

REDUCTIONS PAR LE ZINC EN PRESENCE D'ACIDES—I

REDUCTION DES CETONES α,β -ETHYLENIQUES AVEC FORMATION DE CYCLOPROPANOLS†

I. ELPHIMOFF-FELKIN* et P. SARDA

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190-Gif-sur-Yvette, France

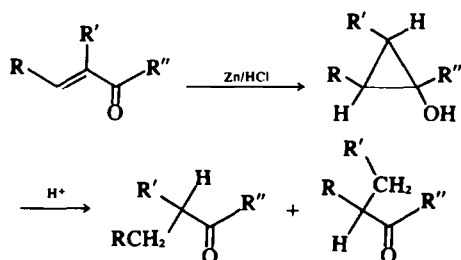
(Received in France 10 March 1975; Received in the UK for publication 12 June 1975)

Résumé—La réduction des aryl-2 ou alcoyl-3 cyclohex-2-ones substituées 1, 9 et 22, ainsi que celle des arylidène-2 cyclopentanones 2, 14, 16 et 19, par le zinc et l'éther chlorhydrique en présence d'anhydride acétique a fourni des mélanges de produits, constitués essentiellement par des acétates bicycliques et les cétones saturées de même squelette carboné que les cétones initiales.

Abstract—The reduction of 2-aryl or 3-alkyl cyclohex-2-en-ones 1, 9 and 22 and of arylidene cyclopentanones 2, 14, 16 and 19, by zinc and anhydrous HCl in ether in the presence of acetic anhydride, leads to a mixture of bicyclic cyclopropanol acetates and unrearranged saturated ketones.

Bien que le mécanisme de la réaction de Clemmensen ait fait l'objet de nombreux travaux¹⁻⁸ il n'a pas encore été suffisamment éclairci. Le mécanisme le plus convaincant, à notre avis, a été proposé par Brewster¹ en 1954.

On sait que la réduction d'une cétone saturée par le zinc et l'acide chlorhydrique conduit au carbure saturé sans changement de squelette carboné, alors que la réduction d'une cétone α,β -éthylénique, dans les mêmes conditions, conduit tout d'abord à une cétone saturée qui est souvent accompagnée d'une cétone isomère transposée.^{3,7,9} Pour expliquer cette transposition, il a été suggéré que, au cours de la réduction, il se formait intermédiairement un cyclopropanol et que celui-ci s'ouvrait ensuite de deux manières en donnant deux cétones saturées isomères (Schéma 1).^{4,5}



Des transpositions analogues ont été constatées également au cours de la réduction des β -dicétones et l'hypothèse de la formation intermédiaire de cyclopropanediols a été postulée^{1,2,6} et confirmée par la suite.³ Deux méthoxycyclopropanes isomères instables ont pu être isolés par Wenkert et ses collaborateurs lors de la réduction de Clemmensen, en présence de méthanol, de la méthyl-6 bicyclo[4.4.0]décène-1 dione 3-7^{4,7} et des preuves indirectes concernant la formation de cyclopropanols dans la réduction d'autres cétones α,β -éthyléniques ont été apportées par Davis et Woodgate.⁵

Nous nous sommes proposés d'apporter des preuves supplémentaires de la formation des cyclopropanols dans

la réduction des cétones α,β -éthyléniques et nous décrivons dans ce mémoire comment nous avons pu effectivement isoler ces composés en réduisant plusieurs cyclohexénones et arylidène cyclopentanones.

La réduction de chacune des deux cétones 1 et 2 dans les conditions de la réaction de Clemmensen est susceptible de conduire intermédiairement au cyclopropanol bicyclique 3 (Schéma 2). Celui-ci peut exister sous deux formes épimères 3-*exo* et 3-*endo* et chacune d'elles est susceptible de conduire, après hydrolyse, à un mélange différent des cétones 4 et 5. La réduction des cétones éthyléniques 1 et 2 pouvait soit avoir lieu par l'intermédiaire du même épimère, ou du même mélange d'épimères, soit au contraire, emprunter une voie différente selon le cas.

