

**SYNTHESE STEREOSPECIFIQUE DE CIS-PYRETHROIDES PAR VOIE
CYCLOPROPENIQUE UTILISANT UN SYNTHON CARBANIONIQUE.
I. OBTENTION DE GEM-DIMETHYLPYRAZOLENINES.**

Michel FRANCK-NEUMANN, Michel MIESCH, Hubert KEMPF

Unité de Recherche Associée au CNRS n°466, Institut de Chimie
U.L.P., 1, rue Blaise Pascal - 67008 Strasbourg (France).

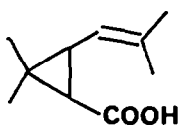
(Received in Belgium 17 July 1986)

Résumé - La déprotonation de la triméthyl-3,3,5 carbométhoxy-4 pyrazolénine **5** conduit à un carbanion qui réagit avec divers électrophiles pour donner des diméthyl-3,3 carbométhoxy-4 pyrazolénines diversement substituées en position 5. Cet intermédiaire réactionnel est un équivalent du synthon α -cyclopropylcarbanionique **3** puisque ces pyrazolénines conduisent par photolyse à des cyclopropènes hydrogénables en dérivés gem-diméthylcyclopropaniques cis-disubstitués, précurseurs direct de divers pyrèthroïdes (article suivant).

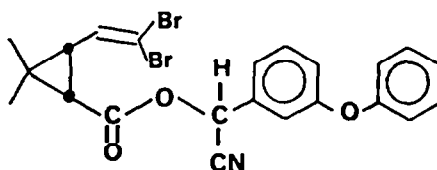
Abstract - The synthesis of a series of 4-carbomethoxy 3H-pyrazoles bearing different substituents in position 5 is described. These are obtained by deprotonation of 3,3,5-trimethyl 4-carbomethoxy 3H-pyrazole **5** followed by reaction with different electrophiles. The intermediate carbanion can be considered as a synthetic equivalent of the α -cyclopropylcarbanion **3**, since the photolysis of the obtained 3H-pyrazoles leads to cyclopropenes which are easily hydrogenated to give cis-disubstituted gem-dimethylcyclopropanic esters. These are direct precursors of pyrethroïds (next article).

INTRODUCTION :

Parmi les composants naturels de la série cyclopropanique les esters chrysanthémiques et pyrèthriques sont certainement les plus célèbres. Ce sont tous des dérivés gem-diméthylcyclopropaniques trans-disubstitués présentant une forte activité insecticide. L'activité insecticide des produits naturels est toutefois loin d'être optimale et au cours de ces quinze dernières années les recherches concernant la synthèse d'analogues et l'étude des réactions structure-activité ont connu un développement accéléré (1). Il a été en particulier montré que certains esters de l'acide cis-chrysanthémique possèdent une activité insecticide très nettement supérieure à celle des produits naturels de la série trans, surtout lorsque le groupement isobutényle est remplacé par un groupement dihalovinyle, l'exemple le plus connu étant celui de la deltaméthrine (2).



