caractéristiques d'un ozonide.²⁴

Ce produit est ensuite dissous dans 200 ml de tétrahydrofurane (THF) sec et la solution est ajoutée lentement à une suspension de

12 g d'hydrure de lithium aluminium dans 250 ml de THF sous atmosphère d'azote. On chauffe à reflux pendant deux heures après la fin de l'addition. Puis la solution est refroidie dans un bain de glace et hydrolysée selon la méthode de Micovic et Mikhailovic²⁹ avec 12 ml d'eau puis 12 ml de soude à 15% et enfin 30 ml d'eau. L'agitation est maintenue encore une demi-heure. La suspension est filtrée sur bûchner puis lavée au THF. Le filtrat est dilué avec un égal volume d'éther et séché sur sulfate de sodium. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on obtient 9.2 g du triol 17a. La lithine est extraite par le THF dans un soxhlet pendant 12 h. Après séchage et évaporation du solvant, on isole encore 3.6 g de triol 17a. Le produit brut obtenu (95%) est une huile épaisse homogène en CCM ($R_f = 0.3$ à chloroforme-méthanol 4-1). Cependant il est distillé sous vide avant l'étape suivante. RMN (C_2D_5N) 1.5 s (CH_3); 2.15 t (4H) J = 6 Hz (CH_2); 4.15 t (4H) J = 6 Hz (CH_2-OH); 5.8 s (3H) large (OH). Triparanitrobenzoate: F = 125-126° (acétone-hexane). Analyse: $C_{29}H_{23}N_3O_{12}$ Calc. C, 55.77; H, 3.99; N, 7.23; O, 33.02; Tr. C, 55.88; H, 4.11; N, 7.38; O, 33.22%.

(±) Mévalonolactone 18a. Dans un ballon d'un litre, on ajoute à une suspension de 128 g de carbonate d'argent sur Célite dans 450 ml de benzène, une solution de 1.5 g (11.2 mmoles) de méthyl-3 pentane triol-1,3,5 17a dans 10 ml de méthanol. Le méthanol est éliminé par distillation puis le benzène est chauffé 6 heures à reflux. On obtient 1.22 g d'une huile jaune pâle qui est distillée dans un tube à boules à 95°-100° sous 0.01 mm. On isole finalement 1.08 g (74%) de lactone 18a pure (CCM $R_f = 0.5$ éluant acétate d'éthyle). L'huile incolore obtenue cristallise au réfrigérateur mais fond à température ordinaire vers 20-25°C. IR (CCL₄) cm^{-1} 1745 (large) lactone, 3440 et 3610 ν_{OH} , RMN CDCl₃ 1.4 s (3H) CH_3 ; 1.95 m (2H) CH_2 ; 2.60 m (2H) CH_2COO ; 3.40 s OH; 4.45 m (2H) CH_2OCO . Les spectres IR et RMN sont superposables à ceux d'un échantillon authentique. Benzhydrylamide: F = 101-102° (CH_2Cl_2 , hexane) Litt. F = 93°-95°.³⁰ Analyse: $C_{19}H_{23}NO_3$ Calc. C, 72.82; H, 7.40; O, 15.31; N, 4.47; Tr. C, 72.75; H, 7.48; O, 15.35; N, 4.41%. Acétate de benzhydrylamide: F = 105-106° (CH_2Cl_2 , hexane) (Litt. F = 104-105° pour l'isomère (-)³¹).

Tridéutério-acétate de tétrahydropyranyle 19. A 5 ml d'acide acétique tétradeutérié on ajoute 12.65 g de dihydropyranne fraîchement distillé et 4 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Le tout est agité pendant 30 min à température ordinaire. Puis la solution est neutralisée par addition d'une solution de bicarbonate de potassium et extraite avec 300 ml d'éther. On lave à l'eau, dilue avec 200 ml d'hexane, sèche sur sulfate de sodium et évapore les solvants à 40° sous pression réduite. On obtient 12 g d'une huile homogène en CCM ($R_f = 0.5$ à pentane-éther 1-1). IR (CCL₄) cm^{-1} 1230 et 1740 (acétate). Tridéutériométhyl-4 heptadièn-1,6 ol-4 16b. 6.5 g de l'acétate 19 sont ajoutés à une solution de bromure d'allylmagnésium dans les mêmes conditions que pour la préparation de 16a. Le produit brut obtenu (12.3 g) est chromatographié sur une colonne de 250 g de silice 0.08 avec un mélange éluant hexane à 20% d'éther. On recueille 5.05 g (89%) du diéol 16b homogène en CCM. IR (CCL₄) cm^{-1} 2320 ν_{CD} . RMN (CDCl₃) absence du pic méthyle à 1,2 ppm. Tridéutériométhyl-3 pentanetriol-1,3,5 17b. 3.5 g de produit 16b sont ozonolysés dans le chlorure de méthylène en une heure, comme précédemment. On obtient 6 g d'un produit brut qui est réduit par 3 g d'hydrure de lithium aluminium dans le THF. On isole finalement 3.45 g de triol 17b pur. RMN (C_2D_5N) pas de singulet à 1.5 ppm (±) Tridéutériométhyle-3 mévalonolactone 18b. 1.5 g de triol 17b sont oxydés par 125 g de carbonate d'argent sur Célite. Après distillation du produit brut obtenu on isole 1.05 g de mévalonolactone. IR (CCL₄) 2220 cm^{-1} (ν_{CD}). RMN (CDCl₃) pas de pic méthyle à 1.4 ppm.