En réduisant la cétone 1 par le zinc et l'acide chlorhydrique aqueux, nous avons constaté qu'il se forme un mélange de cétones 4 et 5 dont la cétone cyclohexanique est le constituant majeur (4:5 = 3-4). En réduisant dans les mêmes conditions la cétone 2, nous avons obtenu également un mélange des cétones 4 et 5, mais cette fois-ci la cétone cyclopentanique était le constituant majeur de ce mélange (5:4 = 4-5). Il s'ensuit que les deux réductions n'empruntent pas la même voie.

Pour déterminer la stéréochimie des cyclisations en cyclopropanol nous avons réduit les mêmes cétones par le zinc et la quantité théorique d'acide chlorhydrique sec dans un mélange d'éther anhydre et d'anhydride acétique à -15° , et nous avons isolé un mélange d'acétates bicycliques 6-*endo* et 6-*exo* à partir de la cétone 1 et le seul épimère 6-*exo* à partir de la cétone 2.¹⁰

Nous avons constaté que ces composés ne sont pas réductibles par un excès de réactif. L'hydrolyse acide de l'acétate 6-*endo* pur conduit à un mélange de cétones 4 et 5 contenant surtout la phénylcyclohexanone (4:5 = ~5); l'hydrolyse acide de l'acétate 6-*exo* conduit à un mélange des mêmes cétones contenant surtout la benzylcyclopentanone (5:4 = ~2). L'hydrolyse alcaline des deux composés bicycliques isomères *exo* et *endo* conduit exclusivement à la cétone 5.

La structure des acétates bicycliques 6 a été établie par comparaison avec des produits authentiques, synthétisés par d'autres voies.^{21,22} Les configurations ont été établies d'après les spectres RMN.²²

†Mémoire dédié au Professeur E. Lederer à l'occasion de son 65^e Anniversaire.

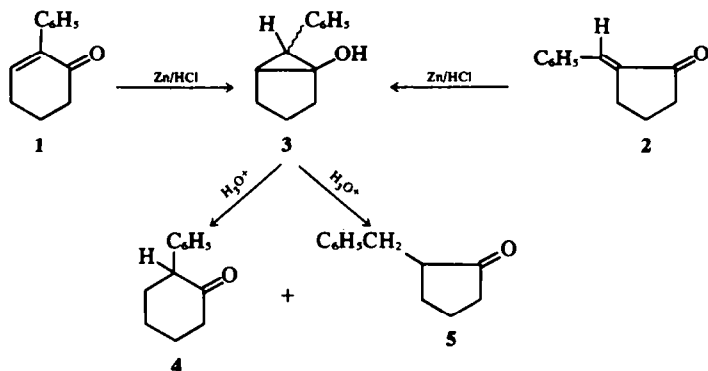


Schéma 2.

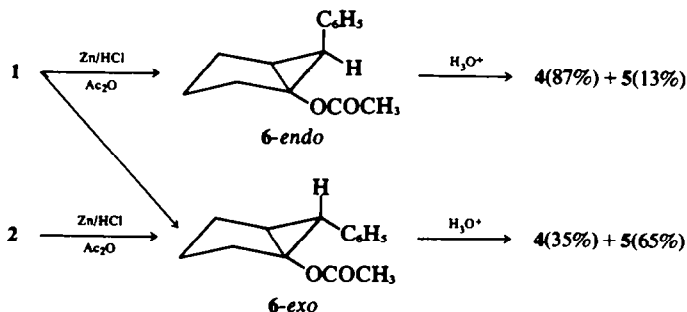


Schéma 3.