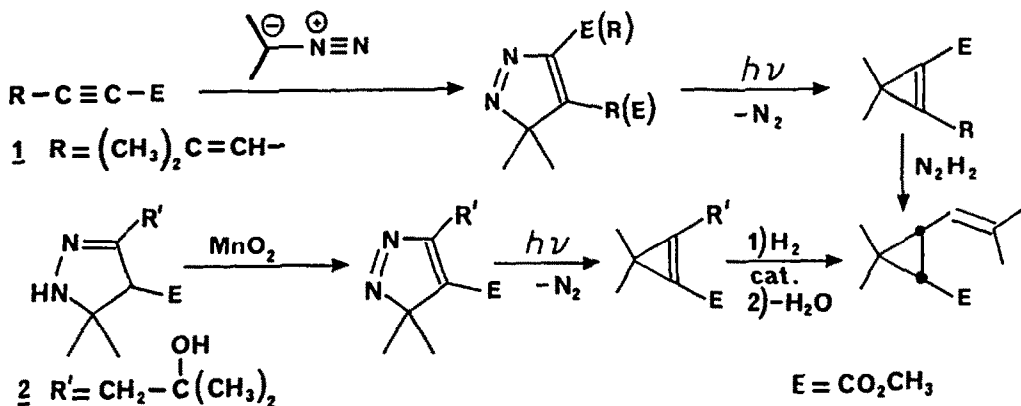
Acide CHRYSANTHEMIQUE



DELTAMETHRINE

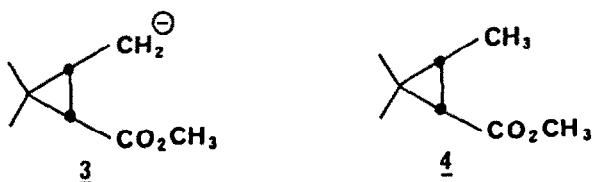
Dans ce contexte, nous avons voulu développer une nouvelle voie d'accès stéréospécifique générale aux dérivés cyclopropaniques *cis*-disubstitués qui permettrait de modifier à volonté la nature du groupement vinylique.

Nous avons déjà montré qu'on pouvait accéder stéréospécifiquement aux esters *cis*-chrysanthémiques par hydrogénation, catalytique ou au moyen du diimide, des dérivés cyclopropéniques correspondants. Ces derniers proviennent de la photolyse des pyrazolénines, elles-mêmes obtenues par cycloaddition-1,3 dipolaire du diazo-2 propane sur un acétylénique (3) ou par déshydrogénation de pyrazolénines substituées de façon adéquate (4).

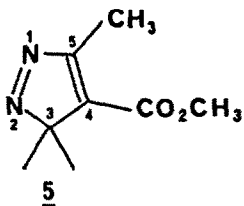


Si le passage par un cyclopropène garantit la stricte obtention de dérivés *cis*-chrysanthémiques, ces voies d'accès ont cependant l'inconvénient de ne pas être générales par suite de l'incertitude qui accompagne les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires avec des énynes substituées différentes de 1, dans le premier cas, ou les réactions de deshydrogénation de pyrazolénines autres que 2, dans le second.

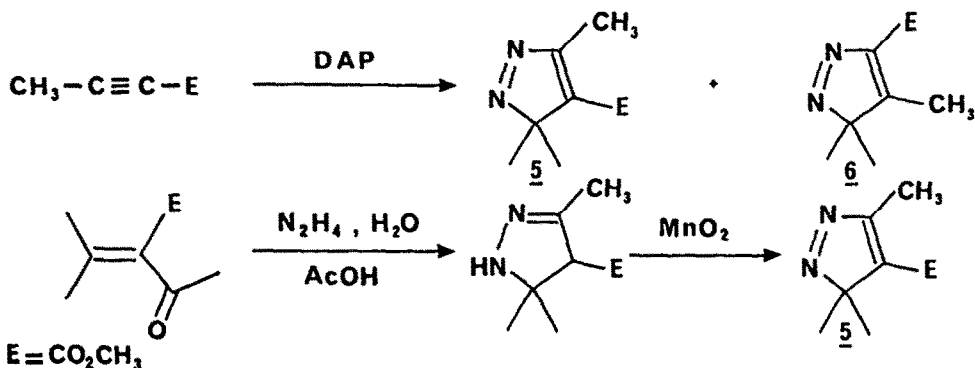
Nous avons alors envisagé une autre approche qui consiste non pas à élaborer la partie cyclopropanique après la formation de la chaîne latérale mais au contraire à utiliser un équivalent synthétique du synthon carbanionique 3 dérivant formellement du *cis*-triméthyl-2,3,3 carbométhoxy-1 cyclopropane 4. Cette filiation est en effet purement formelle car ce cyclopropane ne conduit pas par déprotonation à ce carbanion (voir plus loin).



