

## ETUDE DE L'INFLUENCE DU DILUANT HYDROCARBONE DANS LA REACTION DES ORGANOMAGNESIENS PRIMAIRES SUR LES CETONES ENCOMBRES

P. CANONNE\*, G. FOSCOLOS, H. CARON et G. LEMAY

Département de chimie, Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4

(Received in France 12 February 1982)

**Résumé**—Des Alkylmagnésiens primaires ont été préparés dans des diluants hydrocarbonés tels que le benzène et le toluène en présence d'un équivalent diéthyléther ou de tétrahydrofurane et sont utilisés dans les réactions sur la diisopropylcétone et sur la cyclohexylisopropylcétone. Les résultats de ces réactions éthérées montrent que la réaction d'addition est fortement favorisée au détriment de la réaction de réduction. Ils montrent aussi qu'il n'y a pas de différences importantes dans la distribution des produits réactionnels lorsqu'on remplace l'éther par le tétrahydrofurane et le benzène par le toluène.

**Abstract**—Primary alkylmagnesium bromides are prepared in hydrocarbon solutions such as benzene or toluene using 1 equivalent of diethyl ether or tetrahydrofuran. Their reactions with diisopropylketone and cyclohexylisopropylketone increase drastically the addition products in comparison with the reactions in diethyl ether or in tetrahydrofuran. No important differences were found in the distribution of reaction products between diethylether or tetrahydrofuran and between benzene and toluene when they are used as complexant and diluent respectively.

Plusieurs facteurs influencent la répartition des produits de trois réactions compétitives (addition, réduction, énolesation) des organomagnésiens sur les cétones. Ces facteurs sont en général: la nature du groupement R du réactif de Grignard et celui de la cétone, l'halogénure de l'organomagnésien, la concentration de la solution, la température, et enfin la nature du solvant étheré dans lequel la réaction se déroule.

Des nombreux travaux ont été effectués sur l'influence de facteurs mentionnés ci-dessus<sup>1-9</sup> mais la littérature montre qu'aucune étude systématique ne paraît avoir été consacrée à l'influence du diluant hydrocarboné. Cependant la préparation des organomagnésiens dans des solvants hydrocarbonés a été diverses fois réalisée par différents modes de préparation,<sup>10-29</sup> aussi bien dans un solvant hydrocarboné aliphtalique qu'aromatique, sans agent complexant ou en présence d'un agent complexant tels que l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane, la triéthylamine etc. Il a été observé, lors de la préparation des organomagnésiens dans un solvant hydrocarboné en absence d'une base organique comme agent complexant, que l'halogénure de magnésium ( $MgX_2$ ) précipite; la composition de la solution organomagnésienne résultante est alors mieux représentée par l'organomagnésien symétrique qui serait principalement sous forme de polymères<sup>30-30</sup>  $(R_2Mg)_n$  que par  $RMgX$ .

Par ailleurs, il a été aussi démontré que les organomagnésiens préparés en présence d'un équivalent ou plus d'une base organique S, comme agent complexant, sont associés. Le degré d'association est fonction du nombre de molécules de S.<sup>26-29</sup> La composition de la solution organomagnésienne selon qu'elle contient des structures mixtes ou symétriques peut être représentée notamment par les équations générales 1 et 2.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à

la réactivité des organomagnésiens préparés dans des solvants hydrocarbonés en présence d'un équivalent d'éther diéthylique.<sup>34-35</sup>

Dans la présente étude menée sur les cétones encombrées peu énolesables, nous avons utilisé les bromures d'éthylmagnésium, de n-propylmagnésium, d'une part dans les diluants basiques et complexants tels que le diéthyléther et le tétrahydrofurane, d'autre part dans des diluants hydrocarbonés tels que le benzène et le toluène en présence d'un équivalent du même agent complexant, en l'occurrence l'éther diéthylique et le tétrahydrofurane.

