

EFFETS DE MICELLES CATIONIQUES SUR L'HYDROLYSE ALCALEINE D'ACETANILIDES A GROUPE ACYLE ACTIVE PAR DES SUBSTITUANTS ELECTRO-ATTRACTEURS†

V. GANI et P. VIOUT*

Groupe de Recherche No. 12, C.N.R.S., 2, rue Henry Dunant, 94320, Thiais, France

(Received in France 1 July 1977; Received in the UK for publication 27 September 1977)

Résumé—L'étude des effets micellaires du CTAB ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3, Br^-$) sur l'hydrolyse alcaline de $CF_3-CO-N(CH_3)C_6H_5$, $CHCl_2-CO-N(CH_3)C_6H_4X$, $CH_2Cl-CO-N(CH_3)C_6H_4X$, ($X = p-OCH_3, H, p-Cl$) révèle des variations de k_{obs} et de l'ordre de la réaction par rapport aux ions HO^- , dépendant de la structure de l'anilide. Ces résultats sont interprétés par une accélération des étapes catalysées par les ions HO^- , et par une diminution de la catalyse par l'eau des deux étapes compétitives de décomposition de l'intermédiaire tétraédrique; ces deux effets se compensent plus ou moins lorsque les ions HO^- et H_2O agissent simultanément. Les divergences observées entre les effets micellaires et les effets du DMSO pourraient s'expliquer par une très faible concentration locale des ions HO^- dans les micelles.

Abstract—Micellar effects of CTAB upon the alkaline hydrolysis of $CF_3-CO-N(CH_3)C_6H_5$, $CHCl_2-CO-N(CH_3)C_6H_4X$ and $CH_2Cl-CO-N(CH_3)C_6H_4X$, ($X = p-OCH_3, H, p-Cl$) are reported. Variations of k_{obs} , and of kinetic order of the reaction with respect to HO^- ion, are interpreted as an acceleration of HO^- -catalyzed steps, and a decrease of catalysis by water for decomposition of tetrahedral intermediates; these two effects oppose each other in HO^- and H_2O catalyzed steps. Differences between micellar and DMSO effects suggest a very small local concentration of HO^- ions in micelles.

Les micelles cationiques provoquent parfois des effets comparables à ceux du diméthylsulfoxyde (DMSO) sur la réactivité et les équilibres chimiques en milieu aqueux.¹ Elles inhibent certaines réactions où l'eau intervient comme réactif ou comme catalyseur, alors qu'elles accélèrent généralement les réactions catalysées par les ions HO^- ^{1b-3}

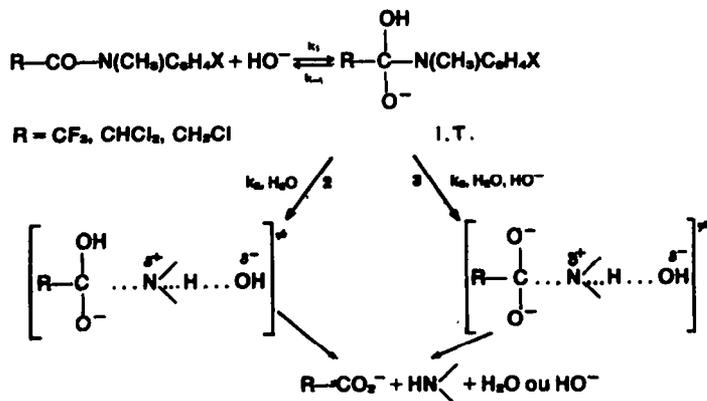
Les effets du DMSO ont été attribués à une diminution de l'activité de l'eau et à une augmentation du coefficient d'activité des ions HO^- .⁴ L'addition de DMSO provoque une diminution de la concentration en eau dans le milieu; en outre, les molécules de DMSO, en s'associant fortement aux molécules d'eau, diminuent leur coefficient d'activité et leur pouvoir solvatant par liaisons hydrogène, notamment vis-à-vis des ions HO^- .

Une interprétation des effets des micelles cationiques, basée sur leur analogie avec les effets du DMSO, a été formulée dans notre laboratoire.^{2,3} Dans le microenvironnement micellaire, les molécules d'eau étant moins nombreuses et plus associées entre elles que dans l'eau, les ions HO^- seraient au moins partiellement désolvatés et formeraient avec les micelles positivement chargées des associations du type paire d'ions lâches: les ions HO^- seraient alors plus réactifs que lorsqu'ils sont solvatés par l'eau.