Pour développer cette stratégie nous avons donc envisagé de partir de la triméthyl-3,3,5 carbométhoxy-4 pyrazolénine 5 pour laquelle on pouvait raisonnablement espérer une déprotonation au niveau du groupe méthyle en position 5. Ceci pourrait, après réaction avec divers électrophiles, conduire stéréospécifiquement, après photodécomposition et hydrogénation catalytique à des dérivés *cis*-pyréthroïdes

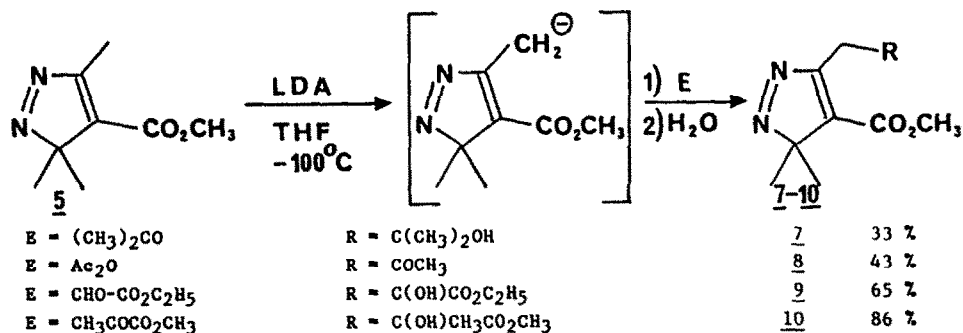


Le choix de la pyrazolénine 5 comme produit de départ résulte également du fait qu'elle peut être obtenue par simple condensation d'hydrazine sur un ester β -cétonique α -insaturé, suivie de déshydrogénation au moyen de dioxyde de manganèse de la Δ^2 pyrazoline ainsi obtenue (4). On évite alors l'utilisation du diazo-2 propane, réactif stable seulement quelques heures à -78°C et qui conduit d'ailleurs avec le tétrolate de méthyle non seulement à la pyrazolénine 5 mais aussi à son isomère 6 (5) indésirable dans le cas présent (voir plus loin).



REACTIONS CARBANIONIQUES :

Le carbanion primaire dérivant de la pyrazolénine 5 est obtenu dans le THF entre -100° et -90°C en utilisant le diisopropylamidure de lithium (LDA) comme base. L'addition de divers électrophiles est effectuée à cette même température pour éviter toute condensation ou décomposition du carbanion. Après avoir laissé remonter la température selon le cas (cf. partie expérimentale) on hydrolyse et isole les produits formés par chromatographie sur colonne de silice.

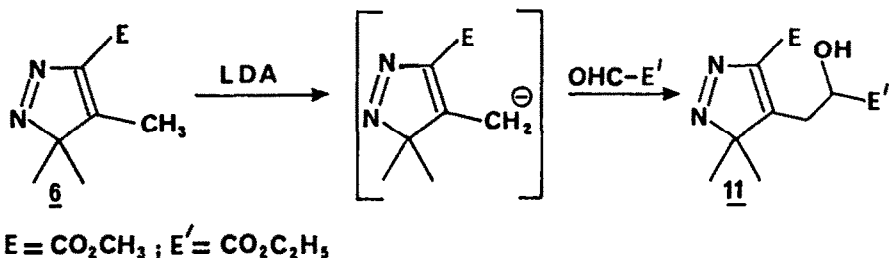


Quand l'électrophile utilisé est l'acétone, la pyrazolénine 7 n'est isolée qu'avec un rendement de 33 %. Ceci peut s'expliquer par l'acidité et le manque de réactivité de l'acétone vis-à-vis du carbanion de la pyrazolénine 5. En effet en augmentant la température du milieu réactionnel, le rendement n'est pas amélioré et une importante proportion de diacétone-alcool est formée. L'échange anionique entre le carbanion de la pyrazolénine 5 et l'acétone explique ce résultat.