Nous remercions la D.G.R.S.T. et le C.N.R.S. pour leur aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Fetizon, M. Golfier, R. Milcent et I. Papadakis, *Tet.* 31, 165 (1975)
- ²F. J. Kakis, M. Fetizon, N. Douchkine, M. Golfier, P. Mourgues et T. Prange, *J. Org. Chem.* 39, 523 (1974)
- ³H. Kroper, Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" Stuttgart, 6/2, 511 à 739 (1963)
- ⁴J.A. Marshall et N. Cohen, *Tetrahedron Letters* 1997 (1964); *J. Org. Chem.* 30, 3475 (1965)
- ⁵J. A. Marshall, N. Cohen et A. R. Hochstetler, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3408 (1966)
- ⁶S. Hauptmann et A. Blaskovits, *Z. Chem.* 6, 466 (1966)
- ⁷P. Johnston, R. C. Sheppard, C. E. Stehr et S. Turner, *J. Chem. Soc. (C)* 1847 (1966)
- ⁸R. C. Sheppard et S. Turner, *Chem. Comm.* 682 (1968)
- ⁹V. I. Stenberg et R. J. Perkins, *N. Dakota Acad. Sci.* 16, 10 (1962); *J. Org. Chem.* 28, 323 (1963)
- ¹⁰G. Defaye, M. Fetizon et M-C. Tromeur, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C* 265, 1489 (1967)
- ¹¹M. Fetizon, M. Golfier et J-M. Louis, *Chem. Comm.* 1118 (1969)
- ¹²J. L. Holmes et R. Stevenson, *Tetrahedron Letters*, 199 (1970); *J. Chem. Soc. (C)* 2091 (1971)
- ¹³J. L. Holmes et R. Stevenson, *J. Org. Chem.* 36, 3450 (1971)
- ¹⁴J. P. Girault et G. Dana, *Tetrahedron Letters* 4135 (1970)
- ¹⁵M-C. Cren, G. Defaye et M. Fetizon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3020 (1970)
- ¹⁶G. Uhde et G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* 56, 2548 (1973)
- ¹⁷Nguyen Trong Anh, Thèse d'Etat, Université Paris XI, centre d'Orsay (1967)
- ¹⁸A. W. J. D. Dekkers, W. N. Speckamp et H. O. Huisman, *Tetrahedron Letters* 489 (1971)
- ¹⁹J. Thierry, F. Frappier, M. Pais, F. X. Jarreau et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4753 (1972)
- ²⁰M. Fetizon, Y. Henry, N. Moreau, G. Moreau, M. Golfier et T. Prange, *Tetrahedron* 29, 1011 (1973)
- ²¹A. D. Harmon et C. R. Hutchinson, *Tetrahedron Letters*. 1293 (1973)
- ²²U. W. Brongersma-Oosterhoff, *Rec. Trav. Chim.* 86, 705 (1967); B. H. H. Bergman, J. C. M. Beijersbergen, J. C. Overeem et A. Kaars Sijpesteijn, *Rec. Trav. Chim.* 86, 709 (1967)
- ²³J. Bastard, M. Fetizon et J. M. Louis, à paraître
- ²⁴J. A. Sousa et A. L. Bluhm, *J. Org. Chem.* 25, 108 (1960)
- ²⁵Masanao Matsui, Gakuzo Tamura et Kinichi Sakaguchi, Brevet japonais No 3876 (1960) [(C.A. 55, 1452i (1961)]; S. Escher, P. Loew et D. Arigoni, *Chem. Comm.* 823 (1970)
- ²⁶R. Tscheche et H. Mackleidt, *Ann.* 631, 61 (1960); R. H. Cornforth, J. W. Cornforth et G. Popjak, *Tetrahedron* 18, 1351 (1962); L. Pichat, B. Blagoev et J. C. Hardouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4489 (1968)
- ²⁷M. Fetizon et M. Golfier, *C.R. Acad. Sci. (C)* 267, 900 (1968); V. Balogh, M. Fetizon et M. Golfier, *J. Org. Chem.* 36, 1339 (1971)
- ²⁸J. D. Roberts et W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 148 (1945)
- ²⁹V. M. Micovic et M. L. Mihailovic, *J. Org. Chem.* 18, 1190 (1953)
- ³⁰L. D. Wright, H. R. Skeggs, D. E. Wolf et C. H. Hoffman, Brevet U.S. no. 2915531 (1959); C.A. 54, 5475b (1960)
- ³¹D. E. Wolf, C. H. Hoffman, P. E. Aldrich, H. R. Skeggs, L. D. Wright et K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1486 (1957)