Nous avons choisi comme substrat la diisopropylcétone, car d'après notre étude préliminaire, la réaction d'énolesation est négligeable.<sup>34</sup>

Les résultats obtenus respectivement par l'action du bromure d'éthyl-, de n-propyl-, et de n-butylmagnésium sur la diisopropylcétone sont reportés dans les Tableaux 1-3.

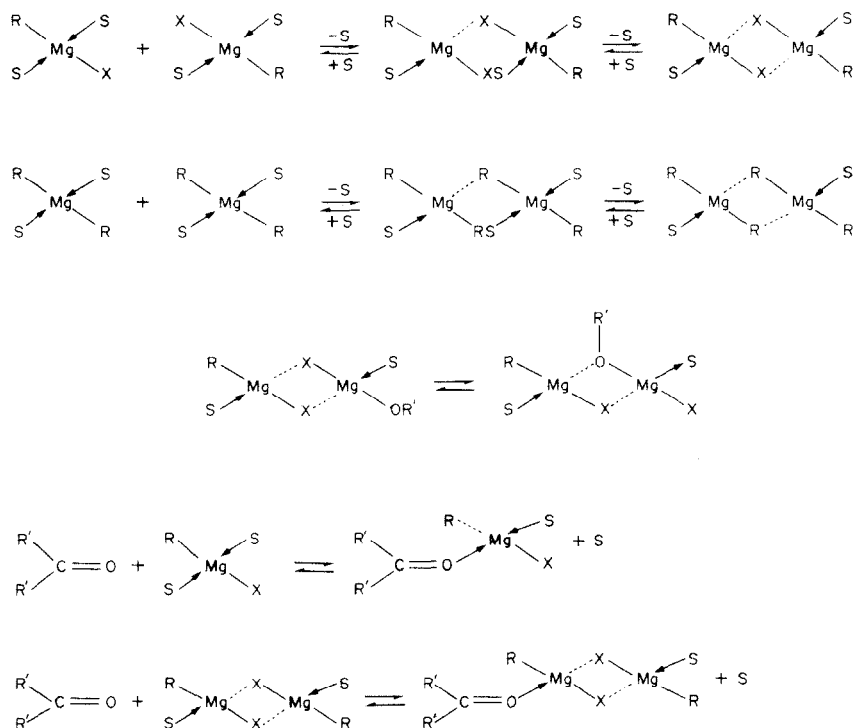
L'examen des résultats rassemblés dans les trois tableaux montrent:

(1) Que la réaction d'énolesation est, en effet, négligeable quelque soit le rapport G/C, quelque soit l'organomagnésien primaire et, aussi, quelque soit la nature du diluant et celle du complexant utilisés dans tous les essais.

(2) Que, dans tous les essais, un excès de réactif de Grignard favorise la réaction d'addition au détriment de la réaction de réduction.

(3) Qu'enfin le remplacement du diluant basique—éther ou tétrahydrofurane—par un diluant hydrocarboné favorise fortement la réaction d'addition.

Il résulte de ces expériences qu'en choisissant les conditions opératoires optimales on fait augmenter le produit de la réaction d'addition de 40 à 90%, de 27 à



65% et de 48 à 80% pour les trois organomagnésiens utilisés.

Nous pensons que l'augmentation des rendements en produits d'addition lorsqu'on utilise un excès de réactif de Grignard ( $G/C=2$ ), peut être attribuée à la coordination de  $\text{RMgX}$  avec les alcoolates formés étant donné le mode opératoire que l'on utilise (addition goutte à goutte de la cétone au réactif de Grignard).<sup>36</sup>

Nous avons entrepris l'étude du rapport addition/réduction de la réaction du bromure de *n*-propylmagnésium sur la diméthyl-2,4 pentanone-3, (en ajoutant goutte à goutte une solution molaire de la cétone à une

solution molaire de réactif de Grignard) et en faisant des prélèvements.

Les mesures des dosages se trouvent rapportées sur les courbes du Schéma 1.

On observe une diminution progressive du rendement en produit d'addition en fonction du nombre de moles de cétone ajouté et, parallèlement une augmentation en produit de réduction. Ces résultats permettent de penser que les alcoolates intermédiaires formés durant les deux réactions compétitives jouent un rôle déterminant quant à la réactivité des organomagnésiens.