Pour généraliser ces observations nous avons réduit, dans les mêmes conditions, la *p*-tolyl-2 cyclohexène-2 one 9, homologue de la cétone 1, la *p*-méthylbenzylidène-2 cyclopentanone 14, la *p*-méthoxybenzylidène-2 cyclopentanone 16 et la *p*-chlorobenzylidène-2 cyclopentanone 19. Tous ces composés ont conduit, entre autres, aux acétates bicycliques attendus. Les proportions relatives des différents composés obtenus à partir de toutes ces cétones figurent dans les Tableaux 1 et 2, elles ont été déterminées par CPG sur l'extrait brut.

La réduction d'une cyclohexénone substituée en β , la méthyl-3 cyclohexène-2 one 22, a également fourni l'acétate bicyclique correspondant 23 avec un bon rendement (voir Partie Expérimentale); par contre, la réduction de la phényl-3 cyclohexène-2 one n'a fourni que des produits de condensation.

On remarquera, en examinant les Tableaux 1 et 2, que les acétates bicycliques ne sont pas les seuls produits de la réduction. Il se forme également (Tableau 1) des acétates allyliques (8 et 13) et, dans tous les cas, des cétones saturées de même structure carbonée que les cétones éthyléniques de départ. Le fait qu'il n'y a pas trace de cétones transposées dans un milieu acétylant, où l'on arrive à capter les cyclopropanols, montre qu'il existe une autre voie de réduction, menant directement à la cétone saturée sans qu'il y ait passage par un cyclopropanol. En

Tableau 2. Produits formés lors de la réduction des arylidène-2 cyclopentanones par le zinc et HCl sec (2 mol) dans l'éther anhydre et l'anhydride acétique

				Rdt global
2	Ar = C ₆ H ₅	5(17%)	6 <i>exo</i> (83%)	60%
14	Ar = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	15(35%)	11 <i>exo</i> (65%)	42%
16	Ar = <i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	17(30%)	18 <i>exo</i> (70%)	20%
19	Ar = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	20(30%)	21 <i>exo</i> (70%)	50%

effet, nous avons montré¹⁰ que l'ouverture du cyclopropanol 3 *exo* en milieu acide tout comme celle des acétates 6-*endo* et 6-*exo* conduit à un mélange de cétones transposées et non transposées.

La présence d'un substituant en *para* se traduit, tant dans le cas des aryl-2 cyclohexène-2 ones (Tableau 1) que dans celui des arylidène-2 cyclopentanones (Tableau 2), par une augmentation de la proportion relative de cétone saturée non transposée. On remarque également que les cyclohexénone substituées fournissent un mélange d'acétates bicycliques épimères, alors que les arylidénecyclopentanones fournissent uniquement l'épimère *exo* thermodynamiquement le plus stable.

Tableau 1. Produits formés lors de la réduction des aryl-2 cyclohexène-2 ones par le zinc et HCl sec (2 mol) dans l'éther anhydre et l'anhydride acétique

							Rdt global
1	Ar = C ₆ H ₅	4(25%)	6 <i>endo</i> (23%)	6 <i>exo</i> (18%)	7(6%)	8(28%)	70%
9	Ar = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	10(39%)	11 <i>endo</i> (12%)	11 <i>exo</i> (30%)	12(12)	13(6%)	44%

En conclusion, nous avons confirmé que les transpositions observées au cours de la réduction des cétones éthyléniques par le zinc et l'acide chlorhydrique sont bien dues à la formation intermédiaire de cyclopropanols que nous avons isolés sous forme d'acétates. Nous avons montré de plus, que les cétones non transposées peuvent être formées directement à partir des cétones éthyléniques sans passage par un intermédiaire cyclopropanique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses centésimales de tous les composés nouvellement décrits ont été faites par le Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S., elles ont fourni des résultats satisfaisants. Les analyses par CPG de différents mélanges complexes ont été effectuées généralement sur colonne de célite silanisée (1.50 m) imbibée de Craig Polyester (7%). RMN (Perkin-Elmer R12), spectres de masse (AEI MS9).

