

SYNTHESE ET CYCLISATION OXYDANTE DE TRIENE-2,3,5 OLS-1 EN HYDROXYALKYL-5
 CYCLOPENTENE-2 ONES-1.

ALAIN DOUTHEAU, JACQUES SARTORETTI et JACQUES GORE

Laboratoire de Chimie Organique 1, ERA 611 du CNRS, Université Claude
 Bernard Lyon 1, Bâtiment 308, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918,
 69622 Villeurbanne Cédex, France.

(Received in France 21 June 1983)

Résumé - Cinq triène-2,3,5 ols-1 1 ont été synthétisés en faisant appel à trois méthodes. Leur réaction avec le peroxyde de t-butyle en présence de quantités catalytiques d'acétylacétonate de vanadyle conduit très majoritairement aux cyclopenténones 2. La séquence constitue une nouvelle voie d'accès à la méthylénomyicine B 3.

Summary - Five 2,3,5 trien-1 ols, have been prepared by three different ways. Their reaction with t-butyl peroxide in the presence of catalytic amounts of vanadyl acetylacetonate yields mainly the cyclopentenones 2. This sequence provides a new route to methylenomyicine B 3.

ivers travaux récents de BERTRAND et coll. et e notre groupe ont porté sur la cyclisation ydante de composés alléniques. C'est ainsi u'il a été montré que les triène-1,2,4(vinyl- llènes) pouvaient être convertis en cyclopen- ènones, soit par les péracides ou le réactif e Payne (1), soit par acétoxy-métallation (2), ette transformation ayant constitué l'étape lé de la synthèse de quelques produits natu- els (3). Par ailleurs, l'oxydation par l'eau xygénée des alcools α et β alléniques constitue ne voie d'accès à des oxa-3 cyclanones (4). 'ensemble des résultats précédents a été nterprété par la formation initiale d'un inyloxiranne subissant l'attaque nucléophile nterne, soit de la double liaison dans le cas es vinylallènes, soit de l'oxygène dans le cas es alcools (5) (schéma 1).

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'époxydation des alcools vinylalléniques 1 dans le but :

- d'étudier la compétition éventuelle entre la double liaison et la fonction alcool lors de l'ouverture du vinyloxiranne intermédiaire,
- de tenter d'accéder à des cyclopenténones de type 2 précurseurs éventuels d' α -alkylidène cyclopenténones, telle la méthylénomyicine B 3.

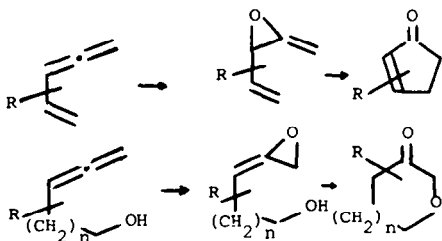
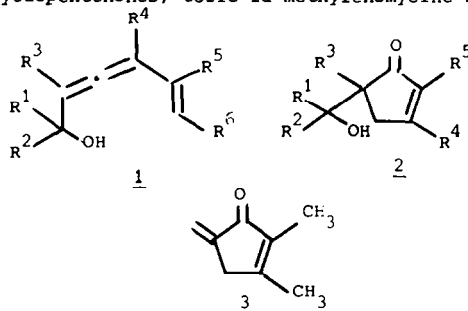


Schéma 1 n=0 ou 1

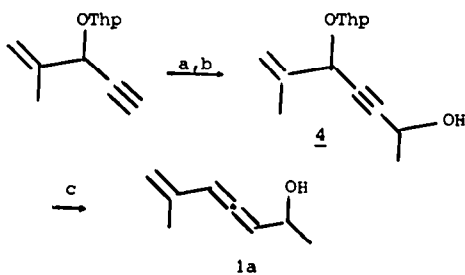
Cette étude a été menée sur cinq alcools 1 représentant divers cas de substitution du squelette de base.

