

NITROXYDES—LXIV

DECOMPOSITION THERMIQUE DE RADICAUX LIBRES NITROXYDES ISOQUINUCLIDINIQUES

A. RASSAT* et P. REY

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de Tri, F. 38041, Grenoble Cedex, France

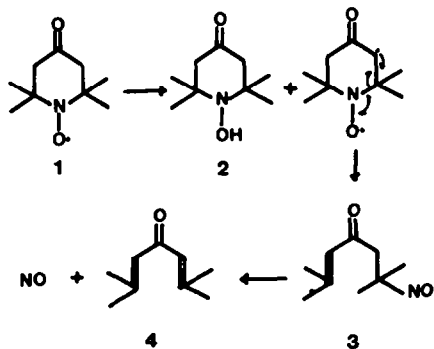
(Received in France 29 October 1973; Received in the UK for publication 10 April 1975)

Abstract—Pyrolysis of 1,3,3-triméthyl-2-azabicyclo[2,2,2]octan-5-one-2-oxyl **5** leads to N-hydroxy-1,3,3-triméthyl-2-aza bicyclo[2,2,2]octan-5-one **6** and N-hydroxy-4,7,7-triméthyl-6-aza bicyclo[3,2,1]oct-3-ene-2-one **7**. Under the same conditions, 1,3,3,7-*anti*-tetraméthyl-2-aza bicyclo[2,2,2]octan-5-one-2-oxyl **9** leads to N-hydroxy-1,3,3,7-*anti*-tetraméthyl-2-aza bicyclo[2,2,2]octan-5-one **13** and N-hydroxy 4,5,7,7-tetraméthyl-6-aza bicyclo[3,2,1]oct-3-ene-2-one **14**, while 1,3,3,7-*syn*-tetraméthyl-2-aza bicyclo[2,2,2]octan-5-one-1-oxyl **10** is stable. Kinetic studies show that the reaction proceeds by an autocatalytic process, probably involving an ionic mechanism.

Résumé—Le triméthyl-1,3,3 azabicyclo[2,2,2]octanone-5 oxyl-2 **5** conduit, par pyrolyse, au N-hydroxy triméthyl-1,3,3 aza-2 bicyclo[2,2,2]octanone-5 **6** et au N-hydroxy triméthyl-4,7,7 aza-6 bicyclo[3,2,1]octène-3 one-2 **7**. Dans les mêmes conditions, le tétraméthyl-1,3,3,7-*anti* aza-2 bicyclo[2,2,2]octanone-5 oxyl-2 **9** conduit au N-hydroxy tétraméthyl-1,3,3,7 *anti* bicyclo[2,2,2]octanone-5 **13** et au N-hydroxy tétraméthyl-4,5,7,7 aza-6 bicyclo[3,2,1]octène-3 one-2 **14** tandis que le tétraméthyl-1,3,3,7-*syn* bicyclo[2,2,2]octanone-5 oxyl-2 **10** est stable. L'étude cinétique montre que la réaction est autocatalytique et que son mécanisme est vraisemblablement ionique.

Les di-t-alkyl nitroxydes sont stables en ce sens qu'ils peuvent être purifiés, isolés et conservés. Un des facteurs de leur stabilité est le fait qu'ils ne réagissent pas sur eux-mêmes. Cette stabilité vis à vis d'eux-mêmes est attribuée à la présence des substituants alkyles tertiaires qui empêchent la dimérisation^{1,2} et/ou la formation de nitrones.^{3,4}

On connaît cependant des cas où, ces conditions étant remplies, les composés ne sont pas stables; le t-octyl t-butyl nitroxyde se décompose, vraisemblablement par abstraction d'hydrogène intramoléculaire.⁵ Le tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridone-4 oxyle-1 **1** se décompose par chauffage⁶ en N-hydroxy tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridone-4 **2**, en diméthyl-2,5 nitroso-2 hexène-3 one-4 **3**, et phorone **4** (Schéma 1).



Nous décrivons ici l'obtention de nitroxydes dérivés de l'aza-6 bicyclo[3,2,1]octane,[†] à partir de nitroxydes dérivés de l'aza-2 bicyclo[2,2,2]octane^{7a,b} par chauffage en l'absence d'autre réactif. Nous proposons un mécanisme possible pour cette transposition.

