

ADDITIONS RADICALAIRES—XV

ADDITION DU TETRAHYDROFURANNE AU PROPADIENE

E. MONTAUDON, J. THÉPENIER et R. LALANDE*

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux 351, Cours de la Libération
33405 Talence Cedex, France

(Received in France 9 June 1977; Received in the UK for publication 6 September 1977)

Resumé—Lors de l'addition radicalaire du tétrahydrofuranne au propadiène, les deux types d'atomes de carbone sont le siège de l'attaque des radicaux α -tétrahydrofuryle. L'attaque terminale conduit, après transfert, à un monoadduit, l'allyl-2 tétrahydrofuranne et à deux diadduits, les ditétrahydrofuryl-1,2 et 1,3 propane. L'attaque centrale est responsable de la formation d'un déhydrodimère, le ditétrahydrofuryl-2,5 hexadiène-1,5. Le site de l'addition initiale est particulièrement sensible aux variations du rapport molaire tétrahydrofuranne/propadiène/peroxyde.

Abstract—Free-radical addition of tetrahydrofuran to propadiene involves addition of α -tetrahydrofuryl radicals to both the terminal and the central carbon of propadiene. Attack at the terminal positions yields the monoadduct 2-allyl tetrahydrofuran and the di-adducts 1,2- and 1,3-ditetrahydrofuryl propane. Attack at the central position yields mainly a dehydrodimer, 2,5-ditetrahydrofuryl hexa-1,5 diene. The ratio of adducts and dehydrodimer depends on the relative concentrations of reactants.

La réactivité du système allénique en addition radicalaire est étudiée depuis une vingtaine d'années. Le modèle le plus exploité est le propadiène, les autres carbures alléniques étant d'un intérêt plus récent. Plusieurs types de substrats ont été opposés au propadiène: il s'agit essentiellement du bromure d'hydrogène,¹⁻⁴ de thiodérivés tels que RSH, ArSH, RCOSH, H₂S,⁵⁻¹⁰ de l'hydrure de triméthylétain,^{11,12} d'halogénométhane tels que CH₃I,¹³ CF₃I,^{13,14} CCl₃Br,^{5,9} et d'iodures de sulfonyle.¹⁵⁻¹⁷ Il faut également citer l'étude de la réaction de la tétrafluorohydrazine,^{18,19} de l'hypochlorite de tertiobutyle,²⁰ de l'hydrure de phosphore,²¹ de S₂F₁₀,²² de la N-bromo bis(trifluorométhyl)amine,²³ ou du dichlorure d'iodobenzène.²⁴

Il se dégage de tous ces travaux que le problème important est celui de l'orientation des additions, l'attaque initiale pouvant se faire sur un des deux atomes de carbone terminaux (attaque T) et/ou sur l'atome de carbone central (attaque C).

Les résultats présentent une grande diversité. Certains semblent indiquer que l'orientation de l'attaque T ou C dépend du caractère polaire des radicaux mis en jeu (i) Me₃Sn[·], nucléophile, attaque préférentiellement le carbone central [(T/C) = 1,2]; (ii) les radicaux électrophiles attaquent statistiquement les trois carbones [Br[·], (T/C) = 2] ou préférentiellement les positions terminales [PhS[·], (T/C) = 3].

Mais par ailleurs, les résultats obtenus avec les radicaux CX₃ font apparaître une très forte sélectivité pour l'attaque T: pourtant CF₃[·] et CCl₃[·] sont électrophiles alors que CH₃[·] est faiblement nucléophile.²⁵

On ne peut donc pas établir une corrélation entre la polarité du radical attaquant et le site d'attaque sur le propadiène, d'autres facteurs influençant également la régiosélectivité.

Le substrat que nous avons choisi d'opposer au propadiène est le tétrahydrofuranne (THF), des travaux réalisés dans la série des alcynes, série peu réactive, ayant montré que les hétérocycles oxygénés peuvent

réagir en addition radicalaire avec des rendements intéressants.²⁶

RESULTATS

L'addition du THF au propadiène en présence de peroxyde de ditertiobutyle (PDTB) (rapport molaire: 20/1/0,4) est effectuée dans un autoclave porté à 160°C pendant 4 h.

