

par Georges LE GUILLANTON.

(Équipe de recherche du CNRS n° 14, Université Catholique de l'Ouest, BP 858, 49-Angers.)

(Manuscrit reçu le 31.1.69.)

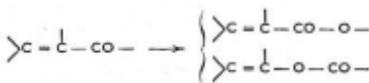
Tous les agents époxydants réagissent sur les alkylidène-2 cyclopentanones selon la réaction de BAYER-VILLIGER, en donnant, non des époxycétones, mais des acides δ -cétoniques avec de bons rendements. En particulier l'action de l'eau oxygénée en milieu basique est nouvelle; à côté de l'acide δ -cétonique on isole l'ester correspondant de l'alcool utilisé comme solvant.

En 1921 WEITZ et SCHEFFER (1) préparèrent pour la première fois des époxycétones en faisant réagir l'eau oxygénée en milieu basique sur des cétones α -éthyléniques.

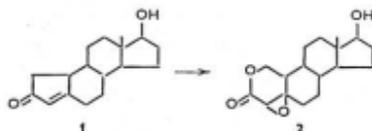


La technique a été améliorée par NAZAROV et AKHREM (2) et cette réaction constitue une méthode de choix pour la préparation des époxycétones (3). Elle a été abondamment utilisée mais habituellement avec des cétones α -éthyléniques linéaires et peu encombrées. Les cyclénones donnent aussi de bons résultats; par contre les travaux sur les alkylidène-2 cyclopentanones sont très peu nombreux. A notre connaissance la littérature ne cite que la pulgène (4), la benzylidène-2 cyclohexanone (5) et la benzylidène-2 cycloheptanone (5). La même réaction tentée par HOUSE (5) sur la benzylidène-2 cyclopentanone ne donne pas l'époxyde attendu mais l'auteur n'indique pas la nature des produits obtenus.

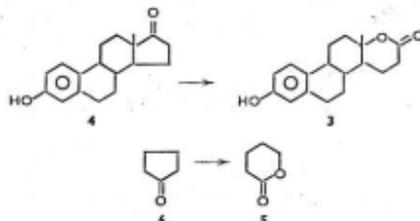
Dans les conditions opératoires de NAZAROV et AKHREM (2) la formation d'époxyde est exclusive. On n'isole jamais des esters ou des lactones. Ceux-ci se forment lors du traitement des cétones α -éthyléniques par les peracides, la réaction est habituellement connue sous le nom de réaction de BAYER-VILLIGER



Depuis la publication d'une note préliminaire sur le comportement des alkylidène-2 cyclopentanones (6), que nous développerons plus loin, LEVINE (7) indique que l'action de l'eau oxygénée à 30 % en présence de soude, sur l'A-nor-testostérone 1 conduit à une époxy lactone 2.



Ce résultat est à rapprocher du travail de WESTERFELD (8) qui, dans des conditions opératoires différentes, obtient la lactone 3 à partir de l'estrone 4 et la δ -valérolactone 5 à partir de la cyclopentanone 6.

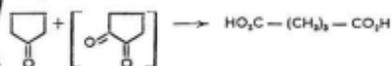
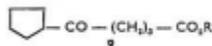
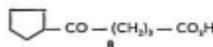


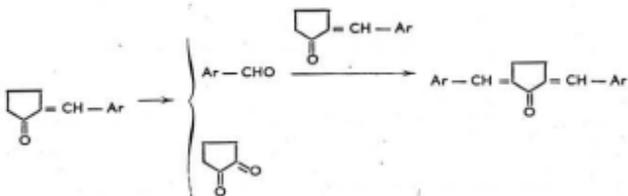
Notre travail décrit les résultats obtenus lors de l'action de l'eau oxygénée en milieu basique sur les alkylidène-2 cyclopentanones, selon la technique opératoire décrite par NAZAROV et AKHREM (2), complétée par la neutralisation exacte de la soude par H_2SO_4 à 10 % et la distillation ultérieure de l'alcool utilisé comme solvant, sous pression ordinaire.