Il a été déjà signalé que la présence des alcoolates,

Tableau 1. Réaction du bromure d'ethylmagnésium sur la diméthyl-2,4 pentanone-3  $\text{EtMgBr} + i\text{-Pr}_2\text{C=O} \rightarrow 1 + 2 + 3$

G/C*	Diluant	Complexant	Addition	Reduction	Enolisation
			1	2	3
1	THF	THF	40	52	8
1	Benzène	THF	80	16	4
1	$\text{Et}_2\text{O}$	$\text{Et}_2\text{O}$	70	25	5
1	Benzène	$\text{Et}_2\text{O}$	89	6	5
2	THF	THF	55	43	2
2	Benzène	THF	90	8	2
2	$\text{Et}_2\text{O}$	$\text{Et}_2\text{O}$	77	21	2
2	Benzène	$\text{Et}_2\text{O}$	90	8	2

\* Moles de réactif de Grignard/Moles de cétone.

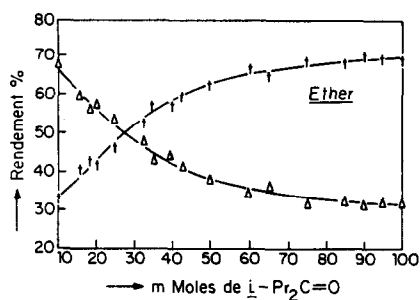


Schéma 1. Action du bromure de *n*-propylmagnésium sur la diisopropylcétone  $\Delta$ , réaction d'addition; +, réaction de réduction.

dans les cas des cétones susceptibles de donner des réactions secondaires, défavorisent la réaction d'addition.<sup>1,5,7,36,37</sup>

Il est connu que les alcoolates ont tendance à former des complexes avec le réactif de Grignard.<sup>38,39</sup> Parmi les structures de ces complexes nous en retenons une, représentée par les deux formes possibles en équilibre (éqn 3). On peut supposer que cet organomagnésien complexé avec l'alcoolate doit avoir des propriétés réductrices plus accusées que l'organomagnésien solvaté de départ, (complexé par un équivalent d'éther diéthylique ou de tétrahydrofurane).

Dans le but d'étudier l'influence des alcoolates, nous avons répété les expériences permettant l'étude de l'évolution de la réaction du bromure de *n*-propyl-

Tableau 2. Réaction du bromure de *n*-propylmagnésium sur la diméthyl-2,4 pentanone-3  $n\text{-PrMgBr} + i\text{-Pr}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow 1 + 2 + 3$

G/C	Diluant	Complexant	Addition 1	Reduction 2	Enolisation 3
1	THF	THF	27	65	8
1	Benzène	THF	48	51	1
1	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	33	66	1
1	Benzène	Et <sub>2</sub> O	54	45	1
2	THF	THF	35	63	2
2	Benzène	THF	65	34	1
2	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	37	62	1
2	Benzène	Et <sub>2</sub> O	64	35	1
2	Héxane	Et <sub>2</sub> O	60	39	1

Tableau 3. Réaction du bromure *n*-butylmagnésium sur la diméthyl-2,4 pentanone-3  $n\text{-BuMgBr} + i\text{-Pr}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow 1 + 2 + 3$

G/C	Diluant	Complexant	Addition 1	Reduction 2	Enolisation 3
1	THF	THF	48	47	5
1	Benzène	THF	72	27	1
1	Toluène	THF	69	28	3
1	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	48	50	2
1	Benzène	Et <sub>2</sub> O	72	27	1
1	Toluène	Et <sub>2</sub> O	67	32	1
2	THF	THF	61	36	3
2	Benzène	THF	79	20	1
2	Toluène	THF	78	21	1
2	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	59	39	2
2	Benzène	Et <sub>2</sub> O	78	21	1
2	Toluène	Et <sub>2</sub> O	75	23	2

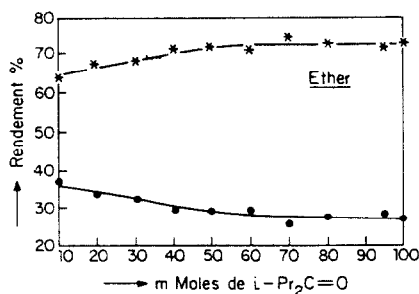


Schéma 2. Action du bromure de *n*-propylmagnésium sur la diisopropylcétone en présence 50 mmol d'alcoolate. ●, réaction d'addition; \*, réaction de réduction.