I. Préparation des triène-2,3,5 ols-1 1.

Nous avons fait appel à trois méthodes :

- L'alcool 1a a été obtenu par réduction par l'hydru de lithium et d'aluminium du composé 4 selon la méthode de préparation des alcools

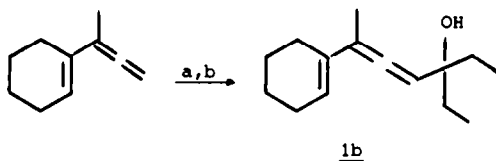
α -alléniques proposée par LANDOR et coll. (6) (schéma 2).



a) $n\text{BuLi}$, THF b) CH_3CHO c) $\text{LiAlH}_4/\text{éther}$

Schéma 2

- L'alcool 1b résulte de la condensation sur la pentanone-3 d'un vinylallényllithium obtenu selon (7) par réaction du butyllithium sur un vinylallène (schéma 3)*.



a) $n\text{BuLi}/\text{THF}$

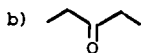
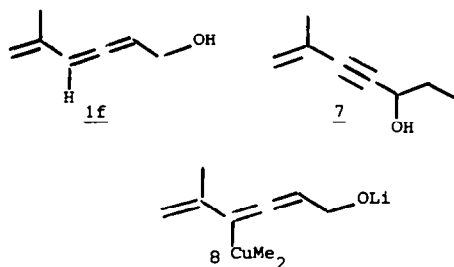


Schéma 3

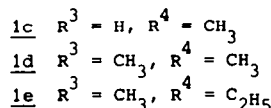
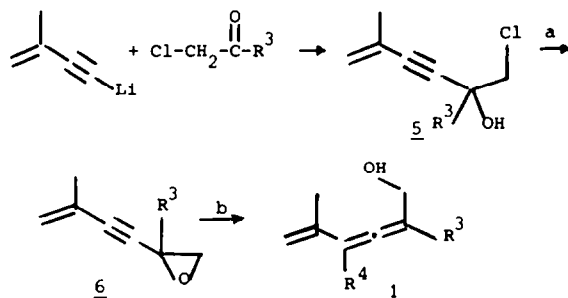
- Les alcools 1c, 1d et 1e ont été préparés selon la séquence représentée dans le schéma 4. Cette séquence s'inspire de travaux concernant la préparation d'alcools α -alléniques par traitement d'un époxyde acétylénique par un organo-cuprate (8) ou un organo-cuivreux (9). Dans notre cas le traitement de l'époxyde 6 ($\text{R}^3 = \text{H}$) par le diméthylcuprate de lithium a conduit à un mélange de trois alcools : l'alcool allénique 1c, son homologue non méthylé 1f et l'alcool acétylénique 7 :



La formation de 1f, dans nos conditions, ne peut s'expliquer que par une stabilité accrue de

l'organométallique 8 qui ne conduirait pas complètement à l'alcool 1c, après transfert du méthyle, lors du réchauffement du milieu réactionnel à température ambiante comme décrit dans les travaux précédents (10) (11). Les proportions relatives de 1c et de 1f ne varient d'ailleurs pratiquement pas avec la durée de la réaction à température ambiante.

L'action de deux équivalents d'un organo-cuivreux préparé selon (11) (en utilisant quatre équivalents molaires de bromure cuivreux par rapport au réactif de Grignard) sur les époxydes 6 nous a, par contre, conduit aux seuls alcools 1 avec des rendements de 50 à 70% (schéma 4). Ce résultat confirme celui que nous avons récemment rapporté lors de la préparation d'aminoalcools alléniques en utilisant le même mode de formation de l'enchaînement allénique (12).



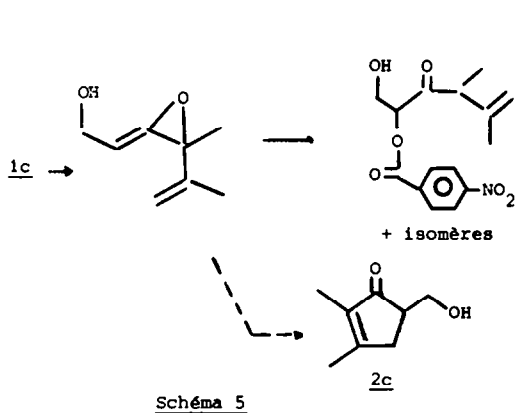
a) $t\text{BuOK}, \text{C}_5\text{F}_{12}$ b) $\text{R}^4\text{MgBr-CuBr}, \text{THF}$.