La pyrazolénine 7 n'est pas nouvelle pour nous : après photolyse, hydrogénation catalytique et élimination d'eau elle conduit à l'ester *cis*-chrysanthémique avec un rendement global de 76 % (6).

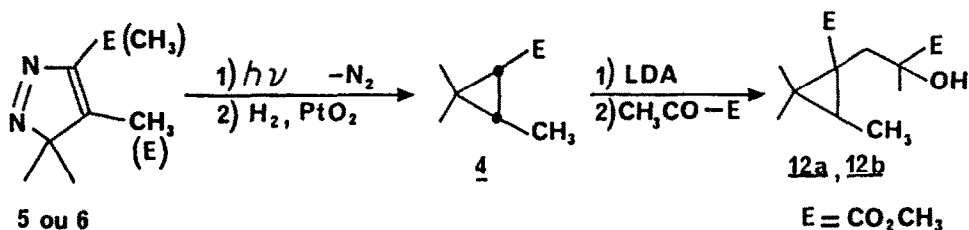
Avec l'anhydride acétique, la pyrazolénine 8 est isolée avec un rendement de 43 % et on récupère 25 % de pyrazolénine 5. Le carbanion s'avère donc être peu réactif vis-à-vis de l'anhydride acétique dans les conditions de travail utilisées contrairement au glyoxylate d'éthyle et au pyruvate de méthyle qui réagissent bien.

L'addition de diazo-2 propane sur le tétrolate de méthyle conduisant à la pyrazolénine 5 mais aussi à la pyrazolénine 6, nous avons également traitée cette dernière par le diisopropylamide de lithium à -100°C et vérifié la formation de carbanion par réaction avec le glyoxylate d'éthyle. On obtient ainsi une nouvelle pyrazolénine substituée, 11, mais le rendement en produit isolé tombe à 13 %.



Cette diminution de réactivité carbanionique peut s'expliquer par la délocalisation de la charge négative également sur l'azote, pouvant conduire à des produits non voulus, que nous n'avons toutefois pas été en mesure d'isoler. Signalons également que la pyrazolénine 6 est assez peu stable, se colorant rapidement à l'air (jaune \rightarrow vert).

Nous avons également vérifié que le *cis*-cyclopropane 4 résultant de l'hydrogénation du cyclopropène correspondant, lui-même obtenu par photolyse des pyrazolénines 5 ou 6, ne conduit pas au carbanion 3 par déprotonation au moyen d'une base forte. Le carbanion formé par réaction du diisopropylamide de lithium, traité par le pyruvate de méthyle, ne conduit en effet qu'aux seuls diastéréoisomères 12a et 12b (rapport 1.5/1 ; rendement global 50 %). La déprotonation se fait donc exclusivement en α du groupe ester.



DISCUSSION :

La déprotonation ainsi que les réactions d'électrophiles décrites nous permet d'accéder rapidement à différentes pyrazolénines dont la photolyse doit conduire à des esters cyclopropéniques, précurseurs potentiels de *cis*-pyréthroïdes après réduction catalytique. Ceci est effectivement le cas comme l'illustre la publication suivante. Remarquons que les réactions avec les électrophiles sont régiospécifiques et ne conduisent, heureusement, qu'à des pyrazolénines modifiées en position 5. L'habituelle substitution en α du groupe ester observée au départ de crotonates (7) est donc totalement inhibée ici, vraisemblablement par suite de l'encombrement dû au groupe gem-diméthyl de l'hétérocycle.