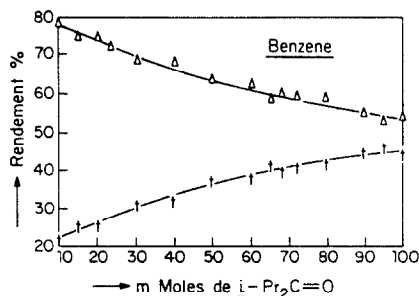


Schéma 3. Action du bromure de *n*-propylmagnésium sur la diisopropylcétone. Δ, réaction d'addition; +, réaction de réduction.

magnésium sur la diisopropylcétone: nous avons ajouté, auparavant, dans la solution d'organomagnésien l'alcoolate secondaire correspondant au produit de la réduction. Nous avons alors prélevé les échantillons comme précédemment. Les mesures de ces différents rendements en produits d'addition et de réduction sont rassemblés sur les courbes représentées au Schéma 2. On observe, une rapide diminution du rendement du produit d'addition accompagnée d'une rapide augmentation du rendement du produit de réduction. Cela démontre que la présence d'alcoolates favorise la réaction de réduction dans le cas des cétones encombrées peu énolisables.

Il nous a paru aussi intéressant de comparer l'effet des diluants, ainsi nous avons répété les mêmes expériences dans le benzène afin de suivre comme dans le cas de l'éther l'évolution de la réaction du bromure de *n*-propylmagnésium sur la diisopropylcétone de façon similaire. Les résultats des dosages se trouvent aussi représentés par des courbes et sont rapportés au Schéma 3.

On constate que l'influence du bromure de *n*-propylmagnésium complexé par l'alcoolate est moins importante dans ce diluant hydrocarboné.

Le produit de la réaction d'addition diminue avec la quantité de la diisopropylcétone ajoutée; cependant, cette diminution est moins accusée que dans le cas où le diluant utilisé est l'éther.

Pour vérifier à nouveau les différences observées, à savoir que le produit de la réaction d'addition est plus important que le produit de la réaction de réduction dans le cas des solvants hydrocarbonés nous avons voulu explorer la réaction analogue en utilisant une autre

cétone encombrée peu énolisable, la cyclohexylisopropylcétone.

Afin de pouvoir faire des comparaisons valables, nous avons, ici encore choisi le bromure de *n*-propylmagnésium pour effectuer cette réaction sur la cyclohexylisopropylcétone car cet organomagnésien donne des rendements plus faibles en produit d'addition que ses homologues (voir Tableaux 1-3). Les résultats obtenus sont tout à fait similaires à ceux trouvés dans le cas de la diisopropylcétone et sont rassemblés dans le tableau 4. Ces expériences montrent que l'utilisation du diluant hydrocarboné à la place du diluant étheré dans le cas des réactions des organomagnésiens primaires sur les cétones encombrées peu énolisables favorise la réaction d'addition au détriment de la réaction de réduction.

Enfin on doit aussi considérer l'étape de la coordination du groupement carbonyle au  $RMgX$  qui est en partie responsable de ce phénomène. Nous considérons que la coordination de l'oxygène du carbonyle au magnésium de l'organomagnésien, en remplacement du complexant étheré S, se se fait plus facilement dans un diluant hydrocarboné que dans un diluant basique tel que l'éther diéthylique ou le tétrahydrofurane. (éqns 4 et 5).

De même que dans le cas du diluant diétheré, l'influence de l'alcoolate sur l'organomagnésien préparé dans un diluant hydrocarboné a été étudiée.