Schéma 4

2. Cyclisation oxydante des triène-2,3,5 ols-1 1.

- L'alcool 1c a initialement été traité par 1 éq. d'acide p-nitroperbenzoïque dans le chlorure de méthylène (1). Le produit brut résultant est un mélange de plusieurs composés parmi lesquels on peut déceler la présence de faibles quantités de cyclopenténone 2c ($\text{IR } \nu\text{C=O } 1690 \text{ cm}^{-1}, \nu\text{C=C } 1645 \text{ cm}^{-1}$). La purification de ce produit n'a toutefois pas été entreprise compte tenu de la présence très majoritaire de cétobenzoates ($\text{IR } \nu\text{C=O } 1730 \text{ cm}^{-1}, \nu\text{NO}_2 : 1530 \text{ cm}^{-1}$) résultant de l'ouverture du vinyloxirane par l'acide libéré lors de l'étape d'époxydation (13) (schéma 5).

* Nous remercions le Dr R. BAUDOY pour la fourniture d'un échantillon de cet alcool.



Cet échec nous a conduit à expérimenter la méthode d'époxydation sélective des alcools allyliques proposée par SHARPLESS et coll.

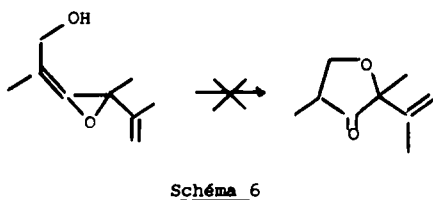
1). Outre la sélectivité escomptée en faveur de l'enchaînement allénique lors de l'étape d'époxydation, l'absence d'un groupement électrophile externe (si l'on excepte l'alcool tertio-butyle) semblait très favorable à la formation de cyclopenténones et (ou) d'oxa-cyclopentanones (schéma 1).

Le traitement de l'alcool 1c par un léger excès de peroxyde de tertio-butyle en présence de 3% d'acétylacétone dans le benzène à 50° conduit à la cyclopenténone 2c avec un rendement de 50% après purification par flash-chromatographie sur silice. Cette réaction est souillée dans le brut réactionnel par d'autres produits présents en très faible quantité.

On peut noter toutefois que l'absence dans le spectre IR du brut de toute bande vers 1715 cm^{-1} exclut la présence d'oxa-cyclopentanone (4).

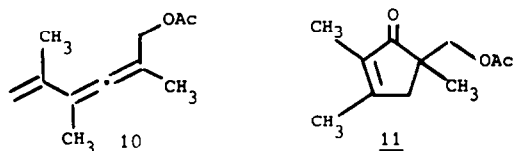
Ce comportement s'est avéré général et les autres alcools 1 traités dans des conditions similaires ont tous conduit très majoritairement aux cyclopenténones 2 correspondantes (voir tableau) sans qu'il soit possible, à nouveau, de mettre en évidence la formation d'oxa-cyclopentanone.

On peut donc en déduire que, dans nos conditions, l'ouverture du vinyloxirane intermédiaire est uniquement effectuée par la double liaison et que le processus concurrent représenté sur le schéma 6 est favorisé.



On remarque que la réactivité des alcools 1 est assez nettement influencée par la substitution de l'enchaînement allénique et, en second lieu, par la classe de l'alcool. C'est ainsi que l'alcool tertiaire 1b, trisubstitué au niveau de l'allène, se montre le plus réactif. Le plus inerte est, à l'inverse, l'alcool primaire 1a disubstitué, qui ne réagit pas à température ambiante. Les autres alcools constituent des cas intermédiaires : 1c, primaire et trisubstitué, ne réagit que très lentement à température ambiante alors que ses homologues tétrasubstitués 1d et 1e sont transformés en cyclopenténones en 4h à 20°.