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES :

Les spectres infra-rouge effectués en solution dans CCl_4 (sauf indication contraire) ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER IR-457 ; les spectres UV effectués en solution dans CH_3CN (sauf indication contraire), ont été obtenus avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER UV 550 ; les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été mesurés soit à 60 MHz sur un appareil Hitachi PERKIN-ELMER R 24 A soit à 200 MHz sur un appareil BRUKER WP 200. La référence interne est dans tous les cas le tétraméthylsilane (TMS), le solvant, sauf indication contraire, le deutériochloroforme. Les lettres s, d, t, q et m utilisées pour préciser la multiplicité des signaux désignent respectivement un singulet, doublet, triplet, quartet et un multiplet. Les points de fusion sont pris au microscope à platine chauffante Reichert. Les microanalyses ont été effectuées par le Service de Microanalyse du Département de Chimie de l'ULP de Strasbourg. Les contrôles analytiques par chromatographie sur couche mince sont faites sur plaques de gel de silice fluorescentes MERCK prêtes à l'emploi. Les séparations par colonne d'adsorbant sont effectuées au moyen de colonnes chemisées, refroidies à l'eau courante pour minimiser les éventuelles décompositions et améliorer les séparations. Elles ont été effectuées par chromatographie liquide sous moyenne pression (silice MERCK Si60 230-400 mesh ASTM, groupe de pompage CFG).

Les irradiations des pyrazolénines sont effectuées dans un appareil en verre Pyrex avec une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips HPK-125 refroidie à l'eau courante. Avant irradiation, les solutions sont purgées à l'argon durant 10 mn. Pendant l'irradiation, les solutions sont vivement agitées au moyen d'un barreau magnétique enrobé de Téflon. La photolyse des pyrazolénines est suivie en mesurant le dégagement d'azote. Le solvant utilisé est l'acétate d'éthyle (100 ml pour 1,5 mmoles de pyrazolénines). La photolyse est arrêtée quand le dégagement stoechiométrique d'azote est obtenu.

Les hydrogénations sont effectuées directement sur les bruts de photolyse à température et à pression ambiantes en présence d'une quantité catalytique de PtO_2 . Après absorption de la quantité stoechiométrique d'hydrogène, un filtre sur celite, élimine le solvant (25°C / 15 mmHg) et chromatographie sur colonne de silice.

Les pyrazolénines de départ 5 et 6 sont obtenues selon la Littérature (4, 5).

Pour l'obtention des carbanions, les montages sont séchés à la flamme sous courant d'argon. Toutes les réactions sont effectuées sous courant d'argon. Le THF est distillé sur sodium-benzophénone. Le n-Butyllithium est le produit commercial Aldrich fraîchement dosé par la méthode à l'acide diphenylacétique (8).

Le diisopropylamidure de lithium (LDA) est préparé en ajoutant à 1,05 équivalents de diisopropylamine en solution dans le THF (10 ml THF pour 10 mmoles de diisopropylamine) un équivalent de n-Butyllithium à une température comprise entre 0°C et 5°C . A la fin de l'addition de n-Butyllithium on laisse sous agitation à 0°C pendant 10 mn.

La température de -100°C est obtenue à l'aide d'un bain de mélange azote liquide - hexane.

DEPROTONATION DE LA PYRAZOLENINE 5 ; REACTIONS AVEC DIVERS ELECTROPHILES :

Une solution de diisopropylamidure de lithium (LDA 1,1 équivalents) dans le THF (\approx 10 ml pour 2,5 mmoles) est refroidie à -100°C . La triméthyl-3,3,5 carbométhoxy-4 pyrazolénine 5 (1 équivalent), en solution dans le THF (\approx 10 ml pour 2,5 mmoles de pyrazolénine), est ajoutée à la solution de LDA de telle sorte que la température ne dépasse pas -90°C . La solution, incolore au départ, devient rouge sombre. A la fin de l'addition, on agite 15 minutes à -100°C et on ajoute d'un coup l'électrophile (2 à 5 équivalents) en solution dans le THF (\approx 3 ml pour 10 mmoles). On laisse remonter la température et on agite un temps donné à la température maximale choisie. Le mélange réactionnel est hydrolysé à -78°C par un mélange de THF et d'eau 1:1 (\approx 3 ml pour 2 mmoles de pyrazolénine). On laisse revenir à température ambiante. Après extraction à l'éther, lavage avec une solution saturée de NaCl, séchage sur MgSO_4 , élimination du solvant (25°C / 15 mmHg), le brut réactionnel obtenu est chromatographié sur colonne de silice.