Ici encore on utilise le bromure de *n*-propylmagnésien préparé dans le benzène en présence d'un équivalent d'éther diéthylique et on y additionne l'alcoolate secondaire avant d'y introduire la diisopropylcétone.

On laisse réagir quelque temps puis on prélève les échantillons qui sont dosés comme précédemment par

Tableau 4. Réaction du bromure de *n*-propylmagnésium sur la cyclohexylisopropylcétone

G/C	Diluant	Complexant	Addition	Réduction	Enolisation
2	Benzène	$Et_2O$	67	32	1
2	$Et_2O$	$Et_2O$	39	60	1

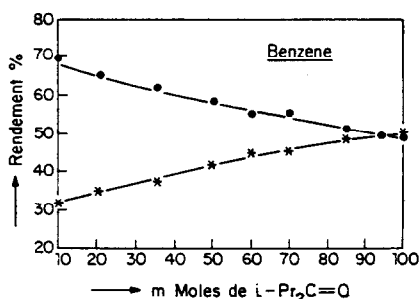


Schéma 4. Action du bromure de *n*-propylmagnésium en présence d'alcoolate. ●, réaction d'addition; \*, réaction de réduction.

chromatographie en phase gazeuse après hydrolyse. Les résultats obtenus sont reportés dans le Schéma 4.

De l'ensemble de ces résultats il apparaît que l'organomagnésien préparé dans le benzène en présence d'un équivalent d'éther diéthylique favorise à un degré moindre que l'éther la réaction de réduction même en présence de l'alcoolate secondaire. Nous nous proposons de continuer l'étude des préparations et des réactions d'autres organomagnésiens sur d'autres substrats afin d'étendre, de généraliser cet effet du solvant dans d'autres réactions de Grignard qui ne donnent que des faibles rendements dans les solvants éthers.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été pris sur un spectrophotomètre Beckman, modèle IR-12. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été déterminés sur un spectromètre Bruker WP-80. Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur gel de silice. Les analyses chromatographiques ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase vapeur Hewlett-Packard 1620A. (colonne 10% SE-30 sur chromosorb G et 10% Dexie 300 sur chromosorb B).

#### Préparation des organomagnésiens dans un diluant hydrocarboné en présence d'un complexant étheré

Les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'azote pour éviter la présence de l'oxygène et de l'humidité. Les préparations de réactifs de Grignard dans un diluant hydrocarboné sont réalisées par voie directe et par voie indirecte.

(a) *Méthode indirecte de préparation.* Dans 100 ml de la solution molaire d'organomagnésien préalablement préparé dans 100 ml de tétrahydrofurane ou d'éther diéthylique par la voie classique, on y ajoute 100 ml d'hydrocarbure (benzène ou toluène) puis on évapore les diluants sous vide jusqu'à l'obtention d'un solide sec. On y ajoute de nouveau 100 ml d'hydrocarbure et on répète de nouveau à l'évaporation du diluant toujours sous vide et en absence de l'air et de l'humidité. Enfin le résidu obtenu (l'organomagnésien complexé par un équivalent d'éther) est dilué dans 100 ml d'hydrocarbure. Selon le complexant ou le diluant ou encore le bromure d'alkyle utilisé, cet organomagnésien est soluble ou peu soluble. Normalement son aspect doit être le même que celui préparé par voie directe. La méthode directe est cependant beaucoup plus facile du point de vue opératoire et aussi plus économique en temps et en diluants. Pour les organomagnésiens étudiés dans le présent mémoire la voie directe est recommandée.

(b) *Méthode directe de préparation.* Les réactif de Grignard (1M) est préparé dans le solvant hydrocarboné choisi dans lequel on a introduit une quantité équimolaire de bromure d'alkyle et de complexant en suivant le mode opératoire classique de la préparation d'un organomagnésien.

On couvre les tournures de magnésium avec le mélange (hydrocarbure/éther) et on ajoute le bromure dissout dans ce

même mélange goutte à goutte. La réaction démarre rapidement et on constate parfois une forte augmentation de température. La réaction se poursuit jusqu'à disparition presque complète du Mg. Cette méthode est beaucoup plus pratique et elle a été utilisée avec les trois bromures d'alkyle que nous avons étudié.