La présence de la fonction alcool est, comme on pouvait le prévoir, sinon nécessaire du moins, très favorable à la réaction d'oxydation. C'est ainsi que l'acétate 10 traité dans les mêmes conditions que l'alcool 1d dont il est issu ne réagit pratiquement pas. Il n'est pas encore totalement transformé après 4 heures à 80°, même en présence de 1,8 équivalent molaire de peroxyde. Le brut réactionnel obtenu dans ces conditions est constitué de la cyclopenténone 11 (Rdt ~20%) à côté de l'acétate de départ et de plusieurs autres produits en faible quantité.

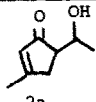
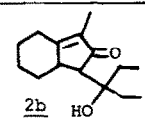
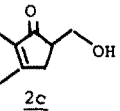
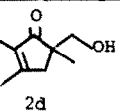
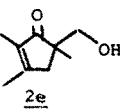


En conclusion, le présent travail ouvre une nouvelle voie d'accès aux hydroxyalkyl-5 cyclopentène-2-ones-1. La préparation relativement aisée des alcools 1 intermédiaires nous semble autoriser l'insertion de cette transformation dans une séquence synthétique visant, par exemple, à l'obtention d'un produit naturel. C'est ainsi que la préparation de l'alcool 1c et sa cyclisation en cyclopenténone 2c constitue une nouvelle voie d'accès à la méthylénomycine B 3. En effet, la synthèse de cet antibiotique a été récemment décrite par plusieurs groupes (15) dont deux

(15a,15c) utilisent en dernière étape la déshydratation de 2c par le dicyclohexylcarbodiimide en présence de chlorure cuivreux (16). Notre synthèse de 2c en quatre étapes à partir de produits commerciaux nous paraît compétitive de celles précédemment utilisées.

ol-3, dans 50 ml de THF anhydre, refroidie à -60°C , on additionne, goutte à goutte, sous courant d'azote 7 ml (1,1 éq) d'une solution 1,6 M de nBuLi dans l'hexane. On laisse ensuite la température remonter à -20°C en 30 mn puis on refroidit à nouveau à -60°C et coule une

Tableau

Alcool de départ	Conditions			Produit	Rdt*
	Nb équiv. de tBuO_2H	Temps	Température		
<u>1a</u>	1,3	1,5 h	80°		55%
<u>1b</u>	1,3	1 h	20°		45%
<u>1c</u>	1,5	1 h puis 3 h	20° 50°		50%
<u>1d</u>	1,1	4 h	20°		45%
<u>1e</u>	1,5	4 h	20°		63%

* Rendements calculés à partir de quantités de produits récupérés après flash-chromatographie.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Solvants anhydres :

THF : distillé sur Na+benzophénone ; éther : distillé sur LiAlH_4 ; CH_2Cl_2 : distillé sur CaH_2 ; pentane et éther de pétrole : distillé sur P_2O_5 .

Agent desséchant : MgSO_4

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 257 ou 297 en film sur pastille NaCl (bandes d'absorption exprimées en cm^{-1}).

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil Brüker CW 80 (référence interne TMS). Abréviations utilisées dans la description des spectres : s singulet, d doublet, t triplet, q quartet, m multiplet.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectrographe VARIAN MAT-CH5 (énergie d'ionisation : 70 eV).

Alcool 1a

A une solution de 1,80 g (1×10^{-2} mole) d'éther tétrahydropyrannylé de méthyl-2 butène-1 yne-4

solution de 2,2 g ($1,1 \times 10^{-2}$ mole) d'acétaldéhyde dans 10 ml de THF anhydre. Après retour à 20°C on hydrolyse par une solution saturée de NH_4Cl . Après séchage et évaporation du solvant, l'alcool 4 brut ainsi préparé est repris dans 20 ml d'éther anhydre et cette solution est additionnée goutte à goutte, à une dispersion de 0,4 g de LiAlH_4 dans 40 ml d'éther anhydre. Après la fin de l'addition, on porte au reflux pendant 3 h puis refroidit par un bain de glace et hydrolyse par la quantité minimale d'eau. L'alcool 1a sera finalement séparé de l'alcool 4 restant par flash-chromatographie (60 g de silice Merck n°9385 ; éluant : éther 50%, éther de pétrole 50%).

IR : 3440, 3070, 1940, 1610.