Préparation des cétones éthyléniques. Les arylcyclohexénone 1 et 9 ont été préparées d'après Vig et Levina.¹¹ La *p*-tolyl-2 cyclohexène-2 one 9 est cristallisée $F = 51-52^\circ$ (alcool).

Les arylidène cyclopentanones ont toutes été préparées par condensation de la cyclopentanone avec les aldéhydes aromatiques correspondants d'après une méthode connue.¹² Les cétones 2, 14 et 16 sont déjà décrites.¹²⁻¹⁴ *p*-Chlorobenzylidène-2-cyclopentanone 19, $E_{0.2} = 175^\circ$, $F = 76-77^\circ$ (pentane) (Rdt = 50%).

Identification des produits de réduction. Tous les produits obtenus dans les réductions des cétones éthyléniques, à l'exception de la plupart des acétates bicycliques dont l'identification est décrite plus bas, ont été comparés à des échantillons authentiques, synthétisés à partir des mêmes cétones éthyléniques par d'autres voies. Les cétones saturées de référence ont été obtenues par hydrogénation catalytique sur charbon palladié, dans le méthanol, des cétones éthyléniques de départ. Les cétones saturées 4,¹⁵ 5,¹⁶ 10,¹⁷ et 20¹⁸ sont déjà décrites. La *p*-méthylbenzyl-2 cyclopentanone 15 est liquide. $E_{0.25} = 111-112^\circ$; RMN: $\delta = 6.95$ (s) et 2.15 (s). La *p*-méthoxybenzyl-2 cyclopentanone 17 est liquide. $E_{0.15} = 124-125^\circ$; RMN: $\delta = 6.9$ (quadruplet), 3.7 (s) et 2.8 (multiplet). L'acétoxy-3 phényl-2 cyclohexène 8 a été préparé par acétylation du phényl-2 cyclohexène-2 ol, lui-même obtenu par réduction de la cétone 1 au moyen de $LiAlH_4$. L'acétate 8 ainsi obtenu est identique au produit obtenu selon Treibs et Weissenfels.¹⁹ L'acétoxy-3 *p*-tolyl-2 cyclohexène 13 a été préparé comme l'acétate 8 et purifié par chromatographie sur alumine (Rdt = 80%) $E_{0.15} = 119-120^\circ$; $F = 65-66^\circ$. IR (5.75, 8 et 10.3 μ); RMN: $\delta = 7$ (s) et 1.8 (s). Les oléfines 7 et 12²⁰ sont identiques à des échantillons authentiques.

Préparation des acétates bicycliques. Mode opératoire général. Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique, on introduit

15 g de zinc en poudre, amalgamé et séché par cinq lavages à l'éthanol puis cinq à l'éther anhydre. 14.5 Mmoles de cétone éthylénique dissoute dans un mélange de 15 ml d'éther anhydre et 5 ml d'anhydride acétique fraîchement distillé, sont ensuite ajoutés dans ce ballon et le mélange agité et maintenu à -15° jusqu'à la fin de la réaction. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 10 ml (30 Mmoles) d'une solution de HCl dans l'éther anhydre ($\approx 3N$). La réaction est faite sous azote. Après 90 min, on extrait à l'éther, on lave la solution à l'eau glacée et au bicarbonate. La solution étherée est ensuite débarrassée du reste éventuel d'anhydride acétique par filtration à travers une colonne d'alumine sèche. Après évaporation de l'éther, l'extrait brut est rapidement ajostillé sous vide et chromatographié sur alumine. Les acétates sont élués avec un mélange pentane-éther (95:5) et les éluats sont analysés en CPG. Les acétates *endo* sont élués très peu avant leurs isomères *exo*, c'est pourquoi les séparations des isomères sur alumine ne se font pas avec un bon rendement. La structure des acétates découle des résultats de leur hydrolyse et les configurations *endo* ou *exo* des acétates 11, 18, 21 des analogies dans leur spectre RMN soit avec l'acétate 6 *endo* soit avec l'acétate 6 *exo* (Tableau 3). Les spectres de masse de tous les acétates bicycliques présentent un pic moléculaire et des pics plus importants à M-60 M-42 et M-43, ainsi que des pics de base caractéristiques des ions $ArCH_2^+$. Nous remercions MM. B. C. Das et P. Varenne pour la réalisation et l'interprétation de ces spectres.