[†]Nous avons déjà décrit la préparation de composés de cette série par oxydation de nitroxydes bicyclo[2,2,2]octaniques par l'oxyde d'argent humide.⁸

Décomposition thermique du nitroxyde **5**

Le triméthyl-1,3,3 isoquinuclidone-5 oxyle-2 **5** est stable à 0°C. A 20°C les cristaux orangés s'altèrent: ils se couvrent graduellement d'une pellicule blanche, puis deviennent déliquescents. En résonance paramagnétique électronique (RPE) à température variable, on constate une décroissance et une transformation rapide des signaux lorsque la température dépasse 70°C.

Si on chauffe le nitroxyde **5** pur (F = 52°C) pendant 1 h à 100°C dans un tube scellé sous atmosphère d'azote, le retour à température ordinaire s'accompagne de cristallisation. L'intensité du signal de RPE n'est plus que 5% de celle du produit de départ (elle augmente ensuite avec le temps si on laisse ce produit à l'air). Par chromatographie sur alumine on sépare alors trois produits: produit A (élué au mélange pentane 80%, éther éthylique 20%) (rendement 7%) identique au nitroxyde de départ, produit B F = 132°C (rendement 35%) (élué au mélange pentane 60% éther éthylique 40%) et produit C, F = 102°C, (rendement 43%) (élué à l'éther éthylique pur). Des composés colorés ne sont pas élués.

Mis en solution dans le chlorure de méthylène, les deux produits B et C présentent en RPE un signal faible dont l'intensité augmente avec le temps. Le spectre obtenu pour la solution de B (Fig. 1a) est identique à celui du produit de départ **5**, celui de la solution de C (Fig. 1b) est identique à celui du nitroxyde **8** obtenu par oxydation de **5** par l'oxyde d'argent humide.⁸

Les deux composés B et C présentent tous les deux une réaction positive avec le chlorure de triphényl-1,3,5 tétrazolium, réactif des hydroxylamines.⁹ B et C sont donc des hydroxylamines qui s'oxydent lentement à l'air en nitroxyde.

Lavés avec 2 ml d'éther éthylique, puis conservés sous azote les cristaux de B (F = 132°C) et C (F = 102°C) gardent le même point de fusion, et sont diamagnétiques.

Le produit B est identique à l'hydroxylamine **6** que nous avons obtenue précédemment par réduction du nitroxyde **5** par le zinc dans l'acide acétique;¹⁰ inversement l'oxydation de B par l'oxyde d'argent sec¹¹ dans l'éther éthylique conduit quantitativement au nitroxyde **5**.

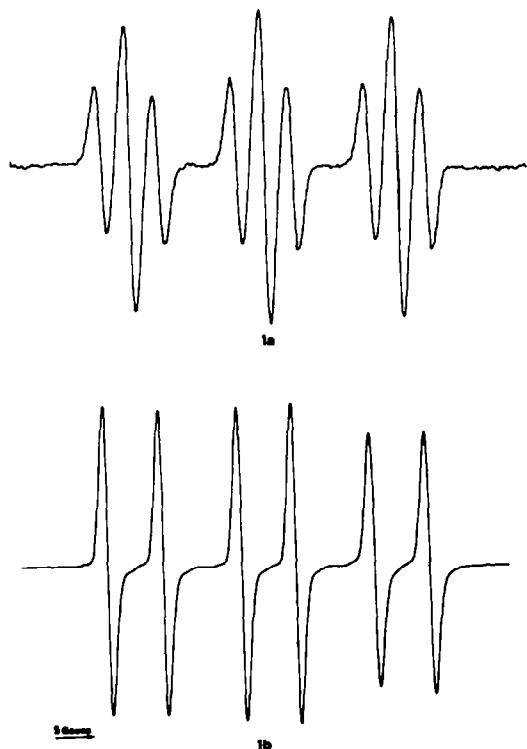


Fig. 1. Spectres RPE des radicaux 5 (a), 8 (b), en solution M/1000 dans H₂O saturée avec LiCl.