La cyclopentylidène-2 cyclopentanone 7, contrairement aux prévisions, fournit deux produits principaux isolés après distillation. L'identification a été possible grâce à la spectroscopie infrarouge, à l'analyse élémentaire des produits et de leurs dérivés caractéristiques. Il s'agit de l'acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique 8 et de son ester 9 de l'alcool utilisé comme solvant. La structure δ -cétonique se trouve confirmée par la lactonisation spontanée du produit de réduction de l'acide 8, par le borohydrure de potassium.

Les rendements respectifs en acide et en ester sont de 25 et 60 %. L'ester cétonique se forme lors de la distillation du solvant (alcool éthylique ou alcool méthylique) sous pression normale. L'estérification commence à la température ambiante et nous avons vérifié qu'elle était presque complète après un chauffage rapide d'un mélange d'acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique et d'éthanol en présence d'une trace d'acide sulfurique.

Si après époxydation on distille le solvant sans acidifier le mélange réactionnel on obtient toujours l'acide δ -cétonique et une quantité plus faible d'ester.





Au cours de la réaction d'époxydation on note aussi une coupure partielle de la double liaison éthylénique avec formation de cyclopentanone et de cyclopentanedione-1,2; cette dernière n'a pu être isolée car elle s'oxyde ultérieurement en acide glutarique qui a été identifié. Le taux de coupure de la double liaison carbone-carbone est de l'ordre de 5 à 10 %.

Cette réaction a été étendue à plusieurs alkylidène-2 (méthylène, isopropylidène, butylidène, benzylidène et furfurylidène) cyclopentanones. Dans tous les cas on note une coupure partielle de la double liaison; lors de la réaction effectuée sur la benzylidène et la furfurylidène-2 cyclopentanone, l'aldéhyde libéré par coupure (benzaldehyde ou furfural) réagit sur la cétone de départ en conduisant à la dibenzylidène ou à la difurfurylidène-2,5 cyclopentanone.

Avec la méthylène-2 cyclopentanone, d'accès difficile et se polymérisant rapidement, on a opéré sur une faible quantité et seul l'acide β -cétonique a pu être caractérisé après saponification du mélange réactionnel.

Dans le cas de la furfurylidène-2 cyclopentanone la faible stabilité thermique des produits formés nous a aussi obligé à saponifier le mélange réactionnel et seul l'acide cristallisé est isolé, après acidification de la couche aqueuse.

Certains produits obtenus sont connus et les constantes sont en bon accord avec celles données dans la littérature.

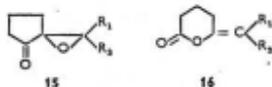
Les résultats semblent indiquer que la réaction est du type BAEYER-VILLIGER.

Nous avons vérifié que la présence de la double liaison était indispensable pour observer cette réaction; le traitement effectué sur la cyclopentyl-2 cyclopentanone redonne le produit de départ inaltéré. Ce résultat constitue une différence avec le travail de WESTERFELD (8).

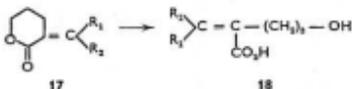
La phényl-2 cyclopentanone **10** se comporte différemment. A côté de l'acide phényl-5 oxo-5 valérique (11) (35-40 %) on isole une dicétone bicyclique (25 %): le dioxo-2,2' diphényl-1,1' bicyclopentyle **12** par oxydation duplicative. La structure a été confirmée par hydrogénation par le borohydrure de potassium en dihydroxy-2,2' diphényl-1,1' bicyclopentyle **13**.

Une oxydation duplicative du même type a été observée récemment par des auteurs russes (9) lors de l'oxydation de la phényl-2 indanedione-1,3 **14** par le ferriocyanure de potassium en milieu basique.

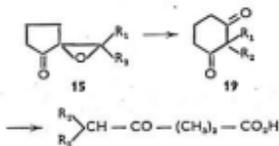
Pour expliquer la formation de l'acide β -cétonique et de son ester on peut supposer deux stades intermédiaires: soit une époxycétone **15**, soit une lactone éthylénique **16**.



La lactone isomère **17** ne se forme pas car, beaucoup plus stable, elle s'isolerait facilement et après ouverture elle conduirait à un acide alcool éthylénique **18**.



Selon HOUSE (5) et ROBINSON (10), en présence de catalyseurs acides: complexe éther-BF₃ ou H₂SO₄, une époxycétone du type **15** se réarrangerait en dialyl-2,2 cyclohexanedione-1,3 **19** qui s'ouvrirait ensuite en milieu basique pour donner l'acide β -cétonique.