Les produits formés (Schéma 1), correspondant à la transformation de 46% du propadiène mis en jeu, sont monoadduits (43%; 1:2 > 20:1), di-adduits (43%; 3:4 = 10:1), et déhydrodimère (5; 14%).

L'allyl-2 tétrahydrofuranne 1, le ditétrahydrofuryl-1,3 propane 3, le ditétrahydrofuryl-1,2 propane 4, et le ditétrahydrofuryl-2,5 hexadiène-1,5 sont isolés (par CPV préparative ou distillation), identifiés grâce aux méthodes spectroscopiques et dosés par CPV.

L'isopropényl-2 tétrahydrofuranne 2, de temps de rétention très voisin de celui de son isomère 1, ne peut être décelé dans ce mélange. Après hydrogénation, l'étude par CPV et couplage CPV-spectrométrie de masse révèle la présence d'environ 3% d'isopropényl-2 tétrahydrofuranne. L'isopropényl-2 tétrahydrofuranne précurseur préexiste donc dans la fraction d'addition en faible quantité.

La formation des produits obtenus est résumée dans le Schéma 1. La structure des dérivés 1, 3 et 5 indique aisément qu'ils sont issus de l'attaque du radical α -tétrahydrofuryle sur le propadiène (i) en position T dans le cas de 1 et 3; après la réaction de transfert, une certaine proportion du monoadduit 1 subit l'addition d'une deuxième molécule de THF avec orientation Kharasch pour conduire à 3; (ii) en position C dans le cas de 5, le radical formé donnant lieu à une réaction de couplage. Le dérivé 4 peut provenir de l'addition d'une deuxième molécule de THF soit sur le monoadduit 1 (orientation anti-Kharasch), soit sur le monoadduit 2 (orientation Kharasch).

Toutefois, une ambiguïté subsiste, concernant le dérivé

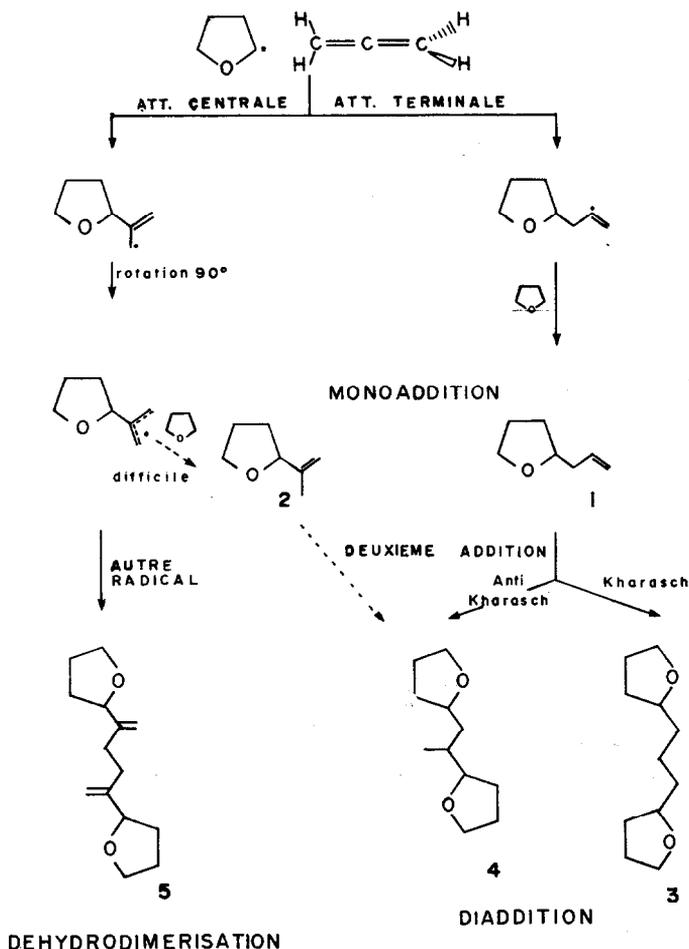


Schéma 1.