Le produit C est identique à l'hydroxylamine bicyclo[3,2,1]octénique 7 déjà préparée. L'oxydation de 5 par l'oxyde d'argent humide conduit au nitroxyde 8.⁸ Ce composé est réduit par la diphényl-1,2 hydrazine en hydroxylamine 7. La Fig. 2 résume ces interconversions.

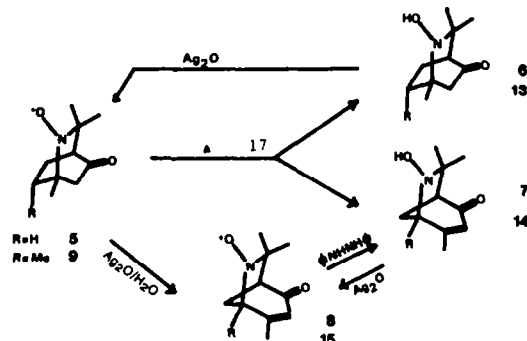
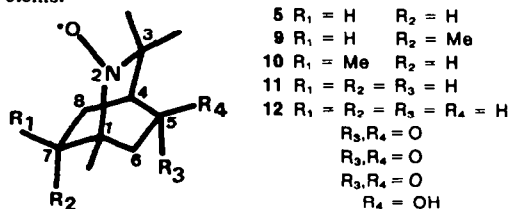


Fig. 2. Méthodes d'obtention et réactions des hydroxylamines 6, 7, 13 et 14.

Décomposition thermique de nitroxydes aza-2 bicyclo[2,2,2]octaniques substitués

En vue de préciser les facteurs structuraux qui peuvent influencer sur la stabilité thermique de ce radical libre nous avons étudié la décomposition thermique de nitroxydes voisins.



(a) *Nitroxydes non cétoniques.* Les nitroxydes non cétoniques 11^a et 12^b sont stables à température ordinaire. Par chauffage en tube scellé sous atmosphère d'azote, pendant 2 h à 100°C on observe une diminution du signal RPE inférieure à 5%. La chromatographie sur couche mince des échantillons chauffés, ne met en évidence, à part le radical de départ qu'une faible bande non éluee.

(b) *Nitroxydes cétoniques.* Si on chauffe à 100°C pendant une heure le nitroxyde cétonique (anti) 9 en tube scellé, on isole aussi deux hydroxylamines 13 et 14 que l'on peut obtenir par d'autres méthodes. La première 13 est le produit de réduction de 9 par le zinc dans l'acide acétique¹⁰ inversement l'oxydation de 13 redonne quantitativement 9. La seconde 14 est le produit de réduction de 15 par la diphényl-1,2 hydrazine⁸ (voir Fig. 2, R = Me). Par contre dans les mêmes conditions le nitroxyde cétonique méthylé (syn) 10 est stable. Comme pour les nitroxydes 11 et 12 on n'observe qu'une faible diminution du signal de RPE après chauffage.

L'instabilité thermique des nitroxydes 5 et 9 est donc liée à la présence de la fonction carbonyle. En outre, la présence d'un groupe méthyle *syn* en position 7, encombrant le groupe nitroxyde, joue un rôle important.

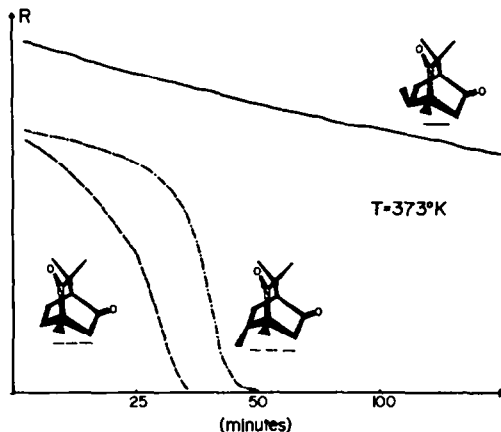


Fig. 3. Evolution du paramagnétisme d'échantillons des radicaux, 5, 9 et 10 en fonction du temps. En abscisse, l'unité est la minute.

Etude cinétique de la décomposition thermique des radicaux, 5, 9, et 10

(a) *Résultats et mesures.* Les échantillons de produits étant placés dans des tubes de verre pyrex scellés sous azote, on a étudié la cinétique de décomposition des radicaux par RPE, en mesurant la décroissance de l'intensité du signal en fonction du temps. On vérifie que les raies sont Lorentziennes, et la double intégrale du signal de RPE, (proportionnelle au nombre de spins présents de la cavité à un moment donné) s'obtient en multipliant la hauteur de la raie (h) par le carré de sa largeur à mi-hauteur (ΔH).