PYRAZOLENINE 7 :

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$, liq. jaune pâle, Anal. : Calc. % C 58,39 H 8,02 N 12,38 Tr. % C 58,6 H 8,1 N 12,3 ; ν (OH) : 3500 cm^{-1} , ν (C=O) : 1710 cm^{-1} , ν (C=C-N=N) : 1635 cm^{-1} ; λ max. = 262 nm ($\epsilon \sim 7600$), 368 nm ($\epsilon \sim 289$) ; δ = 1.30 (6H, s) ; 1.53 (6H, s) ; 3.32 (2H, s) ; 3.48 (1H, s) ; 3.85 (3H, s).

TABLEAU I

Pyrazolénine	LDA	Electrophile	Température maximale et temps d'agitation	Brut	Conditions de chromatographie sur colonne de silice	Produits obtenus	Rendements
420 mg ; 2,50 mmoles THF : 10 ml	diisopropylamine : 0,39 ml ; 2,75 mmoles n-BuLi 1,1 M : 2,5 ml THF : 10 ml	H ₃ C-CO-CH ₃ 1 ml ; 14 mmoles THF : 3 ml	-75° C 15 minutes	485 mg	10 g silice 20 % éther 80 % hexane	$\frac{7}{144}$ mg $\frac{5}{100}$ mg	25 % 33 %**
448 mg ; 2,67 mmoles THF : 10 ml	diisopropylamine : 0,41 ml ; 2,94 mmoles n-BuLi 1,54 M : 1,90 ml THF : 13 ml	Ac ₂ O 0,75 ml ; 8 mmoles THF : 2,5 ml	10° C 1 minute	972 mg	10 g silice 10 % éther 90 % hexane	$\frac{8}{240}$ mg $\frac{5}{160}$ mg	43 % 66 %**
370 mg ; 2,21 mmoles THF : 8 ml	diisopropylamine : 0,34 ml ; 2,43 mmoles n-BuLi 1,1 M : 2,21 ml THF : 11 ml	OHC-CO ₂ Et* 563 mg ; 5,50 mmoles THF : 2 ml	-75° C 15 minutes	563 mg	10 g silice 25 % éther 75 % hexane	$\frac{9}{387}$ mg	65 %
440 mg ; 2,62 mmoles THF : 10 ml	diisopropylamine : 0,40 ml ; 2,88 mmoles n-BuLi 1,54 M : 1,70 ml THF : 13 ml	H ₃ C-CO-CO ₂ CH ₃ 0,95 ml ; 10,5 mmoles THF : 3 ml	-78° C 15 minutes	705 mg	10 g silice 10 % éther 90 % hexane	$\frac{10}{614}$ mg	86 %
Pyrazolénine $\frac{6}{579}$ mg 3,45 mmoles THF : 5 ml	diisopropylamine : 0,80 ml ; 3,80 mmoles n-BuLi 1,1 M : 3,6 ml THF : 11 ml	OHC-CO ₂ Et 2 g 20 mmoles	-78° C 15 minutes	685 mg	10 g silice 30 % éther 70 % hexane	$\frac{11}{128}$ mg	13 %

* : distillé sur P₂O₅ Eb = 129° C

** : rendement par rapport au produit de départ 5 ayant réagi.

PYRAZOLENINE 8 :

$C_{10}H_{14}N_2O_3$, liq. jaune, Anal. : Calc. % C 57,13 H 6,71 N 13,33 Tr. % C 57,0 H 6,7 N 13,6
 $\nu(C=O)$: 1721 cm^{-1} , $\nu(C=C-N=N)$, 1635 cm^{-1} ; λ max. : 258 nm ($\epsilon \sim 4300$), 365 nm ($\epsilon \sim 190$) ;
 δ = 1.55 (6H, s) ; 2.28 (3H, s) ; 3.80 (3H, s) ; 4.25 (2H, s).