Les bromures d'éthyl-, de *n*-propyl et de *n*-butylmagnésium sont solubles aussi bien dans le benzène que dans le toluène lorsque le complexant est l'éther diéthylique. Le bromure d'éthylmagnésium est aussi soluble dans le benzène et dans le toluène en présence lorsque le complexant est le tétrahydrofurane.

#### Addition de cétones encombrées

(1)  $C/G = 1$ . Dans une solution de 100 ml d'organomagnésien 0.1 molaire préparée soit dans un solvant étheré soit dans un système de diluant-complexant on ajoute goutte à goutte et sous atmosphère d'azote la quantité 0.1 molaire de cétone encombrée diluée dans le même solvant étheré ou hydrocarboné en maintenant la température réactionnelle à 20°. Après agitation d'une heure on prélève des échantillons de 10 ml à l'aide d'une seringue, on hydrolyse à 0° avec 10 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et on complète jusqu'à 25 ml d'éther. L'analyse des produits réactionnels se fait par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne SE-30 ou Dexil-300 en utilisant comme standard interne l'oxalate d'éthyle ou l'anisole. On a aussi comparé avec les produits purs les réactions, addition et réduction, en les utilisant comme standard.

(2)  $C/G = 2$ . Dans une solution 0.2 molaire de 200 ml d'organomagnésien préparé soit dans un solvant étheré soit dans un système de diluant-complexant on ajoute goutte à goutte et sous atmosphère d'azote la quantité de 0.1 molaire de cétone diluée dans le même solvant étheré ou hydrocarboné. La suite des opérations est la même que ci-dessus.

#### Etude de l'évolution de la réaction du bromure de *n*-propylmagnésium sur la diméthyl-2,4 pentanone-3

Dans une solution molaire de 500 ml d'organomagnésien préparé dans l'éther diéthylique ou dans le benzène en présence d'un équivalent d'éther diéthylique ou dans le benzène en présence d'un équivalent d'éther diéthylique on ajoute à l'aide d'une ampoule à addition une quantité exacte de 0.10 molaire de cétone dans l'éther ou dans le benzène. Après on laisse réagir à 20° et on prélève les échantillons puis on ajoute de nouveau la même quantité, et ainsi on répète plusieurs fois la même opération. Après hydrolyse on dose les échantillons prélevés par chromatographie en phase gazeuse comme précédemment.

#### Etude de l'évolution de la réaction du bromure de *n*-propylmagnésium sur la diméthyl-2,4 pentanone-3 en présence d'un équivalent de diméthyl-2,4 pentanolate de MgBr

Dans une solution de bromure de *n*-propylmagnésium (2.25 M) dans l'éther diéthylique ou dans le benzène en présence d'un équivalent d'éther, on ajoute goutte à goutte 100 ml d'une solution molaire de diméthyl-2,4 pentanol-3 dans le diluant correspondant puis on laisse agiter durant 30 min. A cet organomagnésien complexé par l'alcoolate on ajoute goutte à goutte une quantité connue de la solution molaire de diméthyl-2,4 pentanone-3 et après chaque addition, on prélève une quantité du mélange réactionnel au moyen d'une seringue et on traite comme précédemment en opérant à l'hydrolyse et au dosage par chromatographie en phase vapeur.

*Remerciements*—Les auteurs remercient le Conseil national de recherches du Canada pour l'aide financière sous forme de subventions.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Miller, G. Gregorion et H. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3966 (1961).
2. F. Whitmore et S. George, *Ibid.* **64**, 1239 (1942).
3. S. Swain et H. Boyles, *Ibid.* **73**, 870 (1951).
4. D. Cowan et H. Musher, *J. Org. Chem.* **27**, 1 (1962).
5. M. Chastrette et R. Amouroux, *Compt. Rend. Acad. Sc.* **270C**, 92 (1970).