Le facteur de proportionnalité entre la double intégrale du signal et le nombre de spins dépendant du réglage du spectromètre, nous avons gardé ce réglage constant pendant toute la durée d'une cinétique.

Nous avons étudié la cinétique de la décomposition thermique du nitroxyde cétonique non méthylé 5 et des deux radicaux cétoniques méthylés isomères 9 et 10. La Fig. 3 représente le nombre de spins (à un facteur constant près) présents dans la cavité du spectromètre, à 100°C, en fonction du temps pour ces trois composés. Le radical 10

ne se décompose pratiquement pas, alors que 5 et 9 ont une cinétique de décomposition voisine et rapide.

Il peut être utile de rechercher un effet isotopique: pour cela nous avons étudié de la même façon la cinétique de décomposition du nitroxyde 5D ou les protons en α du carbonyle du nitroxyde 5 ont été échangés par des deutériums. La courbe de décroissance du signal de RPE de 5D en fonction du temps, représentée sur la Fig. 4 garde la même allure que celle de 5, mais la vitesse de décomposition est nettement plus lente.

Dans tous les cas, on observe une période d'induction. En présence d'air, celle-ci est plus longue, mais les courbes gardent la même allure.

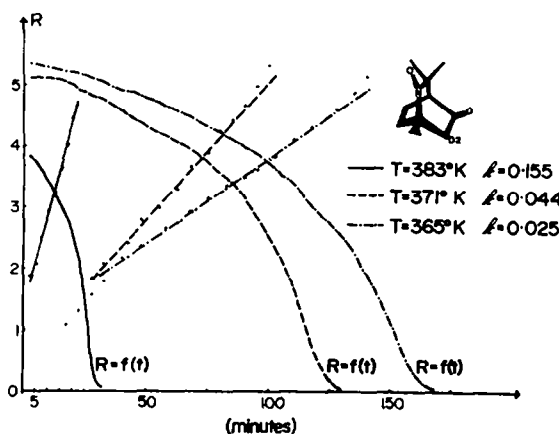


Fig. 4. Courbes $R = f(t)$ et $\log(R_0/R - 1) = f(t)$ pour le radical 5 (D) à trois températures différentes. En abscisse, l'unité est la minute; en ordonnées, les concentrations sont en unité arbitraire, les droites ont été décalées de la valeur $\log 100$ par commodité.

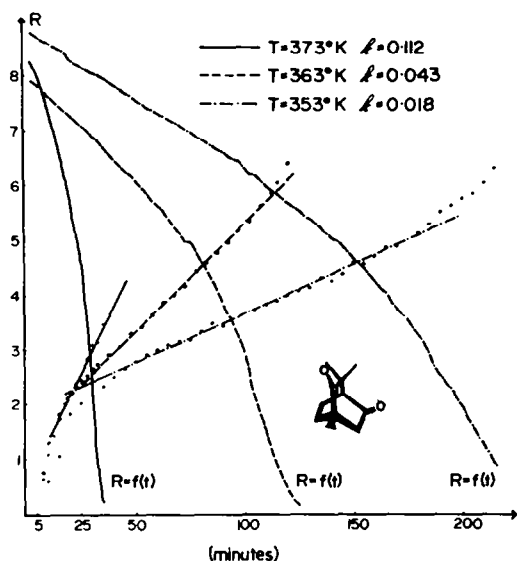


Fig. 5. Courbes $R = f(t)$ et $\log(R_0/R - 1) = f(t)$ pour le radical 5 à trois températures différentes. Les coordonnées sont l'objet des mêmes remarques que celles de la Fig. 4.