Pour tenter de confirmer et de généraliser les analogies entre les effets des micelles cationiques et ceux du DMSO, nous avons comparé l'influence de ces deux milieux sur une réaction où interviennent compétitivement une étape catalysée par l'eau et une étape catalysée à la fois par l'eau et par les ions HO^- .

Des travaux antérieurs ont montré que tel est le cas de l'hydrolyse alcaline d'acétanilides dont le groupe acyle porte des substituants électro-attracteurs, dans certaines conditions d'alcalinité du milieu.⁵

*Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès-Sciences physiques de Melle V. Gani, soutenue le 25 Avril 1975 à la Faculté des Sciences de Paris VI; No. d'enregistrement au C.N.R.S.: A.O. 11068.



Lorsque la décomposition de l'intermédiaire tétraédrique, I.T., est l'étape lente de la réaction, et qu'elle a lieu suivant les deux voies compétitives 2 et 3, l'équation cinétique correspondant au schéma ci-dessus conduit à l'expression:⁶

$$k_{\text{obs}} = k_1[\text{HO}^-][\text{H}_2\text{O}] \left(\frac{k_2}{k_{-1}} + \frac{k_3}{k_{-1}}[\text{HO}^-] \right). \quad (1)$$

Dans le cas où $k_2 \gg k_3[\text{HO}^-]$ la décomposition de l'I.T. a lieu essentiellement voire uniquement par la voie 2:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{HO}^-][\text{H}_2\text{O}]. \quad (2)$$

L'ordre par rapport aux ions HO^- est alors égal à 1.

Lorsque $k_3[\text{HO}^-] \gg k_2$, la décomposition de l'I.T. a lieu uniquement par la voie 3 et

$$k_{\text{obs}} = k_1 k_3 [\text{HO}^-]^2 [\text{H}_2\text{O}]. \quad (3)$$

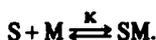
L'ordre par rapport aux ions HO^- est égal à 2.

Pour un même anilide, cet ordre peut donc varier avec la concentration en ions HO^- et, avec des anilides différents mais dans le même domaine de concentration en ions HO^- , il dépend des valeurs relatives de k_2 , k_3 et k_{-1} , c'est à dire de la structure de l'anilide.⁶

Nous avons examiné antérieurement les effets du DMSO sur les diverses étapes de l'hydrolyse alcaline des anilides $\text{CF}_3\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_5$, $\text{CHCl}_2\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ et $\text{CH}_2\text{Cl-CO-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{p-OCH}_3, \text{H}, \text{p-Cl}$)⁷ et l'étude présente traite des effets des micelles cationiques de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3, \text{Br}^-$) sur les mêmes réactions.

RÉSULTATS

Aux concentrations en CTAB où nous avons travaillé, 10^{-2} M , supérieures à la concentration micellaire critique, nous avons vérifié que la réaction a lieu à peu près exclusivement dans la phase micellaire, c'est à dire que le substrat S (ici l'anilide) est incorporé entièrement aux micelles M:



Nous avons déterminé K et $\alpha = [\text{SM}]/[\text{S}] + [\text{SM}]$ par la méthode cinétique habituelle,³ dans le cas des N-méthylchloroacétanilides; nous avons ainsi mis en évidence leur association à peu près totale avec les micelles ($\alpha \approx 1$, Tableau 1), nous avons admis qu'il en était de même pour les autres anilides considérés.

Comme pour notre étude portant sur les effets du DMSO,⁷ l'hydrolyse a été effectuée dans des conditions de pseudo-premier ordre, par dosage de l'aniline formée au moyen de la spectrophotométrie UV, à 25.3°. Le domaine de concentration en soude choisi en fonction de la vitesse de réaction de chaque anilide, est de 8×10^{-4} à 10^{-2} M pour le trifluoro-N-méthylacétanilide et de 10^{-2} à 1 M pour les anilides à groupe acyle chloré.