2. Du fait qu'il ait été mis en évidence en faible quantité, les hypothèses suivantes peuvent être envisagées (i) 2 ne se forme effectivement qu'en petite quantité; (ii) 2 est plus réactif que 1 vis-à-vis d'autres radicaux tétrahydrofuryle et se transforme plus rapidement en diadduit; et (iii) 2 est beaucoup moins stable dans les conditions de la réaction que son isomère 1, et évolue vers des produits autres que des diadduits.

Ces incertitudes concernant 2 et 4 sont peut-être liées et il est essentiel de déterminer en premier lieu laquelle des trois hypothèses formulées pour 2 est la plus probable.

Des études comparatives ont été effectuées sur des échantillons purs de 1 et de 2; (i) chauffage prolongé (4 h) à 160°, les deux produits sont récupérés intégralement (ii) chauffage prolongé (4 h) à 160°, en présence de PDTB (rapport molaire ~1/1): dans chaque cas, il se forme essentiellement un mélange visqueux résultant probablement d'une polymérisation partielle; en dehors du pic correspondant à l'alcène de départ, seul produit léger, il n'apparaît en CPV aucun pic susceptible d'être attribué à un des dérivés observés lors de la réaction d'addition; (iii) chauffage de 4 h à 160°, en présence de PDTB et de THF (rapport molaire THF/alcène/PDTB = 20/1/0,4) donne, à partir de 1, à côté de l'éthylénique n'ayant pas réagi (~20%), un mélange de dérivés 3 et 4 résultant de l'addition radicalaire Kharasch et anti-Kharasch du THF sur l'alcène, et des polymères; à partir de 2, on récupère

l'éthylénique de départ en quantité plus importante (~40%), accompagné de 4, et des polymères.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'allyl-2 et l'isopropényl-2 tétrahydrofurannes ne s'isomérisent pas lorsqu'ils sont soumis à des influences thermiques ou radicalaires, seuls ou en solution dans le THF, et l'allyl-2 tétrahydrofuranne semble plus réactif que l'isopropényl-2 tétrahydrofuranne, dans les conditions de la réaction.

Nous pouvons donc conclure que 2 ne se forme qu'en très petite quantité au cours de l'addition, et que 4 provient essentiellement de 1.

Deux autres résultats expérimentaux permettent de confirmer la conclusion précédente: (i) les proportions relatives de 3 et 4 obtenues par addition radicalaire du THF au propadiène d'une part et à l'allyl-2 tétrahydrofuranne d'autre part, sont sensiblement les mêmes, soit 90/10 et 88/12 respectivement, ce qui manifeste une très faible probabilité de transformation de 2 en 4; et (ii) les proportions relatives de 3 et 4 formés lors de l'addition au propadiène restent constantes lorsqu'on fait varier le rapport molaire THF/propadiène. Comme avec HBr⁴ et PhSH,⁹ nous avons remarqué, qu'une diminution de ce rapport entraîne une augmentation de l'attaque centrale.²⁷ Donc si 2 se formait de façon plus abondante et s'il était partiellement précurseur de 4, le rapport 3/4 devrait diminuer, ce qui n'est pas le cas.

Le mécanisme de formation des produits de la réaction étant élucidé, on peut s'interroger sur la différence de

comportement de radicaux allylique et vinylique, respectivement issus d'attaque C et T (i) le radical vinylique transfère aisément pour conduire à un monoadduit, mais ne semble pas donner lieu à une duplication, (ii) le radical allylique transfère mal et conduit donc difficilement à un monoadduit; par contre, il duplique aisément.

Cette constatation s'explique si l'on admet que les radicaux initialement formés par attaque C acquièrent la structure allylique par rotation rapide de 90° autour de la liaison σ .

Un calcul thermodynamique montre que si les deux étapes d'addition sont exothermiques (-16 kcal et -36 kcal pour les attaques T et C respectivement), il n'en est pas de même en ce qui concerne les étapes de transfert: la capture d'hydrogène est exothermique à partir d'un radical vinylique (-10 kcal); à partir d'un radical allylique, elle nécessite au contraire de l'énergie (+8 kcal).

(Les valeurs des énergies de liaison utilisées pour ce calcul sont:²⁸ C-C vinylique = 92 kcal mole⁻¹, C-C allylique = 72, C-H (en α d'un oxygène) = 93, C-H allylique = 85, C-H vinylique = 103, et²⁹ rupture d'une liaison du système C=C ~ 54 à 59 kcal. mole⁻¹).