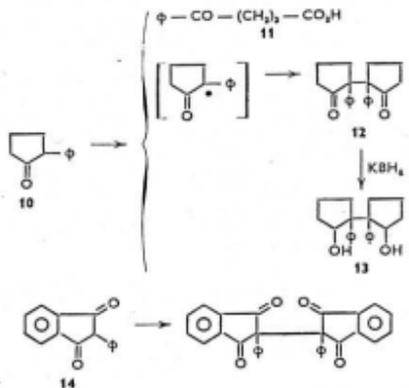
Dans les conditions expérimentales nous n'utilisons à aucun moment un milieu acide fort.

Un autre réarrangement des époxycétones, en milieu basique, proposé par OLORSON et coll. (11) conduirait à des acides α -alcools.

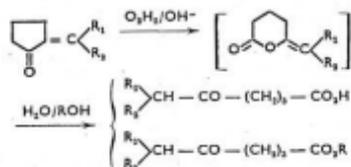


Nous avons constaté que l'époxyde de la benzylidène-2 cyclohexanone (5) demeurait inaltéré après chauffage à reflux dans un mélange eau-éthanol en présence d'une trace de soude ou d'acide sulfurique, c'est-à-dire dans nos conditions expérimentales d'époxydation. Ce comportement nous fait écarter l'hypothèse du passage par l'intermédiaire de l'époxycétone.

Nous pensons plutôt que la réaction d'époxydation évoluerait par l'intermédiaire d'une lactone d'énol **16** (réaction du type BAEYER-VILLIGER). Cette lactone, peu stable, réagirait sur le mélange réactionnel, constitué d'eau et d'alcool, pour donner l'acide et l'ester β -cétoniques.



Nous avons tenté de suivre cette réaction par spectroscopie UV mais la présence de trop nombreux composés à forte absorption rend l'interprétation impossible.



D'autres méthodes ont été essayées sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone, méthodes qui conduisent habituellement aux époxycétones.

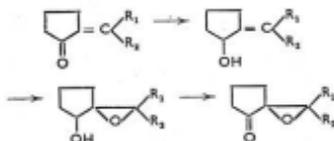
1° L'hydroperoxyde de tertio-butyle (12) et l'hypochlorite de sodium (13) ne donnent aucune réaction.

2° Le mélange benzonitrile- H_2O_2 (14), en milieu basique, conduit uniquement à l'acide δ -cétonique. A notre connaissance c'est la première fois que l'on observe une réaction de BAEYER-VILLIGER avec ce réactif.

3° L'action du N-bromosuccinimide (15) conduit à la bromhydrine qui sous l'action de la soude ne donne aucun produit défini.

La réaction de DARZENS entre la bromo-2 cyclopentanone et l'aldéhyde benzoïque est négative.

Nous avons aussi repris une méthode indirecte essayée sans succès par HOUZE et WASON (5) qui consiste à hydrogéner la cétone α -éthylénique en alcool α -éthylénique, à époxyder celui-ci par l'acide peracétique et enfin à oxyder l'époxy-alcool.



Lorsque R_1 et R_2 sont des radicaux alkyles, les alcools éthyléniques ne sont pas stables en milieu acide et l'emploi de l'acide peracétique provoque la déshydratation avec formation d'un diène. En milieu basique, avec l'eau oxygénée, on note seulement une coupure de la double liaison avec formation de cyclopentanone et d'acide glutarique. La présence d'un radical aromatique stabilise l'alcool éthylénique, malheureusement l'époxydation et l'oxydation ne sont pas des réactions quantitatives et il est impossible d'obtenir un produit pur.

Enfin nous avons vérifié que les agents d'époxydation acides conduisaient normalement à l'acide δ -cétonique (acide peracétique, persulfate de potassium en milieu sulfurique).

Ce travail nous a permis de mettre en évidence le comportement anormal des alkylidène-2 cyclopentanones vis-à-vis de l'eau oxygénée en milieu basique; lorsque les cétones éthyléniques sont d'un accès facile cette réaction constitue une méthode de préparation intéressante des acides δ -cétoniques et de leurs esters.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Alkylidène-2-cyclopentanones.

Cyclopentylidène-2 cyclopentanone.