RMN (CCl_4) ppm : 1,2 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H) ; 1,7 (s, 3H) ; 4,1 (s, 1H) ; 4,2 (m, 1H) ; 4,8 (m, 2H) ; 5,5 (dxd, $J=7\text{Hz}$, $J=5\text{Hz}$, 1H) ; 5,9 (d, 1H).

alcools 6.

On prépare une solution de 6,6 g (1×10^{-1} mole) de 2-hydroxy-1-butène-1-ène dans 50 ml d'éther hydrocarboné refroidie à -60°C , on additionne, goutte à goutte, sous courant d'azote, 50 ml (8 éq) d'une solution 1,6 M de n-BuLi dans l'hexane. On laisse ensuite la température monter à -20° en 30 mn puis on refroidit de nouveau à -60°C et on coule une solution de 18 mole de chloroacétaldéhyde ($\text{R}=\text{H}$) (17) de chloroacétone ($\text{R}=\text{CH}_3$) dans 20 ml d'éther hydrocarboné. Après retour à 20°C , le milieu est hydrolysé par une solution saturée de NH_4Cl . Après séchage et évaporation du solvant, le produit brut est repris dans 200 ml de pentane et traité à 0°C par 10g de t-BuOK sous vigoureuse agitation pendant 3 h. Après filtration, lavage à l'eau et séchage, le produit est chassé et le produit brut purifié par flash-chromatographie sur une colonne de 100 g de silice (éluant : 90% pentane, 10% éther).

$\text{R}=\text{H}$ Rdt = 70%

IR : 3080, 3050, 2220, 1610.

δ (CDCl_3) 1,8 (s, 3H) ; 2,85 (m, 2H) ;

1 (dx, J=3Hz ; 1H) ; 5,3 (m, 2H).

$\text{R}=\text{CH}_3$ Rdt = 90%

IR : 3080, 3040, 2220, 1610.

δ (CCl_4) 1,4 (s, 3H) ; 1,7 (s, 3H) ;

5 (d, J=6Hz ; 1H) ; 2,7 (d, 1H) ; 5,2 (m, 2H).

alcools 1c, 1d et 1e.

On prépare, sous azote, 1×10^{-2} mole de réactif de Grignard à partir de CH_3Cl ($\text{R}^4=\text{CH}_3$) de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ($\text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_5$) dans 50 ml de THF hydrocarboné. Cette solution est refroidie à 0° et on lui additionne 6g (4 éq) de CuBr sous vigoureuse agitation. On laisse ensuite monter la température jusqu'à l'apparition d'une coloration brun-rouge (vers -30° - -20°). Le milieu est ensuite rapidement refroidi à nouveau à -60°C et on lui additionne une solution de $0,5 \times 10^{-2}$ mole d'époxyde 6 dans 10 ml de THF. Après retour à 20°C , on poursuit l'agitation pendant 2h puis dilue par 100 ml d'éther hydrocarboné. La phase organique est lavée à l'ammoniaque jusqu'à limpidité puis séchée. Après évaporation du solvant, les alcools 1 ont été purifiés par flash-chromatographie sur 50 fois leurs poids de

silice (éluant : 60% éther de pétrole, 40% éther).

1c : Rdt 60%

IR : 3320, 3080, 1940, 1615, 880.

RMN (CDCl_3) : 1,7 (m, 6H) ; 2,4 (s, 1H) ;

4,1 (d, J=6Hz ; 2H) ; 4,9 (s, 2H) ; 5,5 (m, 1H).

1d : Rdt 70%

IR : 3400, 3080, 1940, 1615, 875.

RMN (CCl_4) : 1,8 (m, 9H) ; 4 (s, 2H) ; 4,5

(s, 1H) ; 4,8 (s, 2H).

1e : Rdt 50%

IR : 3350, 3100, 1945, 1620, 875.

RMN (CCl_4) : 1 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,7 (s, 6H) ;

2,2 (q, 2H) ; 3,3 (s, 1H) ; 3,9 (s, 2H) ; 4,7

(m, 2H).

