

ETUDE DES REACTIONS PROVOQUEES PAR L'HYDRURE DE SODIUM DANS L'HEXAMETHYLPHOSPHOTRIAMIDE (HMPT) ANHYDRE OU AQUEUX*

P. CAUBERE et J. MOREAU

Laboratoire de Chimie organique VII, 17 ter rue P. Collomp, 63—Clermont-Ferrand

(Received in France 3 December 1968; Received in the UK for publication 17 January 1969)

Résumé—L'action de NaH sur divers halogénures benzyliques, au sein du HMPT anhydre, peut conduire à des réactions de réduction, doublement ou élimination. La bromacétophénone et le bromacétate d'éthyle donnent des dérivés cyclopropaniques dans de bonnes conditions.

Le dibromo-7,7 norcarane est réduit en bromo-7 norcaranes *cis* et *trans*. L'eau joue un rôle important dans ces réactions, dont elle peut modifier totalement le cours. Enfin, des solutions bleues paramagnétiques sont obtenues par addition de HMPT aqueux à une suspension de NaH dans le HMPT anhydre. L'origine de ces solutions est discutée.

Abstract—NaH reactions with several benzyl halides in anhydrous HMPT, can give reduction, coupling or elimination reactions. Phenacyl bromide and ethyl bromacetate give cyclopropane compounds in good conditions. 7,7-dibromonorcarane is reduced to 7-bromonorranes *cis* and *trans*.

An important part is played by water in these reactions and can entirely modify the results. Furthermore blue paramagnetic solutions are obtained by addition of aqueous HMPT to NaH suspension in anhydrous HMPT. The source of these solutions is discussed.

INTRODUCTION

DIVERS halogénures benzyliques, soumis à l'action de bases telles que NaNH_2 dans NH_3 liquide,¹ dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) pur ou en mélange avec d'autres solvants,² ou *t*-BuOK au sein du diméthylsulfoxyde (DMSO),³ conduisent à des stilbènes par élimination intermoléculaire. Cependant, l'un de nous a montré² que le bromure de benzyle traité par NaNH_2 en milieu HMPT–benzène, conduit essentiellement à la tribenzylamine; l'emploi de NaH dans le HMPT pur devait éliminer cet inconvénient. En fait, on obtient du bibenzyle accompagné d'un peu de toluène (formé avant hydrolyse).² Il nous a paru intéressant de poursuivre plus en détail l'étude de cette réaction qui, étant donné sa grande simplicité de mise en oeuvre, est susceptible d'applications synthétiques.

Enfin, nous avons constaté qu'il se formait parfois, à côté des produits signalés ci-dessus, un composé lourd identifié depuis à l'oxyde de benzyle.

Ceci nous a menés, comme nous le verrons dans la dernière partie du présent travail, à étudier l'influence de l'eau sur le cours de nos réactions. Dans tous les cas, celles-ci sont réalisées en milieu hétérogène.

ACTION DE NaH SUR QUELQUES DERIVES HALOGENES EN MILIEU H.M.P.T. ANHYDRE

Cas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{X}$

Nous avons réuni quelques-uns des essais effectués dans le Tableau 1.

* Travail effectué dans le cadre de la RCP 118 "Solvants moléculaires".

TABLEAU I*

No.	Réactifs (M)	Solvant (ml)	NaH (M)	Température	Temps (h)	Produits obtenus	Rdt %†
1	$C_6H_5-CH_2Br$ (0.1)	HMPT 25	0.104	50	3	$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ $C_6H_5-CH_3$	69 (75)‡ 18
2	$C_6H_5-CH_2Br$ (0.04) hexa-phénylétthane (0.03)	HMPT 50	0.042	60	3	$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ $C_6H_5-CH_3$	65 20
3	$C_6H_5-CH_2Br$ (0.1) cumène (0.1)	HMPT 50	0.104	50-60	3	$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ $C_6H_5-CH_3$ $C_6H_5-CH(CH_3)_2$	55 18 récupéré quantitativement
4	$C_6H_5-CH_2Br$ (0.1)	THF 50	0.104	60	70	$C_6H_5-CH_2Br$ $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ $C_6H_5-CH_3$	75 10
5	$C_6H_5-CH_2Cl$ (0.08)	HMPT 50	0.083	60	50	$C_6H_5-CH_2Cl$ $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ $C_6H_5-CH_3$	≤ 5 20 18
6	$C_6H_5-CH_2Cl$ (0.15)	HMPT 25	0.156	50	75	$C_6H_5-CH_2Cl$ $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ $C_6H_5-CH_3$	40 11 44 (54)‡ 18

* Voir détails dans partie expérimentale.

† Par rapport à l'halogénure mis en jeu.

‡ Rdt brut.

Avec le bromure de benzyle, après un certain temps d'initiation, la réaction, accompagnée d'un fort dégagement gazeux,* peut devenir très violente. Le bibenzyle est généralement obtenu avec de bons rendements (No. 1).

La première question qui se pose est de savoir si le mécanisme qui intervient est radicalaire ou ionique. La deuxième hypothèse nous paraît la plus probable pour les raisons suivantes :

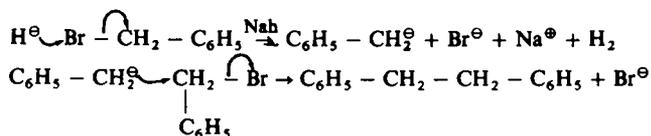
Le solvant joue un rôle très important ; la réactivité du bromure de benzyle devient beaucoup plus faible quand on remplace le HMPT par du THF (No. 1, 4).

La présence d'hexaphényléthane (HPE), inhibiteur de radicaux,⁵ ne modifie pas le cours de la réaction (No. 2).