(b) *Interprétation.* L'analyse des produits de décomposition permet d'écrire la réaction de décomposition sous la forme globale. $2R \rightarrow A + B$, où R désigne le radical de départ (5 ou 9); A et B les couples correspondants d'hydroxylamines 6 et 7, ou 13 et 14. Si la vitesse de réaction s'écrit sous la forme: $V = -d(R)/dt =$

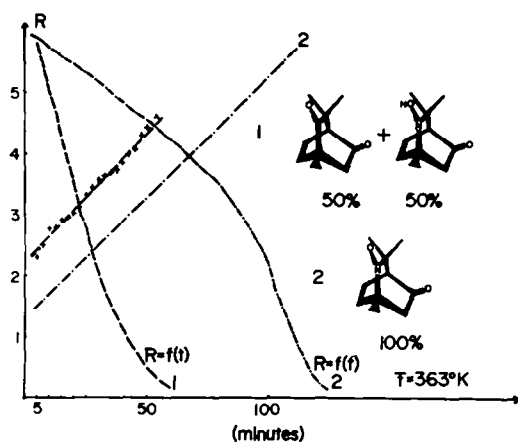


Fig. 6. Courbes $R = f(t)$ et $\log(R_0/R - 1) = f(t)$ pour un mélange équimoléculaire de 5 et 6 et 5 pur.

$K(R)^p$ où (R) représente la concentration en nitroxyde, K la constante de vitesse, t le temps, et p l'ordre de la réaction on peut déterminer ce dernier paramètre en mesurant la pente de la droite qui représente la variation de $\log V$ en fonction de $\log(R)$. Dans notre cas, la courbe $\log V = f[\log(R)]$ n'est pas une droite; la réaction ne correspond donc pas au schéma simple ci-dessus. En particulier, la réaction n'est pas bimoléculaire par rapport à la concentration en nitroxyde. Les courbes obtenues (Fig. 3) ont l'allure caractéristique d'une réaction autocatalytique du deuxième ordre¹² où un au moins des produits formés intervient dans l'étape lente de la réaction. Nous avons interprété les courbes cinétiques (Fig. 3) en écrivant la vitesse de réaction sous la forme: $d(R)/dt = K(R)(C)$, où C est la concentration en produits formés.

Si R_0 et R sont les concentrations en nitroxyde aux moments t_0 et t, et C_0 la concentration initiale en produits formés, on pose $C = R_0 + C_0 - R$; en intégrant on obtient: $\log[(R_0 - R)/R] = [Kt - \log(R_0/C_0)](R_0 + C_0)$. Dans le cas présent $C_0 \ll R_0$ puisque nous opérons avec des produits purs. La période d'induction correspond à l'établissement d'une concentration C non négligeable devant R.

La Fig. 5 représente les courbes $\log[(R_0 - R)/R] = f(t)$ à différentes températures pour le radical 5. On obtient des droites pour les portions centrales des courbes de décomposition, ce qui correspond à la disparition de 80% du radical. Les pentes des droites fournissent une mesure des constantes de vitesse K au facteur $(R_0 + C_0)$ près. Dans les conditions où nous avons opéré ce facteur est identique pour tous les échantillons d'un même produit, et constant au cours de la réaction en supposant que le volume d'un échantillon ne varie pas au cours de la réaction. Seuls les rapports de ces constantes sont donc définis.

En particulier, des valeurs K_H pour 5 et K_D pour 5D à 100°; on déduit: $K_H/K_D = 2.85$ à 100°C. La grandeur de ce rapport est caractéristique d'un effet isotopique primaire.¹³

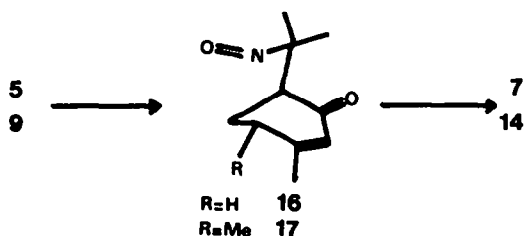
L'interprétation des courbes $R = f(t)$ amène donc à supposer que le catalyseur C est formé dans la réaction elle-même. Parmi les produits isolés, une hydroxylamine peut être ce catalyseur. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons décomposé le produit 5 en présence d'une quantité égale d'hydroxylamine 6. Les résultats sont représentés sur la Fig. 6 où figurent aussi les résultats

obtenus pour la décomposition du radical 5 pur. On constate que le fait de rajouter de l'hydroxylamine accélère notablement la décomposition, la constante de vitesse K restant sensiblement constante.