La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature nous conduit à faire les deux remarques suivantes (i) la difficulté de transfert que nous avons notée n'est pas la règle générale puisque les auteurs observent la formation des adduits correspondants en quantité relativement importante. Mais, les hétérocycles oxygénés sont de moins bons agents de transfert que d'autres substrats tels que HBr, RSH ou Me₃SnH: les bilans thermodynamiques (calculés à partir des valeurs des énergies de liaisons suivantes: Sn-H = 50 kcal. mole⁻¹, H-Br = 87, S-H = 90, C-H (en α d'un oxygène) = 93 le montrent aisément (Tableau 1) (ii) des produits de type déhydrodimère n'ont jamais été mis en évidence: l'étude bibliographique fait ressortir que les fractions lourdes, quand elles sont signalées, ne sont pas étudiées.

Etude de l'influence de la concentration en propadiène

Le Tableau 2 présente les proportions respectives des différents produits formés ainsi que les proportions d'attaque T et C, en fonction du rapport molaire THF/propadiène.

A condition de ne tenir compte que des produits identifiés, on constate que l'augmentation de la concentration en THF (i) favorise la formation du diadduit. Ceci est attendu dans la mesure où une telle augmentation favorise la formation de radicaux α -tétrahydrofuryle, donc la probabilité d'attaque de tels radicaux sur le propadiène d'abord, sur les alcènes formés ensuite, (ii) est sans effet sur la composition du diadduit (proportions

Tableau 1.

| Σ - | ΔH transfert | % adduits issus d'une attaque C | ref. |
|--|----------------------|---------------------------------|------|
| Me ₃ Sn- | -35 | 55 | (11) |
| Br- | +2 | 33 | (4) |
| RS- | +5 | 25 | (9) |
|  | +8 | traces | |

Tableau 2.

| THF/prop.† | Mono-addition | Diaddition | Déhydrodimère | T/C‡ |
|------------|---------------|--|---------------|------|
| 1/1 | 71 | 8 $\begin{cases} 3 \\ 4 \end{cases}$ traces | 21 | ~1,9 |
| 5/1 | 56 | 28 $\begin{cases} 3 \\ 4 \end{cases}$ 91% 9% | 16 | ~2,6 |
| 20/1 | 43 | 43 $\begin{cases} 3 \\ 4 \end{cases}$ 90% 10% | 14 | ~3 |
| 40/1 | 22 | 77 $\begin{cases} 3 \\ 4 \end{cases}$ 90% 10% | <1 | >99 |

†Pour un rapport molaire 0.5/1, il se forme essentiellement des polymères qui empêchent toute étude au niveau des produits d'addition.

$$\frac{\dagger T}{\dagger C} = \frac{\% \text{ de produits issus de l'attaque T}}{\% \text{ de produits issus de l'attaque C}}$$

relatives de 3 et 4 ~ 90/10). Ceci confirme notre conclusion concernant l'origine de 4; (iii) favorise l'attaque T sur le propadiène. Ce résultat est en accord avec ceux observés par HEIBA dans le cas de HBr⁴ et PhSH.⁹ Mais l'attaque des radicaux α -tétrahydrofuryle devient régiosélective pour de très grandes concentrations de THF, alors que Br. et PhS. ne manifestent qu'une sélectivité nulle [(T/C) = 2 pour Br.] ou à peine prononcée [(T/C) = 3 pour PhS.].

Cette étude montre que le choix des conditions opératoires est important et peut conduire à des résultats très différents.

CONCLUSIONS

Les deux types d'atomes de carbone du propadiène sont le siège de l'attaque des radicaux α -tétrahydrofuryle. L'attaque terminale conduit essentiellement, après transfert, au monoadduit 1 et aux diadduits 3 et 4 alors que l'attaque centrale est responsable de la formation du déhydrodimère 5, après couplage.

Le site de l'addition initiale est particulièrement sensible aux variations du rapport THF/propadiène/PDTB.