PYRAZOLENINE 9 :

$C_{12}H_{18}N_2O_5$, liq. jaune, Anal. : Calc. % C 53,32 H 6,71 N 10,36 Tr. % C 53,6 H 6,9 N 10,1
 $\nu(OH)$: 3520 cm^{-1} , $\nu(C=O)$: 1730 cm^{-1} , 1714 cm^{-1} , $\nu(C=C-N=N)$: 1645 cm^{-1} ; λ max. = 259 nm
($\epsilon \sim 4850$), 369 nm ($\epsilon \sim 150$) ; δ = 1.28 (3H, t, J = 7.0 Hz) ; 1.54 (6H, s) ; 3.21 (1H, d,
J = 6.5 Hz) ; 3.55 (2H, d, J = 6.5 Hz) ; 3.86 (3H, s) ; 4.25 (2H, q, J = 7.0 Hz) ; 4.72 (1H,
q, J = 6.5 Hz).

PYRAZOLENINE 10 :

$C_{12}H_{18}N_2O_5$, liq. jaune, Anal. : Calc. % C 53,32 H 6,71 N 10,37 Tr. % C 53,5 H 6,9 N 10,1
 $\nu(OH)$: 3530 cm^{-1} , $\nu(C=O)$: 1740 cm^{-1} , 1721 cm^{-1} , $\nu(C=C-N=N)$: 1640 cm^{-1} ; λ max. = 260 nm
($\epsilon \sim 5000$), 367 nm ($\epsilon \sim 160$) ; δ = 1.50 (6H, s) ; 1.53 (3H, s) ; 3.50 (2H, s) ; 3.70 (3H, s) ;
3.80 (3H, s).

DEPROTONATION DE LA PYRAZOLENINE 6 :

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour la déprotonation de la pyrazolénine 5.

PYRAZOLENINE 11 :

$C_{12}H_{18}N_2O_5$, liq. jaune instable (verdit rapidement) ; $\nu(OH)$: 3520 cm^{-1} , $\nu(C=O)$: 1730 cm^{-1} ;
 $\nu(C=C-N=N)$: 1632 cm^{-1} ; δ = 1.32 (3H, t, J = 6.0 Hz) ; 1.47 (3H, s) ; 1.50 (3H, s) ; 3.00 (1H,
dd, J = 10 Hz et J = 13 Hz ; dia. 1) ; 3.20 (1H, dd, J = 4 Hz et J = 13 Hz ; dia. 2) ; 4.00
(3H, s) ; 4.28 (2H, q, J = 6 Hz) ; 4.53 (2H, d large, J = 10 Hz).

OBTENTION DES CYCLOPROPANES 12a et 12b :**Obtention du *cis*-cyclopropane 4 :**

La pyrazolénine 5 (2,40 g, 14,30 mmoles) est irradiée dans 150 ml d'éther. Après dégagement de la quantité stoechiométrique d'azote (320 ml, 2 h), le brut de photolyse est mis dans l'appareil à hydrogéner en présence de PtO_2 (5 mg). Après absorption de la quantité stoechiométrique d' H_2 (320 ml, 1 nuit), filtration puis élimination du solvant, une chromatographie (60 g SiO_2 , hexane) permet d'isoler 1,13 g de *cis*-cyclopropane 4 (Rdt : 55 %).

CYCLOPROPANE 4 :

$C_8H_{14}O_2$, liq. incolore, Anal. : Calc. % C 67,57 H 9,92 Tr. % C 67,7 H 10,0 ; $\nu(C=O)$: 1730 cm^{-1} ;
 $\delta(C_6D_6)$ = 0.60-0.90 (1H, m) ; 0.85 (3H, s) ; 1.25 (3H, s) ; 1.26 (3H, d, J = 6.5 Hz) ; 1.40
(1H, d, J = 8.5 Hz).