Les courbes des Figs. 1-7 représentent les variations de $\log k_{\text{obs}}$ en fonction de $\log [\text{NaOH}]$, la concentration en soude étant rapportée à l'ensemble de la solution micellaire, car il n'est pas possible de déterminer la proportion d'ions HO^- associés aux micelles; il faudra donc tenir compte de cette approximation lors de l'interprétation des résultats. Les pentes des courbes permettent d'apprécier l'ordre de la réaction par rapport aux ions HO^- et d'en déduire les variations relatives de k_1 , k_2/k_{-1} , k_3/k_{-1} , en fonction de la nature du milieu.

Tableau 1. Détermination de la constante d'équilibre K et de la fraction α de $\text{CHCl}_2\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ associé aux micelles pour une concentration en CTAB de 10^{-2} M

X	p-CH ₃ O	H	p-Cl
K en M ⁻¹	670 × 10 ³	84 × 10 ³	150 × 10 ³
α	0.99	0.93	0.96

(A) $\text{CF}_3\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_5$ (Fig. 1). L'ordre de la réaction par rapport aux ions HO^- , compris entre 1 et 2 dans l'eau (éqn 1), augmente légèrement en présence de CTAB et, par conséquent, l'étape 3 est favorisée par rapport à l'étape 2.

Les valeurs de k_{obs} sont plus élevées dans le milieu micellaire que dans l'eau, pour tout le domaine de concentration considéré.

(B) $\text{CHCl}_2\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$: X = p-Cl, Fig. 2; X = H, Fig. 3; X = p-OCH₃, Fig. 4; $\text{CH}_2\text{Cl-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{p-Cl}$, Fig. 5: En présence de CTAB, l'ordre de la réaction par rapport aux ions HO^- est égal à 1, pour tout le domaine de concentration en soude étudié: 10^{-2} à 10^{-1} M pour 2 et 10^{-2} à 1 M pour les autres anilides. La décomposition de l'I.T. a lieu uniquement par la voie 2 (éqn 2) et l'étape 3 n'intervient plus sur le chemin réac-

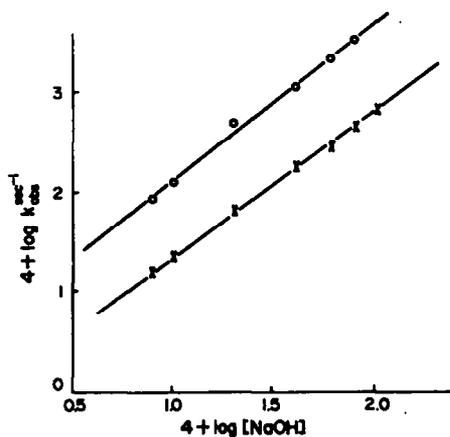


Fig. 1. $\text{CF}_3\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$. X, eau; O, CTAB.