(a) **Réduction de la benzylidène-2 cyclopentanone 2.** 2.5 g de cétone réduits par 15 g de zinc amalgamé et 10 ml d'éther chlorhydrique sec ($\approx 2.9N$) selon le mode opératoire ci-dessus fournissent 2.8 g de produit que l'on distille rapidement en recueillant la fraction $E_{0.15} = 99-102^\circ$ (1.8 g). D'après la CPG, cette fraction ne contient qu'un seul acétate, l'exo acétoxy-1 phényl-6 bicyclo[3.1.0]hexane (6 *exo*) (83%) et la cétone saturée 5 (17%). La chromatographie du mélange sur 120 g d'alumine fournit du 6-*exo* pur (pentane-éther 97:3), identique au composé de synthèse $E_{18} = 190^\circ$ obtenu selon Freeman.²² La cétone 5 est éluee ensuite (pentane-éther 90:10).

(b) **Réduction de la phényl-2 cyclohexène-2 one 1.** 2.5 g de cétone 1 fournissent 2.2 g d'un mélange de produits, $E_{0.05} = 96-116^\circ$, que l'on chromatographie sur 130 g d'alumine. On élue d'abord le phényl-1 cyclohexène 7 (pentane), puis 140 mg d'endo acétoxy-1 phényl-6 bicyclo[3.1.0]hexane (6-*endo*) pur en CPG (pentane-éther 95:5), puis un mélange des acétates 6-*endo* et 6-*exo*, puis 60 mg de 6-*exo* pur, puis l'acétate allylique 8 que l'on purifie ensuite par CPG préparative. La cétone 4, identique à un échantillon authentique, est éluee en dernier (pentane-éther 90:10). Le mélange 6-*endo* et 6-*exo* a été obtenu, d'autre part, par addition du phénylcarbène sur l'acétate d'énol de la cyclopentanone.²¹

(c) **Réduction de la *p*-méthylbenzylidène-2 cyclopentanone 14.** 2.7 g de cétone 14 fournissent une fraction $E_{0.2} = 110^\circ$ (1.3 g) constituée par un mélange (35:65) de cétone saturée 15 et de l'exo

Tableau 3. RMN et produits d'hydrolyse acide des acétates 6, 11, 18 et 21†

	F°	δ_{AR}	$\delta_{CH_3CO_2}$	δ_{CH_3}	% cétone cyclo- hexa- nique	% cétone cyclo- penta- nique
6 <i>endo</i>	liq.	7.05-7.5(m);	2.0(s)		87	13
6 <i>exo</i>	liq.	7.1(s);	1.65(s)		35	65
11 <i>endo</i>	liq.	7.15(quadr.);	1.95(s);	2.3(s)	87	13
11 <i>exo</i>	59°	6.9(s);	1.65(s);	2.25(s)	25	75
18 <i>exo</i>	51-51.5°	6.75(quadr.)	1.6(s);	3.65(s);	25‡	75
21 <i>exo</i>	72-73°	7.1(quadr.);	1.6(s);		25‡	75

†L'hydrolyse acide a été faite en chauffant un mélange de 0.5 Mmole d'acétate avec 0.5 ml d'HCl 10% et 0.5 ml de dioxanne à 80° sous azote pendant une nuit. Les pourcentages relatifs des cétones ont été déterminés par CPG. L'hydrolyse alcaline des acétates par NaOH 10% dans le dioxanne a fourni exclusivement les cyclopentanones substituées correspondantes.