Acétate 10

On a une solution de 0,221 g ($1,6 \times 10^{-3}$ mole) d'alcool 1d dans 3 ml de CH_2Cl_2 anhydre, on additionne 0,3 ml d'anhydride acétique (distillé sur CaCO_3) puis 0,26 ml de pyridine (bidistillé sur KOH). On porte le mélange au reflux pendant 5 h puis on dilue par 50 ml d'éther et lave la phase organique par 10 ml d'HCl 2N puis par une solution saturée de NaHCO_3 et enfin à l'eau. Après séchage et évaporation du solvant, le produit brut est purifié par chromatographie sur une colonne de 10g de silice (éluant : 80% éther de pétrole 20% éther). On obtient ainsi 0,212 g (Rdt = 75%) d'acétate 10 pur.

IR : 3080, 1950, 1740, 1615, 1220.

RMN (CDCl_3) : 1,8 (m, 9H) ; 2 (s, 3H) ; 4,5

(s, 2H) ; 4,8 (s, 2H).

Oxydation cyclisante

On a une solution de 1×10^{-3} mole d'alcool 1 dans 10 ml de benzène anhydre, on additionne, sous courant d'azote, 0,008 g (3×10^{-5} mole) d'acétylacétonate de vanadyle, puis une solution 2,1 molaire de peroxyde de tertio-butyle dans le benzène (préparée selon (14a)). (Pour le nombre d'équivalents molaires et la température de réaction, voir le tableau en partie théorique). La disparition du produit de départ est suivie par CCM. (éluant : 100% éther). Quand celui-ci a totalement disparu, le solvant est chassé à l'évaporateur rotatif et le produit brut est purifié par flash-chromatographie sur 100 fois son poids de silice (solvant : 100% éther).

2a

IR : 3500, 3060, 1680, 1615.

RMN (CDCl_3) : 1,25* (d, J=7Hz, 3H) ; 1,30* (d, J=7Hz,

3) ; 2,20 (s, 3H) ; 2,30-2,80 (m, 3H) ;
3,40 (s, 1H) ; 3,85^{*} (qxd, J=7Hz, J=2Hz, 1H) ;
4,40^{*} (qxd, J=7Hz, J=2Hz, 1H) ; 6 (s, 1H).

* deux diastéréoisomères.

Masse : 140 M⁺ (11), 125 (11), 122 (10),
96 (100), 95 (37), 79 (13), 67 (10).

2b

IR : 3440, 1675, 1640.

RMN (CDCl₃) : 0,8 (t, J=7Hz, 3H) ; 1 (t,
J=7Hz, 3H) ; 1,35 (q, 2H) ; 1,40 (q, 2H) ;
1,7 (s, 3H) ; 1,2-2,5 (m, 9H) ; 2,9 (dxxm ;
J=12Hz, J=2Hz, 1H) ; 4 (s, 1H).

Masse : 207 (100), 151 (51), 150 (65), 115 (70),
87 (65), 59 (25), 57 (60), 55 (35).

2c

IR^{*} : 3410, 1685, 1635.

RMN^{*} (CDCl₃) : 1,7 (s, 3H) ; 2,1 (s, 3H) ;
2,3-2,5 (m, 3H) ; 3,2 (s, 1H) ; 3,8 (m, 2H).

* Spectres en accord avec (15a).

Masse : 140 M⁺ (85), 128 (43), 107 (37), 95 (38),
79 (65), 45 (60), 43 (100).

2d

IR : 3420, 1680, 1650, 1635.

RMN (CDCl₃) : 1,1 (s, 3H) ; 1,7 (s, 3H) ; 2,1
(s, 3H) ; 2,2 (d, J=18Hz, 1H) ; 2,65 (d, J=18Hz,
1H) ; 2,9 (s, 1H) ; 3,45 (d, J=11Hz, 1H) ; 3,65
(d, J=11Hz, 1H).

Masse : 154 M⁺ (100), 139 (20), 136 (50), 124
(50), 123 (58), 121 (45), 109 (58), 93 (50),
67 (20), 55 (20).

2e

IR : 3440, 1680, 1635.

RMN (CDCl₃) : 1 (t, J=4Hz, 3H) ; 1,1 (s, 3H) ;
2,1 (s, 3H) ; 2,2 (q, 2H) ; 2,15 (d, J=16Hz,
1H) ; 2,6 (d, J=16Hz, 1H) ; 2,8 (s, 1H) ;
3,4 (d, J=11Hz, 1H) ; 3,7 (d, J=11Hz, 1H).