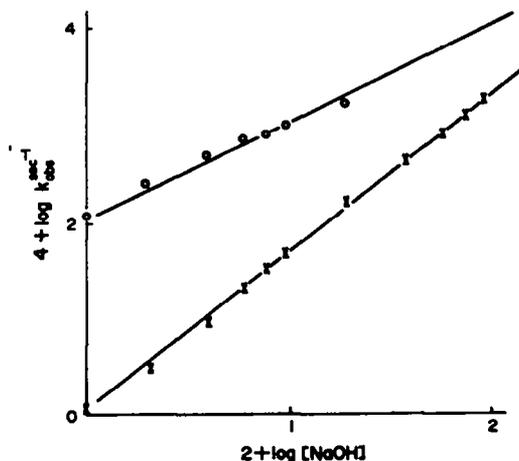
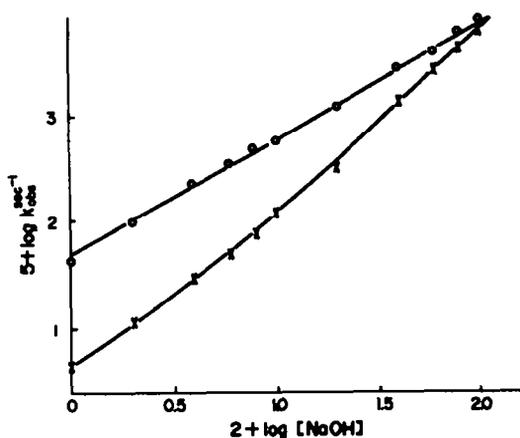
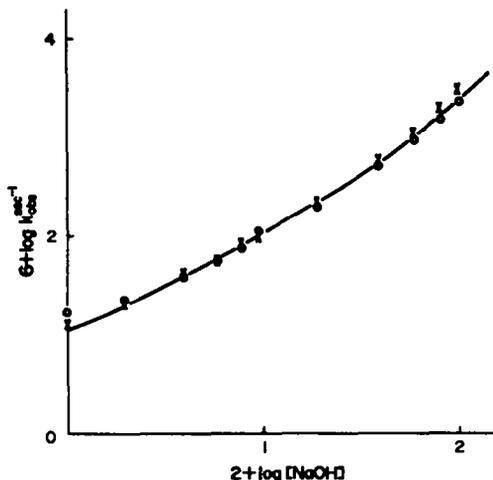
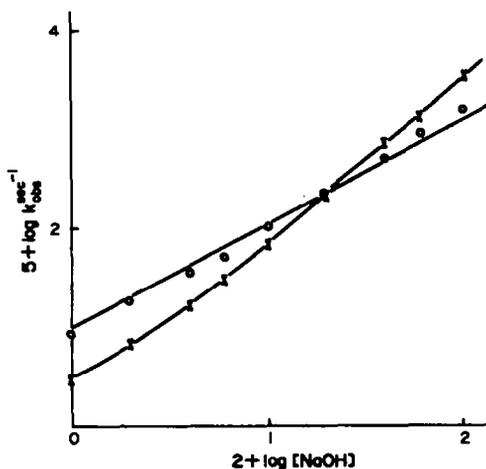
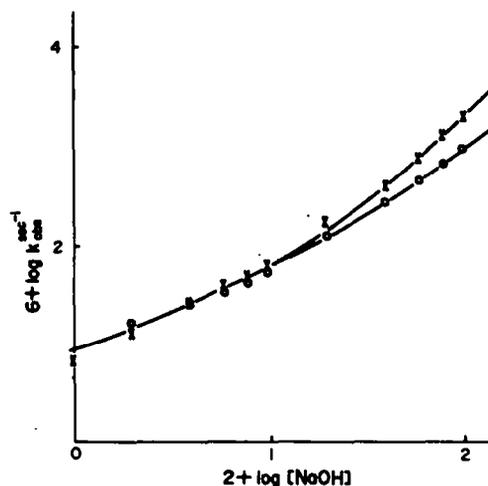
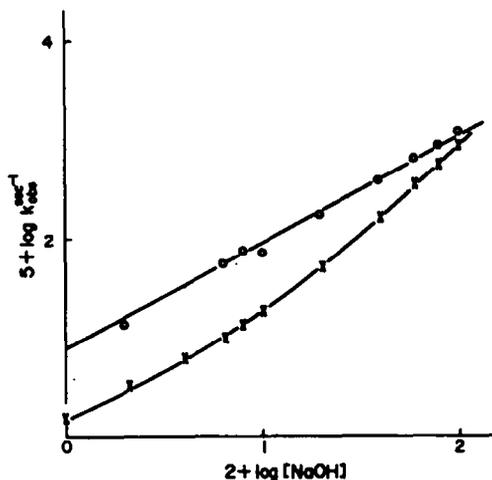


Fig. 2. $\text{CHCl}_2\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-Cl}$. X, eau; O, CTAB.

Fig. 3. $\text{CHCl}_2\text{-CO-N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{-p-OCH}_3$. X, eau; O, CTAB.Fig. 6. $\text{CH}_2\text{Cl-CO-N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_5$. X, eau; O, CTAB.Fig. 4. $\text{CHCl}_2\text{-CO-N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{-p-OCH}_3$. X, eau; O, CTAB.Fig. 7. $\text{CH}_2\text{Cl-CO-N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{-p-OCH}_3$. X, eau; O, CTAB.Fig. 5. $\text{CH}_2\text{Cl-CO-N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{-p-Cl}$. X, eau; O, CTAB.

tionnel, alors que, dans l'eau, elle se manifeste à partir de concentrations en soude plus faibles: $<10^{-2}$ M pour 2 et $\approx 0.5 \times 10^{-1}$ M pour 3, 4, 5.