$E_{b_{21}} = 133-135^\circ$; elle nous est fournie gracieusement par les Usines Chimiques Rhône-Poulenc.

Isopropylidène-2 cyclopentanone.

$E_{b_{21}} = 109-110^\circ$; elle est préparée selon CORNUBERT et BORREL (16).

Butylidène-2 cyclopentanone.

Dans un premier stade on prépare le morpholino-cyclopentane à partir de 84 g (M) de cyclopentanone et 100 g de morpholine selon STORX et coll. (17). Après élimination du solvant et des fractions volatiles, sous pression réduite, on ajoute au résidu d'énamine 50 g d'aldéhyde butyrique et 300 cm³ de benzène. Au bout de 31 h de chauffage à reflux la libération d'eau est terminée. On lave la couche benzénique à l'acide chlorhydrique 5 N, sèche et distille.

$E_{b_{11}} = 101-102^\circ$; $n_D^{20} = 1,4842$. Rdt = 60-65 %.

Méthylène-2 cyclopentanone.

$E_{b_{11}} = 65-68^\circ$. Cette cétone, peu stable, est préparée selon ROTZ (18), en remplaçant la piperidine par la morpholine. Nous avons isolé le chlorhydrate de morpholino-méthyl-2 cyclopentanone: $F = 157^\circ$.

Benzylidène-2 cyclopentanone.

$E_{b_{12}} = 170-177^\circ$; $F = 69-71^\circ$. Elle est préparée par condensation du benzaldéhyde sur la cyclopentanone, soit en présence de morpholine (19), soit en présence de soude (20). Les rendements sont très voisins.

Furfurylidène-2 cyclopentanone.

$E_{b_{12}} = 152^\circ$; $F = 60^\circ$. Préparée selon WALTON (21).

Action de l'eau oxygénée sur les alkylidène-2 cyclopentanones.

A une solution d'alkylidène-2 cyclopentanone (M/2) dans 300 cm³ de méthanol ou d'éthanol, refroidie à -10° on ajoute simultanément par deux ampoules à brome 122 cm³ d'eau oxygénée à 15 % et 18 cm³ de soude 4 N en réglant l'addition pour que la température ne s'élève pas (20 mn environ). Après reprise de la température ambiante on neutralise la soude par une solution d'acide sulfurique à 10 %.

Lorsque l'on utilise la benzylidène ou la furfurylidène-2 cyclopentanone il convient de filtrer la dibenzylidène ou la difurfurylidène-2,5 cyclopentanone.

La majeure partie de l'éthanol est éliminée par distillation sous pression normale. La couche organique est extraite à l'éther; on sèche les extraits éthers sur Na_2SO_4 , élimine l'éther puis distille sous pression réduite.

On recueille en tête l'ester δ -cétonique (60 %) puis l'acide δ -cétonique (25 %) et, en fin de distillation, l'acide glutarique. Celui-ci a été identifié par dosage à la soude, par son point de fusion, $F = 98^\circ$ et par celui de son amide, $F = 224^\circ$.

Les constantes des esters et des acides δ -cétoniques obtenus par cette méthode sont réunies dans le tableau I. Les spectres IR sont conformes à la structure proposée.

Acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique 1.

Afin de vérifier que les produits passant en tête de distillation étaient des esters, nous avons saponifié le cyclopentyl-5 oxo-5 valérate d'éthyle de la manière suivante. On chauffe à reflux pendant 19 h, 22 cm³ d'éthanol, 8 g de potasse, 20 cm³ d'eau et 16 g de l'ester supposé, distillant entre 147 et 152° sous 15 mm. Après addition d'acide sulfurique jusqu'à pH acide, extraction à l'éther et séchage, la distillation fournit 13 g d'acide; $E_{b_{12}} = 192-194^\circ$; $F = 24-25^\circ$; semicarbazone, $F = 192,5^\circ$.

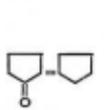
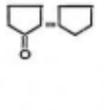
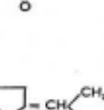
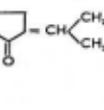
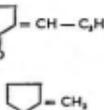
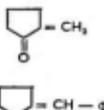
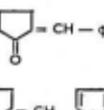
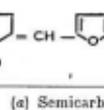
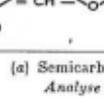
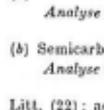
Cyclopentyl-5 valérolactone.