Nos résultats ne peuvent être fonction que des produits identifiés. Pour un rapport molaire THF/propadiène/PDTB = 20/1/0,4, ceux-ci correspondent à un taux de conversion du propadiène de 46%. Compte-tenu de la proportion de propadiène non transformé (17%), la quantité de produits lourds non étudiés correspond à la transformation de 37% de propadiène. Nos conclusions ne peuvent être que fragmentaires; seule la connaissance complète de la nature des résidus nous autoriserait à conclure de manière indiscutable. Notre seule certitude est qu'il n'y a pas d'exclusivité de l'attaque radicalaire sur tel ou tel type de carbone; néanmoins, nous pouvons noter une préférence du radical α -tétrahydrofuryle pour les positions terminales du propadiène.

L'examen des différents travaux signalés dans la littérature concernant la création de liaisons C-C par addition radicalaire de divers substrats (CH₃I, CCl₃Br, CF₃I) au propadiène laisse supposer que les résultats annoncés ne semblent pas non plus refléter exactement la réalité. En effet, les différents auteurs indiquent une sélectivité de 100% des radicaux CX₃ pour les positions terminales du propadiène: ces résultats ne sont relatifs qu'à la fraction de monoaddition, les produits lourds

Tableau 3.†

| Fraction A | Fraction B | Fraction C | Résidu | % Propadiène ayant conduit aux fractions A, B et C | % Propadiène n'ayant pas réagi‡ |
|--|---|---|--------|---|---------------------------------------|
| Eb ₃₀ = 55–58°C Pds = 3 g Rdt = 27% | Eb _{0,5} = 80–90°C Pds = 2,8 g Rdt = 15% | Eb _{0,07} = 110–120°C Pds = 1 g Rdt = 4% | 3 g | 46% | 17% |

† Moyenne de 6 expériences semblables mettant en jeu, chacune, 4 g (0,1 mole) de propadiène.

‡ Des dosages RMN effectués sur le mélange mis en jeu et sur le mélange réactionnel dès l'ouverture de l'autoclave permettent d'apprécier ce pourcentage par comparaison avec un échantillon externe de benzène introduit en quantité connue.

n'étant pas considérés. Certains auteurs annoncent cependant la formation de produits lourds dans la réaction, les autres ne donnant aucune précision quant à l'absence ou à la présence de tels produits.

Dans ces conditions, une comparaison poussée entre l'ensemble des résultats serait incohérente.

PARTIE EXPERIMENTALE

Additions radicalaires

Additions au propadiène. 4 g de propadiène (0,1 mole) sont dissous dans 144 g de THF (2 moles) par barbotage. Un dosage RMN permet de contrôler les proportions. Cette solution, à laquelle sont ajoutés 5,8 g de PDTB (0,04 mole), est chauffée pendant 4 h à 160°. Après refroidissement complet du mélange, la quantité de propadiène qui n'a pas réagi, est déterminée par RMN. Une fois le THF en excès éliminé, les trois fractions (monoadduits, diadduits, déhydrodimère) sont séparées par distillation. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 3.

Additions à l'allyl-2 et à l'isopropényl-2 tétrahydrofurannes. Le mélange de 35 g de THF (0,5 mole), 2,8 g d'hydrocarbure (0,025 mole) et 1,5 g de PDTB (0,01 mole) est chauffé pendant 4 h à 160°.

Identification des produits formés

Tous les produits identifiés sont isolés par CPV préparative (colonne de Carbowax 20 M) (1, 3, 4, et 5) ou distillation (5) et caractérisés par spectroscopie IR, de masse, RMN du proton et éventuellement du carbone 13 (5). Leurs proportions sont déterminées à partir de la mesure de la surface des pics en CPV analytique (colonnes de 5% Carbowax 20 M et 10% SE 52), corrigée par les coefficients de réponse des différents constituants.

Hydrogénation des monoadduits

Le monoadduit (0,05 mole), isolé par distillation ou CPV préparative, est mis en solution dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle, puis hydrogéné en présence de nickel de Raney. La fraction saturée est soumise à une CPV (5% Carbowax 20 M) et un couplage CPV-SM.