La constante de vitesse observée est plus grande en présence de CTAB, jusqu'à des valeurs de $[\text{NaOH}]$ variant avec la nature de l'anilide: $\gg 1$ M pour 2, ≈ 1 M pour 3 et 4, $\approx 2 \times 10^{-1}$ M pour 5.

(C) $\text{CH}_2\text{Cl-CO-N(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{X}$: X = H, Fig. 6; X = p-OCH₃, Fig. 7: Pour X = H, on n'observe pas d'effet micellaire; l'ordre de la réaction par rapport aux ions HO⁻, égal à 1 jusqu'à une concentration en soude voisine de 2×10^{-1} M, augmente ensuite, l'étape 3 devenant compétitive, comme dans l'eau.

Pour X = p-OCH₃, l'effet micellaire est toujours nul jusqu'à la concentration 10^{-1} M en soude, puis k_{obs} devient plus faible en présence de micelles que dans l'eau, de même que l'ordre de la réaction par rapport aux ions HO⁻.

DISCUSSION DES RESULTATS

L'attaque des ions HO⁻ sur les anilides (k_1) est très comparable à leur attaque sur les esters, qui constitue l'étape lente de l'hydrolyse alcaline de la plupart de ces derniers. Or, il est bien connu que les micelles cationiques accélèrent généralement ces réactions d'hydrolyse des esters.³ De plus, nous avons observé que le CTAB catalyse l'hydrolyse alcaline du N-méthyl-p-nitroacétanilide $\text{CH}_3\text{-CO-N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{-p-NO}_2$; le groupe partant est particulièrement stable dans cet exemple et l'étape lente est alors l'attaque de HO⁻ sur l'anilide catalysée par les micelles cationiques, comme avec les esters.^{1b} On peut donc s'attendre également à

une accélération de l'étape de formation de l'I.T. en présence de CTAB, pour les autres anilides.

En revanche, le CTAB ralentit l'hydrolyse alcaline de $\text{CH}_3\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}$ ou p-OCH_3).

Nous avons attribué ce résultat à la décomposition lente de l'I.T. par la voie 2.^{1b} Dans ce cas, la catalyse par l'eau est nécessaire pour provoquer la séparation du groupe partant, et elle est inhibée par les micelles de CTAB.

Le CTAB doit donc ralentir l'étape 2 et cet effet doit être observé également sur l'étape 3, elle aussi catalysée par l'eau, si notre hypothèse d'une inhibition de l'assistance électrophile à la rupture de la liaison C-N est exacte. Cependant, l'arrachement du proton par HO^- qui a lieu au cours de l'étape 3 devrait être favorisé par l'augmentation de basicité apparente du milieu provoquée par les micelles cationiques.⁹ Cet effet devrait compenser au moins partiellement le ralentissement de 3.

Nous allons examiner si ces hypothèses permettent d'expliquer l'ensemble de nos résultats.

(A) $\text{CF}_3\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_5$, Fig. 1: Le calcul des constantes de vitesse k_1 , et des rapports $k_2[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$ et $k_3[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$, en solution micellaire est possible dans le seul cas de cet anilide où les étapes 2 et 3 interviennent simultanément dans la décomposition de l'I.T. (Fig. 1), l'ordre de la réaction par rapport aux ions HO^- étant compris entre 1 et 2. Nous avons donc déterminé ces constantes à partir des valeurs de k_{obs} , suivant la méthode itérative de Gauss-Newton, déjà utilisée au cours des mesures effectuées dans l'eau et les mélanges eau-DMSO.⁷⁺

Nous constatons, d'après le Tableau 2 que les micelles provoquent une augmentation de k_1 , une diminution de $k_2[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$ et de $k_3[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$, et une augmentation de k_3/k_2 .

Cependant, les valeurs de k_1 et $k_3[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$ ont été calculées en fonction des concentrations en ions HO^- rapportées à l'ensemble de la solution. Or, il y a tout lieu de penser qu'en réalité les ions HO^- ne sont pas répartis de telle manière que leur concentration soit la même dans le milieu micellaire et dans l'eau. Par conséquent, les valeurs des constantes k_1 et k_3 sont "apparentes". On peut cependant en déduire que $k_1[\text{HO}^-]$ et $k_3[\text{HO}^-]/k_2$ sont plus élevés en présence de micelles que dans l'eau, ce qui permet d'expliquer les augmentations respectives de k_{obs} et de l'ordre par rapport à HO^- .