L'étude cinétique permet donc les deux conclusions suivantes. Les produits formés pendant la réaction sont impliqués dans le mécanisme. La rupture d'une liaison C-H en α de la fonction carbonyle intervient dans l'étape lente de la réaction.

Interprétation de la réaction

Les dérivés bicyclo[3,2,1]octéniques 7 et 14 obtenus par chauffage à partir de 5 et 9 sont identiques à ceux qui résultent de l'oxydation de ces mêmes composés par l'oxyde d'argent où nous avons montré⁶ que la transposition du système bicyclo[2,2,2]octanique au système bicyclo[3,2,1]octénique se fait par l'intermédiaire d'un dérivé nitrosé. Il nous paraît raisonnable d'admettre que ces dérivés 7 et 14 sont ici aussi le résultat de la cyclisation des dérivés nitrosés 16, 17.

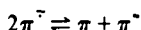


Sur cette base, nous envisageons deux mécanismes pour la formation des intermédiaires nitrosés 16 et 17.

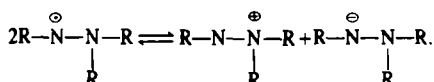
(a) Un *mécanisme radicalaire* qui serait identique à celui proposé pour la décomposition thermique du tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridone-4 oxyle-1.⁶

Un tel mécanisme avec attaque radicalaire en position 6 serait en accord avec la structure des produits formés, et l'effet isotopique observé. Il n'existe pas à notre connaissance, d'étude sur la stabilité des radicaux bicycliques α -carbonyles. Cependant, la formation d'un radical tertiaire en tête de pont est favorisée dans le bicyclo[2,2,2]octane.¹⁴ D'autre part, la présence d'un groupe carbonyle n'introduit pas de stabilisation d'un site radicalaire par conjugaison.¹⁵⁻¹⁷ On attendrait donc pour un mécanisme radicalaire une attaque préférentielle en tête de pont (position 4). Cette attaque ne conduirait pas aux produits isolés. De plus, un tel mécanisme entraînerait une cinétique d'ordre deux en désaccord avec nos résultats.

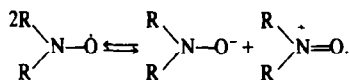
(b) On peut imaginer un *mécanisme ionique* en supposant un *transfert préalable d'un électron* entre deux nitroxydes et réaction de la paire d'ion formée. Un tel transfert a déjà été envisagé: pour les radicaux anions aromatiques π^- ,^{18,19} en particulier les semiquinones.



Il a été mis en évidence par spectroscopie UV dans les radicaux triarylhydrazyls,^{20,21}



Il a été envisagé comme intermédiaire de réaction pour les nitroxydes eux-mêmes:²²⁻²⁴



Dans notre cas l'anion formé réagirait comme une base attaquant un ammonium quaternaire (Fig. 8)

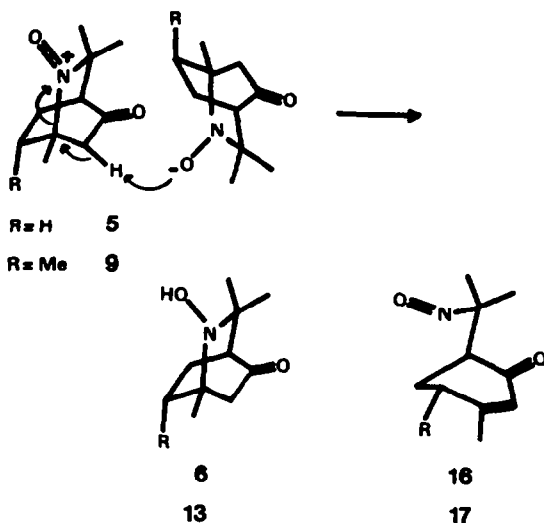
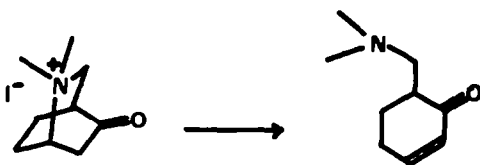


Fig. 8.

de façon analogue à l'attaque du bicarbonate de sodium sur l'iodure de diméthyl-2,2 aza-2 bicyclo (2,2,2) octanone-5 ium-2 qui conduit exclusivement au diméthylamino isopropyl-2 cyclohexene-4 one.²⁵



Ce mécanisme est très semblable à celui de l'oxydation des mêmes composés 5 et 9 par l'oxyde d'argent, qui conduit aux mêmes produits, et où l'intervention d'une base attaquant l'ion nitroxonium est nécessaire. Le rôle autocatalytique de l'hydroxylamine 6 peut se rationaliser en admettant que l'étape 2 (Fig. 8) est l'étape lente de la réaction.