- <sup>6</sup>M. Chastrette et R. Amouroux, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 470 (1970).
- <sup>7</sup>M. Chastrette et R. Amouroux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4348 (1970).
- <sup>8</sup>R. Hamelin, *Ibid.* 915 (1961).
- <sup>9</sup>A. Kirmann et J. Rabesiaka, *Ibid.* 2370 (1967).
- <sup>10</sup>W. Schlenk, *Ber. Chem. Ges.* **B64**, 739 (1981).
- <sup>11</sup>K. Hess et H. Rheinboldt, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **B54**, 2043 (1921).
- <sup>12</sup>H. Gilmo et R. McCracken, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **46**, 463 (1927).
- <sup>13</sup>R. Barre et J. Repentigny, *Can. J. Chem.* **27B**, 716 (1949).
- <sup>14</sup>V. I. Kuznetsov, *Zh. Obshch. Khim.* **12**, 631 (1942).
- <sup>15</sup>H. Gilmo et R. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3330 (1930).
- <sup>16</sup>K. Andrianov et O. Griganova, *Zh. Obshch. Khim.* **8**, 552 (1938).
- <sup>17</sup>M. S. Kharash et O. Reinmuth, *Grignard Reactions on Non metallic Substances*, pp. 50-56. Englewood Cliffs, New Jersey (1954).
- <sup>18</sup>P. Schorigin, W. Issaguljan, A. Gussewa, V. Ossipowa et C. Poljanowa, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **B64**, 2584 (1931).
- <sup>19</sup>R. H. F. Manske et A. E. Ledingham, *Can. J. Res.* **27**, 158 (1949).
- <sup>20</sup>L. I. Zakharkin et O. Yu. Okhlobystin, *Izv. Acad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nau.* 1135 (1959).
- <sup>21</sup>L. I. Zakharkin et O. Yu. Okhlobystin, *Ibid.* 2254 (1961).
- <sup>22</sup>L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin et B. N. Strumin, *Tetrahedron Lett.* 631 (1962).
- <sup>23</sup>L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin et B. N. Strumin, *Dokp. Akad. Nauk. SSSR* **144**, 1299 (1962).
- <sup>24</sup>T. Leigh, *Chem. Ind. (London)* 426 (1965).
- <sup>25</sup>E. C. Ashby et R. Reed, *J. Org. Chem.* **31**, 971 (1966).
- <sup>26</sup>G. E. Coates et J. A. Heslop, *J. Chem. Soc. A* 26 (1966).
- <sup>27</sup>G. E. Coates et J. A. Heslop, *Ibid.* 514 (1968).
- <sup>28</sup>P. Vink, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.* **40**, 225 (1972).
- <sup>29</sup>C. W. Kamicuski et J. F. Eastham, *J. Org. Chem.* **34**, 116 (1969).
- <sup>30</sup>G. Westera, G. Schat, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.* **144**, 223 (1978).
- <sup>31</sup>W. Novis Smith Jr., *Ibid.* **64**, 25 (1974).
- <sup>32</sup>W. H. Glaze et C. R. McDaniel, *Ibid.* **51**, 23 (1973).
- <sup>33</sup>D. Bryce-Smith, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1419 (1963).
- <sup>34</sup>W. H. Glaze et C. M. Selman, *J. Organometal. Chem.* **5**, 477 (1966).
- <sup>35</sup>P. Canonne, G. B. Foscolos et G. Lemay, *Tetrahedron Letters* 4383 (1979).
- <sup>36</sup>P. Canonne, G. B. Foscolos et G. Lemay, *Ibid.* 155 (1980).
- <sup>37</sup>M. J. Anteunis et R. D'Hollander, *Ibid.* 4275 (1962).
- <sup>38</sup>M. O. House et D. D. Traficome, *J. Org. Chem.* **28**, 355 (1963).
- <sup>39</sup>G. E. Parris et E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1206 (1971).
- <sup>40</sup>E. C. Ashby, J. Laemmle et H. M. Newmann, *Ibid.* **94**, 5421 (1972).