(B) $\text{CHCl}_2\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$; $\text{X} = \text{p-Cl}$, Fig. 2; $\text{X} = \text{H}$, Fig. 3; $\text{X} = \text{p-OCH}_3$, Fig. 4; $\text{CH}_2\text{Cl-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{p-Cl}$ Fig. 5: Pour ces 4 anilides, dans le domaine

de concentration en soude où, dans l'eau, l'ordre de la réaction par rapport aux ions HO^- est égal à 1 (éqn 2), k_{obs} est plus grand en présence de CTAB que dans l'eau, vraisemblablement par suite d'un accroissement de $k_1[\text{HO}^-]$ plus important que la diminution de $k_2[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$.

Le fait que l'augmentation de k_{obs} par le CTAB soit d'autant plus marquée que le groupe partant est "meilleur", c'est à dire qu'il porte des substituants plus électro-attracteurs, est à rapprocher d'autres résultats de notre laboratoire. La catalyse micellaire des esters $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$, processus analogue à l'étape 1, augmente avec le caractère électro-attracteur de X .⁹ Par ailleurs, l'hydrolyse alcaline des acétanilides $\text{CH}_3\text{CO-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$, dont l'étape lente est 2, est plus ralentie pour $\text{X} = \text{p-OCH}_3$ que pour $\text{X} = \text{H}$.^{1b}

La catalyse micellaire de l'attaque des ions HO^- sur un ester ou un anilide semble donc d'autant plus importante que la charge est plus dispersée dans l'état de transition. Ces données avaient été interprétées par une désolvation des entités anioniques d'autant plus grande que la charge est plus localisée: l'état initial serait toujours plus déstabilisé que l'état de transition et cela d'autant plus que la charge est plus dispersée dans ce dernier.⁹ D'autre part, ces résultats pourraient être attribués à une stabilisation électrostatique de l'état de transition par les charges positives des micelles d'autant plus notable que la charge négative est plus délocalisée, conformément aux hypothèses de divers auteurs.⁹

L'ordre par rapport aux ions HO^- reste égal à 1 en solution micellaire, et tout se passe comme si la courbe des variations de $\log k_{\text{obs}}$ en fonction de $\log [\text{NaOH}]$ était déplacée le long de l'axe des abscisses, vers les faibles concentrations en soude. Ceci peut être expliqué par une concentration en ions HO^- associés aux micelles $[\text{HO}^-, \text{M}^+]$ inférieure à la concentration rapportée à l'ensemble de la solution $[\text{HO}^-, \text{M}^+] < [\text{NaOH}]$, la valeur de $k_3[\text{HO}^-]$ restant ainsi négligeable devant k_2 pour des concentrations "globales" en soude allant jusqu'à 1 M. Cette interprétation est en accord avec les résultats d'une étude physicochimique des interactions entre les micelles et les ions HO^- .¹⁰

La différence observée entre les effets micellaires sur l'ordre de la réaction pour ces chloracétanilides et le trifluoroacétanilide (Fig. 1) pourrait être attribuée aux concentrations en soude différentes: 10^{-4} à 10^{-2} M pour le trifluoroacétanilide et 10^{-2} à 1 M pour les autres. La proportion relative d'ions HO^- associés serait plus faible pour $10^{-2} \text{M} < [\text{NaOH}] < 1 \text{M}$ et $k_3[\text{HO}^-]$ diminuerait davantage en passant de l'eau au milieu micellaire.

La "saturation" des micelles cationiques par les ions HO^- permettrait également d'expliquer l'effet de la

⁺Ces calculs ont été effectués par C. Lapinte.

Tableau 2. Valeurs des constantes de vitesse k_1 et des rapports de constantes de vitesse $k_2[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$ et $k_3[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$ correspondant à l'hydrolyse alcaline du N-méthyl-trifluoroacétanilide à 25,3° dans l'eau, le mélange eau-DMSO et le milieu micellaire

Milieu réactionnel	$k_1, \text{sec}^{-1} \text{M}^{-1}$	$k_2[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}, \text{M}^{-1}$	$k_3[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}, \text{M}^{-1}$
eau	8.2 ± 0.8	0.10 ± 0.05	310 ± 50
eau-DMSO 50% en volumes	32 ± 6	0.03 ± 0.02	70 ± 10
CTAB 10^{-2} M	74 ± 10	0.04 ± 0.02	196 ± 30

soude sur la catalyse micellaire observé par d'autres auteurs:¹¹ ils avaient constaté une légère exaltation de la catalyse par la soude mais celle-ci atteint très rapidement un maximum pour $[\text{NaOH}] \approx 0.5 \text{ M}$.