‡La *p*-méthoxy-2 cyclohexanone [$\delta = 6.75$ (quadr.) et 3.65(s)] et la *p*-chlorophényl-2 cyclohexanone [$\delta = 7.1$ (quadr.)] ont été identifiées uniquement par leurs spectres IR et RMN.

acétoxy-1 p-tolyl-6 bicyclo[3.1.0]hexane (11 *exo*). 450 mg de ce mélange sont traités par un équivalent de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, en solution dans un mélange de 2 ml de méthanol et 0.5 ml d'eau. Après 15 min on extrait par du pentane. La solution pentanique fournit 280 mg de 11 *exo* pur en CPG. $F = 59^\circ$.

(d) Réduction de la p-tolyl-2 cyclohexène-2 one 9. 2.7 g de cétone fournissent 3.3 g d'un mélange que l'on chromatographie. Les fractions riches en acétates bicycliques, d'après l'analyse en CPG, sont réunies et rechromatographiées. On isole ainsi 200 mg d'endo acétoxy-1 p-tolyl-6 bicyclo[3.1.0]hexane (11-endo) pur en CPG et 90 mg de son isomère *exo*, identique au produit décrit au paragraphe précédent. L'acétoxy-3 p-tolyl-2 cyclohexène 13 a été identifié par son temps de rétention en CPG. 100 mg de p-tolyl-2 cyclohexanone 10, $F = 50-51^\circ$, identique au produit de synthèse, ont été obtenus après une seconde chromatographie de la fraction cétonique.

(e) Réduction de la p-méthoxybenzylidène-2 cyclopentanone 16. L'extrait brut (2.9 g) provenant de la réduction de 3 g de cétone 16 est traité par le chlorhydrate de semicarbazide comme dans (c) et fournit 1.7 g de produit brut que l'on distille, $E_{0.2} = 133-150^\circ$ (0.85 g), puis chromatographie sur alumine. On isole 0.37 g d'exo acétoxy-1 p-anisyl-6 bicyclo[3.1.0]hexane 18 *exo*, $F = 51-51.5^\circ$.

(f) Réduction de la p-chlorobenzylidène-2 cyclopentanone 19. La réduction de 2.8 g de cette cétone conduit à 3 g de mélange brut, $E_{0.15} = 115-120^\circ$, dont les constituants ont été séparés par deux chromatographies successives sur alumine. On isole au total 1.2 g d'exo acétoxy-1 p-chlorophényl-6 bicyclo[3.1.0]hexane (21-*exo*) $F = 72-73^\circ$, (élution pentane-éther 95:5) et 0.35 g de cétone 20, S.C. $F = 206-207^\circ$ (alcool).

(g) Réduction de la méthyl-3 cyclohexène-2 one 22. 1.6 g de cétone 22, préparée selon Cronyn et Riesser,²³ conduit à 1.7 g d'extrait brut que l'on distille. $E_{17} = 62-63^\circ$ (1 g, Rdt = 45%). Cette fraction est constituée par l'acétoxy-1méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexane 23 pur à 97% d'après la CPG, $n_D^{25} = 1.4430$. RMN: $\delta = 1.94$ (s), 0.8 (doublet $J = 6.25$) et 0.4 ($J = 6.25$). Le spectre de masse présente un pic moléculaire, et des pics principaux à $m/e = 112, 97$ et 94. L'hydrolyse acide tout comme l'hydrolyse alcaline de cet acétate fournit la diméthyl-2,2 cyclopentanone, oxime $F = 67-68^\circ$.²⁴

(h) Obtention et hydrolyse de l'exo hydroxy-1 phényl-6 bicyclo[3.1.0]hexane (3-*exo*). 250 mg d'acétate 6-*exo* en solution dans l'éther anhydre sont additionnés de 1.2 ml d'une solution de $LiAlH_4$ (0.6N) dans l'éther. Après 20 min à température ambiante on ajoute une solution aqueuse saturée d'acide borique, à 0° . L'exo hydroxy-1 phényl-6 bicyclo[3.1.0]hexane n'est pas stable. RMN: $\delta = 7.1$ (s) et 2.7. En présence de soude diluée, le cyclopropanol est transformé intégralement en benzylcyclopent-

anone. L'hydrolyse par HCl dilué fournit un mélange contenant environ quatre fois plus de 4 que de 5.