Déprotonation :

On ajoute à $-78^\circ C$ au LDA (0,62 ml de diisopropylamine ; BuLi 1,4 M : 2,9 ml) en solution dans 20 ml THF, au goutte à goutte, le *cis*-cyclopropane 12 (570 mg ; 4 mmoles) en solution dans 12 ml de THF. A la fin de l'addition on agite 30 mn à $-78^\circ C$. La solution, incolore au départ, devient très légèrement jaune. On rajoute alors à $-78^\circ C$ et d'un seul coup, le pyruvate de méthyle (1,02 g, 10 mmoles) en solution dans 2 ml de THF. La température augmente jusqu'à $-50^\circ C$ et il n'y a pas de changement de coloration. Après 45 mn d'agitation à $-78^\circ C$, le mélange est hydrolysé à cette température avec 20 ml d'un mélange 1/1 THF/eau. Après extraction à l'éther, séchage sur $MgSO_4$ et élimination des solvants ($25^\circ C$ / 15 mmHg) on obtient un brut de 851 mg ; une chromatographie sur colonne de silice (60 g SiO_2 , 4 % Et_2O , hexane) permet d'isoler 300 mg de cyclopropane 12a, moins polaire, et 200 mg de cyclopropane 12b, plus polaire (Rdt global : 50 %).

CYCLOPROPANE 12a : Diastéréoisomère le moins polaire

$C_{13}H_{21}O_5$, liq. incolore, Anal. : Calc. % C 60,68 H 8,22 Tr. % C 60,7 H 8,4 ; $\nu(OH)$: 3520 cm^{-1} ,
 $\nu(C=O)$: 1730 cm^{-1} ; δ = 0.95 (3H, s) ; 1.07 (3H, d, J = 7 Hz) ; 1.34 (3H, s) ; 1.60 (3H, s) ;
3.37 (1H, s) ; 3.63 (3H, s) ; 3.75 (3H, s).

CYCLOPROPANE 12b: Diastéréoisomère le plus polaire

$C_{13}H_{21}O_5$, liq. incolore, Anal. : Calc. % C 60,68 H 8,22 Tr. % C 60,6 H 8,3 ; $\nu(OH)$: 3520 cm^{-1} , $\nu(C-O)$: 1725 cm^{-1} ; δ = 0.96 (3H, s) ; 1.20 (3H, d, J = 7.5 Hz) ; 1.34 (3H, s) ; 1.45 (3H, s) ; 3.28 (1H, s) ; 3.63 (3H, s) ; 3.77 (3H, s).

REFERENCES

=====

- 1.) D. ARLT, M. JAUTELAT, R. LANTZSCH
Angew. Chem. Int. Ed., 20, 703 (1981). *Angew. Chem.*, 93, 719 (1981).
- 2.) "Deltamethrine" Roussel-Uclaf Monographie (1982).
- 3.) M. FRANCK-NEUMANN, C. DIETRICH-BUCHECKER
Tetrahedron Letters, 21, 671 (1980).
- 4.) M. FRANCK-NEUMANN, M. MIESCH
Tetrahedron, 39, 1247 (1983).
- 5.) A.C. DAY, R.N. INWOOD
J. Chem. Soc. (C), 1065 (1969).
Ces auteurs, en travaillant à 0° C obtiennent un rapport de 6/1 pour les pyrazolénines 5 et 6 (Rdt : 82 %).
En travaillant à -40° C nous avons obtenu un rapport de 1,7/1 pour les pyrazolénines 5 et 6 avec le même rendement.
- 6.) M. FRANCK-NEUMANN, M. MIESCH
Tetrahedron Letters, 23, 1409 (1982).
- 7.) J.L. HERMANN, G.R. KIECZYKOWSKI, R.H. SCHLESSINGER
Tetrahedron Letters, 2433 (1973).
- 8.) W.G. KOFRON, L.M. BACLAWSKI
J. Org. Chem., 41, 1879 (1976).