Caractéristiques des produits de réaction

Allyl-2 tétrahydrofuranne 1. Ce produit n'est pas, à notre connaissance, mentionné dans la littérature. Nous l'avons isolé du mélange réactionnel, soit par CPV préparative (pureté ~100%), soit par distillation (pureté >95%). IR: 3050 cm⁻¹ (f), 1640 cm⁻¹ (M), 990 cm⁻¹ (M), 920 cm⁻¹ (F) caractéristiques de C=CH₂ et 1060 cm⁻¹ (F) caractéristique du groupe C–O–C. RMN: 2 massifs centrés à 4,8 et 5 ppm (1 H, 1 H: =CH₂), massif entre 5,3 et 6 ppm (1 H: CH=), massif centré à 3,7 ppm (3H: H en α de O).²⁷

Isopropényl-2 tétrahydrofuranne 2. A notre connaissance ce produit a été isolé par CPV à partir de mélange³⁰ mais ses caractéristiques n'ont pas été décrites. Nous l'avons synthétisé par deux voies différentes: (a) réaction de Wittig entre la méthyl-tétrahydrofurylcétone, 6, et le bromure de triphénylphosphonium. 6 est obtenu en deux étapes à partir de la méthyl-

furylcétone. L'hydrogénation de la méthylfurylcétone en solution dans l'éthanol, effectuée sur nickel de Raney à 160° (P_{H₂} = 100 atm.), conduit à l'(hydroxy-1 éthyl)-2 tétrahydrofuranne (Eb₁₄ = 67–8°,³¹ Rdt = 80%). L'oxydation de l'alcool par le mélange sulfochromique, à température ne dépassant pas 30°, donne 6 avec un très mauvais rendement (Eb₂₅ = 63–4°,³¹ Rdt ~20%). 6 est alors soumis à une réaction de Wittig³² avec le bromure de triphénylphosphonium en présence de butyllithium. On obtient 2 (Eb = 103–5° n_D²⁰ = 1,4430, Rdt ~15%). (b) Déshydratation de l'(hydroxy-1 méthyl-1 éthyl)-2 tétrahydrofuranne, 7: par réaction du bromure de méthylmagnésium sur la méthylfurylcétone, on obtient l'alcool tertiaire correspondant. (Eb₄₀ = 80° – Rdt ~80%). L'hydrogénation de ce dernier en présence de nickel de Raney (160° – P_{H₂} = 100 atm.) conduit à 7 (Eb₃₀ = 85–7° – Rdt ~80%). 7 peut être déshydraté par chauffage, soit à 200° sur KHSO₄ (Rdt ~25%), soit en présence de HMPT à 240° (Rdt ~20%). On obtient 2 (Eb = 103°). IR: 3100 cm⁻¹ (f), 1660 cm⁻¹ (M), 900 cm⁻¹ (F) caractéristiques de C=CH₂ et 1060 cm⁻¹ (F) caractéristique du groupe C–O–C. RMN: 2 multiplets centrés à 4,90 et 4,73 ppm (2H: =CH₂), 2 massifs centrés à 4,15 (1 H) et 3,80 ppm (2 H) (H en α de O), signal à 1,7 ppm (3H: CH₃–C).²⁷

Propyl-2 tétrahydrofuranne. La condensation du bromure d'allylmagnésium sur le butanal conduit à l'heptène-1 ol-4 (Eb₂₅ = 90° – Rdt ~75%) transformé par hydroboration suivie d'hydrolyse oxydante selon Ref. 33 en heptanediol-1,4 (Eb₁ = 95–100° – Rdt ~90%). Ce diol est aisément cyclisé en propyl-2 tétrahydrofuranne par chauffage sur APTS en solution dans du benzène anhydre, (Eb₇₀ = 88° – Rdt = 60%) (Litt.³⁴ Eb₇₃ = 135°).

Isopropyl-2 tétrahydrofuranne. La séquence précédente s'applique, à partir de l'isobutanol. On obtient successivement le méthyl-5 hexène-1 ol-4 (Eb₂₅ = 85° – Rdt ~70%), le méthyl-5 hexanediol-1,4 (Eb₂ = 90–95° – Rdt ~92%) et l'isopropyl-2 tétrahydrofuranne (Eb₁₀₀ = 90° – Rdt ~55%). Les spectres de ces deux produits saturés présentent peu de différences.