CONCLUSION

D'un point de vue préparatif, la décomposition thermique des composés 5 et 9 est une voie d'accès aux dérivés bicyclo[3,2,1]octéniques 7, 8, 13, 14.

En ce qui concerne le mécanisme, nous pensons qu'un équilibre rapide entre la forme radicalaire et les deux formes ioniques rend compte de façon satisfaisante des résultats.

PARTIE EXPERIMENTALE

N-Hydroxy triméthyl-1,3,3 aza-2 bicyclo[2,2,2]octanone-5 6. On dissout 200 mg de nitroxyde cétone 5 dans un mélange de 6 ml d'eau et 3 ml d'acide acétique. On ajoute 20 mg de zinc en poudre. La solution jaune se décolore en 0:25 h. On ajoute 30 ml d'une solution de soude 3N et extrait rapidement à l'éther éthylique. On obtient 179 mg de cristaux blancs (F = 132°C, 90%) IR (Nujol) $\nu(\text{OH}) = 3480 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$. UV (Methanol) $\epsilon_{288} = 130$ (épaulement). RMN (CDCl_3) 2-4-1.5 ppm: massif (9H); 3 singulets (3H chacun) à 1.23; 1.16; 1.05 ppm.

Oxydation de l'hydroxylamine 6. On oxyde 80 mg d'hydroxylamine 6 par 80 mg d'oxyde d'argent sec dans 20 ml d'éther éthylique anhydre. Après filtration, et évaporation on obtient 72 mg du nitroxyde 5 (F = 52°C) (Litt.⁷: F = 52°C).

N-Hydroxy tétraméthyl-1, 3,3,7 bicyclo[2,2,2]octanone-5 13. Le même mode opératoire que pour 6 conduit à 188 mg d'hydroxylamine 13 (F = 121°C, 94%) à partir de 200 mg de nitroxyde 9. IR (Nujol) $\nu(\text{OH}) = 3500 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$. UV (méthanol) $\epsilon_{290} = 80$ (épaulement). RMN (CDCl_3) 2-6-1-5 ppm massif (8H); 3 singulets à 1-27; 1-08; 1-05 ppm. (3H); doublet à 0-93 ppm (3H, J = 7 Hz).

Oxydation de l'hydroxylamine 13. On oxyde 50 mg d'hydroxylamine 13 par 50 mg d'oxyde d'argent sec dans 20 ml d'éther éthylique anhydre. Après filtration et évaporation on obtient 47 mg du nitroxyde 9 (F = 78°C) (Litt.⁷: F = 78°C).

Décomposition thermique du triméthyl-1,3,3 aza-2 bicyclo[2,2,2]octanone-5 oxyle-2 5. On chauffe à 110°C pendant 1 h, 1 g du nitroxyde cétone 5 dans un tube scellé sous atmosphère d'azote. Après refroidissement, le produit solide obtenu est chromatographié sur alumine (Woelm neutre, activité III, 100 g) et l'on élue successivement: (a) au mélange pentane 80% éther éthylique 20%, 71 mg du nitroxyde de départ 5; (b) au mélange pentane 60%, éther éthylique 40%, 356 mg d'hydroxy-2 triméthyl-1,3,3 aza-2 bicyclo[2,2,2]octanone-5 6 fondant à 132°C (Rdt = 35%); et (c) l'éther éthylique: 436 mg d'hydroxy-6 triméthyl-4,7,7 aza-6 bicyclo[3,2,1]octène-3 one-2 7 fondant à 102°C (Rdt = 43%) (Litt.⁸ F = 102°C).