On procède à la réduction de l'acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique par KBH_4 selon une technique déjà décrite (27) en ajoutant suffisamment de soude à 10 % pour que le milieu soit basique. $E_{b_{12}} = 170-171^\circ$; $n_D^{20} = 1,4853$; $d_4^{20} = 1,061$; Rdt = 65 %.

Analyse $C_{10}H_{18}O_2$. Calc. %: C 71,42 H 9,52
Tr. : 71,3 9,5.

Infrarouge: $\nu_{CO} = 1730$ cm⁻¹, forte.

TABLEAU I

Cétone α - β éthylénique	Produits obtenus	Formule brute	Eb° _{mm}	F _{max}	n_D^{20}	d_4^{20}	Analyse				
							Calc. %		Tr. %		
							C	H	C	H	
	 -CO-(CH ₂) ₃ -CO ₂ CH ₃	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	155-157 ₁₈		1,465 0 ¹⁸	1,026 ¹⁸	66,66	9,09	66,6	9,1	
	 -CO-(CH ₂) ₃ -CO ₂ C ₂ H ₅ (a)	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	156 ₁₈		1,460 6 ¹⁸	1,021 ¹⁸	67,92	9,43	68,2	9,6	
	 -CO-(CH ₂) ₃ -CO ₂ H (b)	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	195-196 ₂₀	24-25°	1,479 4 ²¹	1,103 ¹⁸	65,21	8,69	65,2	8,6	
	 -CH(CH ₂) ₂ -CO-(CH ₂) ₃ -CO ₂ C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	121-123 ₂₃		1,458 8 ²¹	1,015 ²¹	64,51	9,68	64,6	9,0	
	 -CH(CH ₂) ₂ -CO-(CH ₂) ₃ -CO ₂ H (c)	C ₉ H ₁₄ O ₂	170-172 ₂₃		1,446 5 ²¹	1,065 ²¹					
	 -CH-C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	150-155 ₂₀		1,443 5 ²¹	0,993 ²³	66,00	10,00	64,15	9,50	
	 -CH ₃	CH ₂ -CO-(CH ₂) ₃ -CO ₂ H (e)	C ₆ H ₁₀ O ₂	145-160 ₁₈							
	 -CH- ϕ	ϕ -CH ₂ -CO-(CH ₂) ₃ -CO ₂ C ₂ H ₅ (f)	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180-182 ₁₀		1,511 0 ¹⁷	1,122 ¹⁷	71,79	7,69	72,2	7,8
	 -CH- ϕ	ϕ -CH ₂ -CO-(CH ₂) ₃ -CO ₂ H (g)	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	220 ₂₀	58,5°		69,90	6,80	71,25	6,7	
	 -CH- 	 -CH ₂ -CO-(CH ₂) ₂ -CO ₂ H (h)	C ₁₀ H ₁₂ O ₄		60,5°		61,22	6,12	61,3	6,2	

(a) Semicarbazone, F = 95°.

Analyse C₁₃H₂₂N₂O₂: Calc. %: C 57,99 H 8,55 N 15,61
Tr. : 58,4 8,35 15,55.

(b) Semicarbazone, F = 194°.

Analyse C₁₁H₁₈N₂O₂: Calc. %: C 54,77 H 7,88 N 17,42
Tr. : 54,6 7,6 17,4.

Litt. (22): acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique, F = 22-25°; semicarbazone, F = 181-182°.

(c) Semicarbazone, F = 193°.

Analyse C₉H₁₇N₂O₂: Calc. %: C 50,23 H 7,90 N 19,53
Tr. : 49,6 7,9 19,45.Litt. (23): acide méthyl-6 oxo-5 heptanoïque; Eb₄ = 143-146°; n_D^{20} = 1,444 9; semicarbazone, F = 183-184°.(d) Litt. (24): Eb₃ = 140-141°; F = 43°.

Semicarbazone, F = 131°; litt. (24), F = 140-141°.

Analyse C₁₂H₁₈N₂O₂: Calc. %: C 52,40 H 8,29 N 18,34
Tr. : 53,85 8,35 17,4.(e) Litt. (25): Eb_{3,5} = 130-133°.