(i) Réduction des cétones 1 et 2 par le zinc et l'acide chlorhydrique aqueux. 430 mg de cétone sont additionnés d'environ 1 g de zinc amalgamé, 5 ml de toluène, 1 ml de HCl concentré et 0.75 ml d'eau. Le mélange est chauffé à reflux sous azote pendant 1 h. On extrait à l'éther et, après évaporation des solvants, on reprend par du pentane. L'analyse par CPG montre la présence d'oléfine ainsi que celle des cétones 4 et 5. La cétone 1 fournit un mélange 4:5 = 3, la cétone 2 un mélange 5:4 = 4.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6361, 6364 (1954); J. H. Brewster, J. Patterson et D. A. Fidler, *Ibid.* **76**, 6368 (1954).
- ²D. Staschewski, *Angew. Chem.* **71**, 726 (1959).
- ³T. Nakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3900, 3906, 3909 (1960).
- ⁴E. Wenkert, J. Zylber, E. Kariv et K. Kavkova, Communication personnelle; E. Kariv, Thèse, The Weizmann Institute of Science (1967).
- ⁵B. R. Davis et P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc. C* 2006 (1966).
- ⁶E. Wenkert et E. Kariv, *Chem. Commun.* 570 (1965).
- ⁷J. G. St. C. Buchanan et P. D. Woodgate, *Quart. Rev.* **23**, 522 (1969).
- ⁸T. J. Curphey, C. W. Amelotti, T. P. Layloff, R. L. McCartney et J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2817 (1969); cf. également W. T. Borden et T. Ravindranathan, *J. Org. Chem.* **36**, 4125 (1971); D. H. Gibson et C. H. De Puy, *Chem. Rev.* **74**, 605 (1974).
- ⁹E. L. Martin, *Organic Reactions*, Vol. 1, p. 155. Wiley, New York (1942).
- ¹⁰I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, *Tetrahedron Letters* 3045 (1969).
- ¹¹O. P. Vig et R. Ya. Levina, *Zhur. obshch. Khim.* **31**, 1817 (1961).
- ¹²D. Vörländer et K. Kunze, *Ber.* **59**, 2078 (1926).
- ¹³A. Maccioni et E. Marongiu, *Ann. Chim. (Italie)* **48**, 557 (1958); *Ibid.* **49**, 1283 (1959).
- ¹⁴H. M. Walton, *J. Org. Chem.* **22**, 1165 (1957).
- ¹⁵M. Le Brazidec, *C.R. Acad. Sci.* **159**, 774 (1914).
- ¹⁶D. A. Duff et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 87 (1934).
- ¹⁷A. C. Huitric et W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 614 (1956).
- ¹⁸R. Fusco, F. Tenconi, C. Pirola et M. Riva, *Farmaco (Pavia) Ed. Sci.* **20**, 393 (1965).
- ¹⁹W. Treibs et M. Weissenfels, *Chem. Ber.* **93**, 1374 (1960).
- ²⁰T. A. Nasyr et S. V. Zavgorodnii, *Ukr. Khim. Zh.* **30**, 1073 (1964) [*C.A.* **62**, 5214f (1965)].
- ²¹I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, *Chem. Commun.* 1065 (1969).
- ²²J. P. Freeman, *J. Org. Chem.* **29**, 1379 (1964).
- ²³M. W. Cronyn et G. H. Riesser, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1664 (1953).
- ²⁴H. G. Blanc, *C.R. Acad. Sci.* **144**, 1358 (1907).