Ditétrahydrofuryl-1,3 et -1,2 propanes, 3 et 4. Les spectres IR de ces diadduits sont tout à fait voisins (ν_{C–O–C} très intense); les différences observées en RMN sont très faibles et ne concernent que la présence d'un groupe méthyle dans le cas de 4 (doublet à 0,9 ppm) et l'intégration.

Ditétrahydrofuryl-2,5 hexadiène-1,5 5. Les spectres IR, SM, RMN du proton et du carbone 13 de 5 ont déjà été décrits.²⁷

BIBLIOGRAPHIE

- D. Kovachic et L. C. Leitch, *Can. J. Chem.* **39**, 363 (1961).
- K. Griesbaum, A. A. Oswald et D. N. Hall, *J. Org. Chem.* **29**, 2404 (1964).
- P. I. Abell et R. S. Anderson, *Tetrahedron Letters* 3727 (1964).
- E. I. Heiba et W. O. Haag, *J. Org. Chem.* **31**, 3814 (1966).
- H. J. Van Der Ploeg, J. Knotnerus et A. F. Bickel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 775 (1962).
- K. Griesbaum, A. A. Oswald, E. R. Quiram et W. Naegle, *J. Org. Chem.* **28**, 1952 (1963).
- T. L. Jacobs et G. E. Illingworth, *Ibid.* **28**, 2692 (1963).
- A. A. Oswald, K. Griesbaum, D. N. Hall et W. Naegle, *Can. J. Chem.* **45**, 1173 (1967).

- ⁹E. I. Heiba, *J. Org. Chem.* **31**, 776 (1966).
- ¹⁰K. Griesbaum, A. A. Oswald, E. R. Quiram et P. E. Butler, *Ibid.* **30**, 261 (1965).
- ¹¹H. G. Kuivila, W. Rahman et R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2835 (1965).
- ¹²M. C. Caserio, *Selective Organic Transformations* Vol. I, p. 239. Wiley Interscience, New York (1970).
- ¹³H. G. Meunier et P. I. Abell, *J. Phys. Chem.* **71**, 1430 (1967).
- ¹⁴R. N. Haszeldine, K. Leedham et B. R. Steele, *J. Chem. Soc.* 2040 (1954).
- ¹⁵W. E. Truce et G. C. Wolf, *Chem. Commun.* 150 (1969).
- ¹⁶L. R. Byrd et M. C. Caserio, *J. Org. Chem.* **37**, 3881 (1972).
- ¹⁷W. E. Truce, D. L. Heuring et G. C. Wolf, *Ibid.* **39**, 238 (1974).
- ¹⁸G. N. Sausen et A. L. Logothetis, *Ibid.* **32**, 2261 (1967).
- ¹⁹C. L. Bumgardner et K. G. Mc Daniel, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1032 (1969).
- ²⁰M. C. Caserio et R. E. Pratt, *Tetrahedron Letters* 91 (1967).
- ²¹H. Goldwhite, *J. Chem. Soc.* 3901 (1965).
- ²²M. Tremblay, *Canad. J. Chem.* **43**, 219 (1965).
- ²³D. H. Coy, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands et A. E. Tipping, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 1066 (1973).
- ²⁴M. C. Lasne et A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim.* 249 (1974).
- ²⁵A. P. Stefani, L. Herk et M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4732 (1961).
- ²⁶E. Montaudon et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim.* 2635 (1974).
- ²⁷E. Montaudon, J. Thepenier et R. Lalande, *C. R. Acad. Sci.* **284**, 581 (1977).
- ²⁸S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **42**, 502 (1965).
- ²⁹G. B. Kistiakowsky, J. H. Ruhoff, H. A. Smith et W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 146 (1936), **57**, 876 (1935).
- ³⁰G. Descotes, J. C. Martin et G. Lablit, *Bull. Soc. Chim.* 4151 (1969).
- ³¹L. Gouin, *Ann. Chim.* 529 (1960).
- ³²G. Wittig et U. Schoellkopf, *Org. Synth.* **40**, 66 (1960).
- ³³G. Zweifel et H. C. Brown, *Organic Reactions*, Vol. 13, p. 32 Wiley, New York (1963).
- ³⁴R. Paul, *Bull. Soc. Chim.* **5**, 1053 (1938).