Semicarbazone, F = 176°; litt. (25), F = 174,5°.

(f) Avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine on obtient des cristaux oranges, F = 240° (EtOH); l'analyse indique que le réactif attaque la fonction carbonyle et la fonction ester.

Analyse C₂₄H₂₂N₄O₈: Calc. %: C 50,88 H 3,88 N 19,78
Tr. : 53,3 3,85 20,0.

(g) Litt. (26): F = 62,5°.

Semicarbazone, F = 176-177° (EtOH); litt. (21), F = 162-163°.

Analyse C₁₀H₁₁N₂O₂: Calc. %: C 59,31 H 6,46 N 15,97
Tr. : 59,5 6,9 15,9.

(h) Semicarbazone: F = 144,5° (EtOH-eau).

Analyse C₁₁H₁₃N₂O₄: Calc. %: C 52,16 H 5,93 N 16,60
Tr. : 52,2 5,8 16,5.

Cyclopentyl-5 oxo-5 valérate d'éthyle, 9, R = C₂H₅.

On chauffe à reflux pendant 6 h, 31 g (M/6) d'acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique, 20 cm³ d'eau, 100 cm³ d'éthanol et 3 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 10 %. Après distillation de l'alcool, extraction à l'éther, séchage, la distillation fournit 24 g d'ester: Eb₁₄ = 155-162°; n_D²⁰ = 1,4615.

Le spectre IR est identique à celui de l'ester obtenu lors de l'époxydation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone.

Action de l'eau oxygénée sur la phényl-2 cyclopentanone.

La phényl-2 cyclopentanone est préparée selon CHRISTOL (28). Pour l'action de l'eau oxygénée on opère selon la technique décrite sur une demi-mole de cétone; on constate qu'il faut doubler la quantité de soude à N pour maintenir le mélange réactionnel basique.

Après distillation de l'éthanol, l'addition d'éther provoque la précipitation de 18 g de cristaux blancs de dioxo-2,2' diphenyl-1,1' bicyclopentyle 12), F = 203° (EtOH-benzène). Rdt = 24 %.

Analyse C₂₂H₂₀O₂: Calc. %: C 83,02 H 6,92
Tr. : 83,1 6,8.

Infrarouge: ν_{CO} = 1 725 cm⁻¹ forte.

La distillation de la couche étherée permet de récupérer 33 g (41 %) de phényl-2 cyclopentanone.

Après acidification de la couche aqueuse on isole 30 g (33 %) d'acide benzoyl-4 butyrique. F = 127° (eau).

Dihydroxy-2,2' diphenyl-1,1' bicyclopentyle 13.

On chauffe à reflux pendant 24 h, 9,5 g de dioxo-2,2' diphenyl-1,1' bicyclopentyle 12, 500 cm³ d'éthanol, 2 g de KBH₄ et 20 cm³ d'eau. Après distillation de l'alcool le résidu cristallise F = 220° (EtOH-eau).

Infrarouge: forte bande à 3 400 cm⁻¹, aucune absorption à 1 725 cm⁻¹.

Analyse C₂₂H₂₀O₂: Calc. %: C 81,98 H 8,07
Tr. : 81,90 7,90.

Action du mélange C₆H₆ - CNH₂O₂ sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone.

Dans un tricol de 1 l on place 82,5 g (0,55 M) de cyclopentylidène-2 cyclopentanone, 52 g (0,5 M) de benzonitrile, 10 g de bicarbonate de sodium et 300 cm³ de méthanol, puis on ajoute sous agitation, 56 g d'eau oxygénée à 30 %. La température demeure sensiblement constante. Après 32 h d'agitation à température ambiante il reste encore 15 % d'oxygène actif. Pour achever la réaction il est nécessaire de chauffer 3 h à 70°. Après distillation de l'alcool méthylique on extrait à l'éther, sèche sur Na₂SO₄, chasse le solvant, puis distille l'excès de benzonitrile sous pression réduite. L'addition d'éther de pétrole au résidu provoque la précipitation de 16,3 g de benzamide. La distillation du filtrat donne deux fractions principales:

45 g, Eb₁₈ = 90-132° (mélange de benzonitrile et de cyclopentylidène-2 cyclopentanone).

22 g, Eb₁₈ = 170-200°.