Oxydation de l'hydroxylamine 7. On oxyde 50 mg d'hydroxylamine 7 par 50 mg d'oxyde d'argent dans 20 ml d'éther éthylique. Après filtration, séchage sur sulfate de sodium et évaporation on recueille 43 mg de triméthyl-4,7,7 aza-7 bicyclo[3,2,1]octène-3 one-2 oxyle-6 8. F = 94°C (Litt.⁸ F = 94°C).

Décomposition thermique du tétraméthyl-1,3,3,7-anti aza-2 bicyclo[2,2,2]octanone-5 oxyle-2 9. On traite 200 mg du nitroxyde méthylé 9 comme précédemment. Un mode opératoire identique permet d'isoler: 78 mg de N-hydroxy tétraméthyl-1,3,3,7 aza-2 bicyclo[2,2,2]octanone-5 13 (R = 39, F = 123°C) et 86 mg de N-hydroxy tétraméthyl-4,5,7,7 aza-6 bicyclo[3,2,1]octène-3 one-2 14 (43%) F = 167°C, Litt.⁸ F = 168°C).

Oxydation de l'hydroxylamine 14. On traite 20 mg d'hydroxylamine 14 par 20 mg d'oxyde d'argent dans 20 ml d'éther éthylique pendant 2 h. On obtient après filtration, séchage (SO_2Na_2) et évaporation, 17 mg de tétraméthyl-4,5,7,7 aza-6 bicyclo[3,2,1]octène-3 one-2 oxyle-6 15 F = 69°C, (Litt.⁸ F = 69°C).

REFERENCES

- ¹A. K. Hoffmann et A. R. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4671 (1966).
- ²R. Briere, H. Lemaire et A. Rassat, *Tetrahedron Letters* 1775 (1964).
- ³H. E. De La Mare et G. M. Coppinger, *J. Org. Chem.* **28**, 1068 (1963).
- ⁴A. R. Forrester, J. M. Hay et R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, p. 180. Academic Press, Londres (1968).
- ⁵J. Michon, Thèse 3ème cycle, Grenoble (1970).
- ⁶K. Muruyama et T. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 2307 (1969).
- ^{7a}A. Rassat et P. Rey, *Tetrahedron* **28**, 741 (1972); ^bA. Rassat et P. Rey, *Chem. Comm.* 1161 (1971).
- ⁸A. Rassat et P. Rey, *Tetrahedron* **30**, 3697 (1974).
- ⁹G. A. Snow, *J. Chem. Soc.* 1954, 2588; A. R. Forrester et S. P. Hepburn, *J. Chem. Soc. (C)*, 1277 (1970).
- ¹⁰P. Rey, Thèse 3ème cycle, Grenoble (1967).
- ¹¹H. Wieland et M. Offenbacher, *Ber.* **47**, 211 (1914).
- ¹²A. A. Frost et R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, p. 19. Wiley, New York (1961).
- ¹³L. Melander, *Isotope Effect on Reaction Rates*. Ronald Press, New York (1968).
- ¹⁴R. C. Fort et P. Von R. Schleyer, *Advances in Alicyclic Chemistry* (Edited by H. Hart et G. J. Karabatsos), p. 284. Academic Press, New York (1966).
- ¹⁵G. A. Russell et J. Lokensgard, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5059 (1967).
- ¹⁶K. D. King, D. M. Golden et S. W. Benson, *Ibid.* **92**, 5541 (1970).
- ¹⁷D. M. Camaioni et D. M. Pratt, *Ibid.* **94**, 9258 (1972).
- ¹⁸L. Michaelis, *Chem. Rev.* **16**, 243 (1935).
- ¹⁹G. A. Russell, E. G. Janzen et E. T. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1807 (1964).
- ²⁰L. V. Kholevinskaya, R. O. Matevosyan et A. K. Chirkov, *Zh. Org. Khim.* **4**, 508 (1968).
- ²¹R. O. Matevosyan, N. I. Abramova et O. B. Donskikh, *Zh. Ibid.* **4**, 1460 (1968).
- ²²G. A. Abakumov et V. D. Tikhonov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chim.* 724 (1969).
- ²³J. Martinie-Hombrouck et A. Rassat, *Tetrahedron* **30**, 433 (1974).
- ²⁴J. Michon, Communication personnelle.
- ²⁵W. A. M. Davies, I. G. Morris et A. R. Pinder, *Chem. Ind. (London)* 1410 (1961).