Masse : 168 M⁺ (93), 137 (66), 135 (100), 123 (56),
107 (50), 67 (35).

11

IR : 1735, 1680, 1650, 1235.

RMN : 1 (s, 3H) ; 1,65 (s, 3H) ; 1,9 (s, 3H) ;
2,0 (s, 3H) ; 0,1 (d, J=18Hz, 1H) ; 2,5 (d, 1H) ;
3,9 (s, 2H).

REFERENCES

- 1) J.GRIMALDI et M.BERTRAND, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3269 et *Bull.Soc.chim.Fr.*, 1971, 957.
- 2) a) F.DELBECQ et J.GORE, *Tetrahedron Letters*, 1976, 3459.
b) R.BAUDOUY, F.DELBECQ et J.GORE, *Tetrahedron*, 1980, 36, 189.
- 3) a) M.L.ROUMESTANT, M.MALACRIA, J.GORE, J.GRIMALDI et M.BERTRAND, *Synthesis*, 1976, 755.
b) M.MALACRIA et M.L.ROUMESTANT, *Tetrahedron*, 1977, 33, 2813.
c) M.BERTRAND, J.P.DULCERE, G.GIL et M.L.ROUMESTANT, *Tetrahedron Letters*, 1979, 1845.
- 4) M.BERTRAND, J.P.DULCERE, G.GIL, J.GRIMALDI et P.SYLVESTRE PANTHET, *Tetrahedron Letters*, 1976, 1507.
- 5) M.BERTRAND, J.P.DULCERE et G.GIL, *Tetrahedron Letters*, 1977, 4403.
- 6) J.S.COWIE, P.D.LANDOR et S.R.LANDOR, *Chem.Comm.*, 1969, 541.
- 7) R.BAUDOUY, F.DELBECQ et J.GORE, *J.Organomet.Chem.*, 1979, 177, 39.
- 8) P.R.ORTIZ de MONTELLANO, *Chem.Comm.*, 1973, 709.
- 9) a) P.VERMEER, J.MEIJER, C. DE GRAAF et H.SCHREURS, *Rec.Trav.Chim.Pays Bas*, 1974, 93, 46.
b) C.CAHIEZ, A.ALEXAKIS et J.F.NORMANT, *Synthesis*, 1978, 528.
- 10) J.L.LUCHE, E.BARREIRO, J.M.DOLLAT et P.CRABBE, *Tetrahedron Letters*, 1975, 4615.
- 11) P.VERMEER, J.MEIJER et L.BRANDSMA, *Rec.Trav.Chim. Pays-Bas*, 1975, 94, 112.
- 12) A.DOUTHEAU, A.SABA, G.QUASH et J.GORE, *Tetrahedron Letters*, 1982, 23, 2461.
- 13) J.GRIMALDI, M.MALACRIA et M.BERTRAND, *Bull. Soc.chim.*, 1975, 1731.
- 14) a) K.B.SHARPLESS et T.R.VERHOEVEN, *Aldrichimica Acta*, 1979, 63 et références citées.
b) K.B.SHARPLESS et R.C.MICHAELSON, *J.Amer. Chem.Soc.*, 1973, 95, 6136.
c) S.TANAKA, H.YAMAMOTO, H.NOZAKI, K.B.SHARPLESS, R.C.MICHAELSON et J.D.CUTTING, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1974, 96, 5254.

- a) J.JERNOW, W.TAUTZ, P.ROSEN et T.H.WILLIAMS,
J.Org.Chem., 1979, 23, 4212.
- b) Y.TAKAHASHI, H.KOSUGI et H.UDA, Chem.Comm.
1982, 496.
- c) M.MIKOLAJCZYK, S.GRZEJSZCZAK et P.LYZWA,
Tetrahedron Letters, 1982, 21, 2237.
- C.ALEXANDRE et F.ROUESSAC, Bull.Soc.chim.Fr.,
1971, p 1837.
- M.FIESER et L.F.FIESER,
Reagents for Organic Synthesis.
Vol. 6, p 267.