Cette dernière fraction est essentiellement constituée d'acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique. Semicarbazone, F = 189° (EtOH).

On récupère encore 8 g de cet acide en acidifiant la couche aqueuse. Rendement total = 30 %.

Action des peroxydes sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone.

1° Acide persulfurique (mélange K₂S₂O₈ - H₂SO₄).

On opère sur 15 g (M/10) de cyclopentylidène-2 cyclopentanone selon la technique de FAGERSON (29). On isole 7,5 g d'acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique. Rdt = 41 %. Eb₁₈ = 185-195°. Semicarbazone, F = 189°.

En fin de distillation on récupère environ 1 g d'acide glutarique.

2° Acide peracétique.

L'acide peracétique est préparé selon (30).

En opérant à 35° on obtient l'acide cyclopentyl-5 oxo-5 valérique avec un rendement de 49 %.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. WEITZ et A. SCHEFFER, *Ber.*, 1921, **54**, 2327.
- (2) I. N. NAZAROV et A. A. AKHREK, *Zh. obshch. Khim.*, 1950, **20**, 2183.
- (3) J. L. PIERRE, *Ann. Chim.*, 1966, p. 159.
- (4) E. KLEIN et G. OULOFF, *Tetrahedron*, 1963, **19**, 1091.
- (5) H. O. HOUSE et R. L. WASSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 4394.
- (6) G. LE GUILLANTON, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 38.
- (7) S. D. LEVINE, *J. org. Chem.*, 1966, **31**, 3189.
- (8) W. WESTERFELD, *J. biol. Chem.*, 1942, **143**, 177; *Chem. Abstr.*, 1942, **36**, 3184.
- (9) L. P. ZALUKAYEV et V. N. BELVAEV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1967, **475** (5), 2385; *Chem. Abstr.*, 1968, **49**, 10300.
- (10) J. W. AGER, F. A. EASTWOOD et R. ROBINSON, *Tetrahedron*, 1966, *supp* n° 7, 277.
- (11) G. R. TREUS, H. STANGE et R. A. OLOFSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89** (24), 6257.
- (12) N. C. YANG et R. A. FINNIGAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 5845.
- (13) S. MARJOR, *J. org. Chem.*, 1963, **28**, 250.
- (14) G. B. PAYNE, *Tetrahedron*, 1962, **18**, 763.
- (15) P. BARNET, J. L. PIERRE et R. HEILMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1967 (12), 4735.
- (16) R. CORNUBERT et C. BORREL, *Bull. Soc. chim.*, 1930, **47**, 962.
- (17) G. STORK, A. BRIZOLARA, H. LANDESMAN, J. SEMUSOVIC et R. TERREL, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, **85**, 207.
- (18) H. J. ROTH, C. SCHWENKE et G. DYORAK, *Arch. Pharm.*, 1965, **298** (5), 326.
- (19) L. BIRKOFER, SUNGMAN KIM et H. DIETER ENGELS, *Ber.*, 1963, **95**, 1495.
- (20) W. S. EMMERSON, G. H. BIRCH et G. I. LONGLEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 1312.
- (21) H. M. WATSON, *J. org. Chem.*, 1957, **22**, 1161.
- (22) J. ENGLISH, G. W. BARBER et L. J. LAPIDES, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 2859.
- (23) I. N. NAZAROV et S. I. ZAV'YALOV, *Zh. obshch. Khim.*, 1953, **23**, 1703; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 13667.
- (24) A. E. PLATE et A. A. MEL'NIKOV, *Zh. obshch. Khim.*, 1960, **30**, 935; *Chem. Abstr.*, 1961, **55**, 411.
- (25) R. BERTOCCHIO et J. DEBUX, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 823.
- (26) R. LUKAS, A. FABRYTOVA, S. DOLEZAL et L. NOVOTNY, *Coll. Czech. chem. Comm.*, 1960, **25**, 1063.
- (27) G. LE GUILLANTON, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 614.
- (28) H. CHRISTOL, *Thèse*, Montpellier, 1954.
- (29) T. H. PARLIMENT, M. W. PARLIMENT et I. S. FAGERSON, *Chem. and Ind.*, 1966, **44**, 1848.
- (30) *Organic Reactions*, John Wiley, New York, 1953, tome 7, 395.