(C) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$: $\text{X} = \text{H}$, Fig. 6; $\text{X} = \text{p-OCH}_3$, Fig. 7: Le terme $k_3[\text{HO}^-]/k_2$ reste sensiblement identique ($\text{X} = \text{H}$) ou diminue légèrement ($\text{X} = \text{p-OCH}_3$) quand on passe de l'eau à la solution micellaire; il faut admettre qu'ici, l'augmentation de k_3/k_2 est du même ordre de grandeur que la diminution de $[\text{HO}^-]$.

En outre l'augmentation de $k_1[\text{HO}^-]$ doit être voisine de la diminution de $k_2[\text{H}_2\text{O}]/k_{-1}$, pour que k_{obs} ne change pas jusqu'à $[\text{NaOH}] = 0, 1 \text{ M}$.

CONCLUSION

Ce travail permet de mettre en évidence les limites des analogies entre les effets d'un solvant aprotique polaire et ceux des micelles cationiques sur les réactions faisant intervenir l'eau et les ions HO^- .

On constate notamment que, lorsque la décomposition de l'intermédiaire tétraédrique par les deux voies compétitives 2 et 3 est l'étape lente de la réaction dans l'eau, l'addition de DMSO favorise toujours l'étape 3.⁷ Nous avons vu qu'il n'en est pas de même avec les micelles de CTAB. Il est donc difficile de prévoir l'effet de ce type de micelles sur une réaction complexe faisant intervenir plusieurs étapes, soit successives, soit concurrentes.

Cependant, nous pensons que l'effet global différent entre les effets de ces deux milieux est dû au fait que la proportion des ions HO^- associés aux micelles est très faible. L'étape de décomposition de l'I.T. catalysée par

HO^- n'intervient donc pas sur le chemin réactionnel ($k_3[\text{HO}^-] \ll k_2$) pour des concentrations "globales" en soude plus élevées en solution micellaire que dans l'eau.

Les résultats de cette étude sont compatibles avec les données antérieures qui avaient permis de conclure à une accélération des étapes catalysées par les ions HO^- , variant avec la structure de l'anilide, et un ralentissement des étapes catalysées par l'eau, ces deux effets s'opposant lorsque HO^- et H_2O agissent simultanément.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. H. Fendler, E. J. Fendler et M. V. Merritt, *J. Org. Chem.* **36**, 2172 (1971); ²V. Gani et C. Lapinte, *Tetrahedron Letters* **2275** (1973); ³M. J. Minch, M. Giaccio et R. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3766 (1975).
- ⁴C. Lapinte et P. Viout, *Tetrahedron Letters* **1113**, 4221 (1972).
- ⁵J. H. Fendler et E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York (1975).
- ⁶A. J. Parker, *Chem. Rev.* **69**, 1 (1969); R. H. Boyd, *Solute-Solvent Interactions*, p. 203. M. Dekker, New York (1969).
- ⁷C. Lapinte et P. Viout, *Tetrahedron Letters* **2401**, 3439 (1974).
- ⁸L. D. Kershner et R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2014 (1971); et réf. citées; D. Drake, R. L. Schowen et H. Jayaraman, *Ibid.*, **95**, 454 (1973); et réf. citées; R. E. Pratt et J. M. Lawlor, *J. Chem. Soc. B*, 230 (1969); R. M. Pollack et T. C. Duzaha, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4463 (1973).
- ⁹V. Gani et P. Viout, *Tetrahedron* **32**, 2883 (1976).
- ¹⁰G. Meyer, P. Viout et B. Tchoubar, *Tetrahedron Letters* **2487** (1974).
- ¹¹C. Lapinte, Thèse, Paris XI, Orsay (1975).
- ¹²J. W. Larsen et L. J. Magid, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5774 (1974).
- ¹³C. A. Bunton, M. J. Minch, J. Hidalgo et L. Sepulveda, *Ibid.* **95**, 3262 (1973).