De même, en présence de cumène,⁶ nous n'avons pu mettre en évidence de dicumyle (No. 3). On constate tout au plus une légère diminution de réactivité, due au fait que le solvant n'est plus du HMPT *pur*.

Enfin les résultats que nous exposerons ci-dessous s'accordent bien avec l'hypothèse ionique.

Pour la réaction de doublement nous proposons le mécanisme suivant :



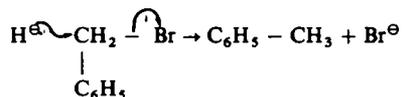
Il découle des observations ci-après :

Le toluène n'est pas responsable de la formation du bibenzyle ;²

Dans nos conditions le trans stilbène n'est pas réduit en bibenzyle ;

Le chlorure est bien moins réactif que le bromure, ce qui est en accord avec le fait que H^{\ominus} est une base molle,⁷ et que Br est un acide plus mou que Cl.

Quant à la réduction en toluène, nous pouvons l'expliquer par l'hypothèse suivante :



mais nous verrons par la suite que ce schéma doit être trop simpliste et que le HMPT doit intervenir au cours de ces réductions par un mécanisme que nous n'avons pas encore éclairci.

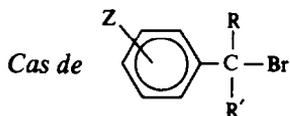
Dès maintenant, deux questions se dégagent :

(a) Quels que soient les bromures benzyliques, NaH au sein du HMPT provoque-t-il toujours des réactions de doublement ou peut-il, suivant la nature du substrat, se comporter comme une base ordinaire et attaquer un hydrogène (acide dur) conduisant ainsi aux éliminations habituelles ?

(b) La base molle H^{\ominus} attaque-t-elle réellement le brome (acide mou) ?

* Nous n'avons pas mesuré la quantité d'hydrogène dégagé, les renseignements tirés de telles mesures auraient été de peu d'utilité puisque Normant et Cuvigny⁴ ont montré la formation du complexe H_2 , HMPT.

Nous avons tenté d'y répondre grâce au travail exposé ci-dessous.

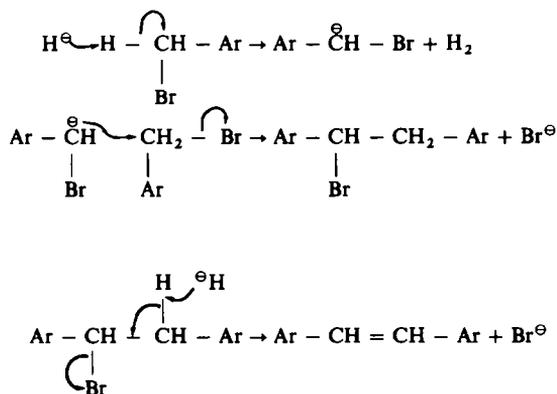


Il est logique de penser que l'attaque éventuelle d'un hydrogène est liée à sa mobilité. Il paraissait donc intéressant, afin de répondre à la première question, d'étudier des bromures benzyliques possédant, sur le carbone porteur de l'halogène, un ou plusieurs hydrogènes d'acidité variable d'un halogénure à l'autre. Ceci nous a conduit à examiner les dérivés bromés réunis dans le Tableau 2 (No. 7 à 13).

Il paraissait également intéressant d'examiner le comportement de NaH vis-à-vis d'un bromure ne possédant pas d'hydrogènes benzyliques, mais susceptible de subir une réaction d'élimination intramoléculaire. Nous avons choisi le bromure de cumyle Tableau 2 (No. 14) car de plus il pouvait nous apporter des renseignements complémentaires sur la nature ionique ou radicalaire de nos réactions.

Les résultats obtenus dans les essais No. 7 à 10 conduisent à la remarque suivante: si l'on considère les constantes σ° de Taft,⁸ on voit que le groupement $C\equiv N$ est celui pour lequel l'hydrogène benzylique doit être le plus acide. Donc la base H^\ominus , bien que "molle" peut, même en présence d'un brome (acide "mou") attaquer un hydrogène (acide "dur"), si ce dernier est suffisamment mobile. Ceci est en accord avec une remarque de Pearson et Songstad⁹ sur le fait que la notion de "dureté" et de "mollesse" ne doit pas éliminer toute autre considération dans l'étude des réactivités.

Nous retrouvons donc, dans le cas du bromure de *p*-cyanobenzyle, la réaction classique d'élimination dont le mécanisme, par analogie avec ce que l'on trouve dans la littérature^{1, 3} peut s'écrire:



La conclusion précédente est bien vérifiée dans le cas du bromodiphényl méthane et du bromo-9 fluorène (No. 11 et 12) dont les hydrogènes benzyliques sont acidifiés par la présence d'un second noyau aromatique et pour lesquels on observe l'élimination intermoléculaire.

Par contre, dans le bromo-1 phényl-1 éthane (No. 13) l'acidité de l'hydrogène benzylique, ainsi que la stabilité d'un carbanion éventuel, sont diminuées par suite de la présence du groupement méthyle. De plus, ce dernier possède des hydrogènes

TABLEAU 2*

No.	Réactifs (M)	HMP (ml)	NaH (M)	Température	Temps (min)	Produits obtenus	Rdt %†
7	$o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$ (0.1)	50	0.104	55-65	240	$o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	58
						$o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	30
8	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$ (0.05)	25	0.052	50-60	240	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	70
						$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	18
9	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$ (0.03)	50	0.031	55-60	240	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$	20
						$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$	45
						$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	20
10	$p\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$ (0.03)	50	0.031	40-45	120	$p\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	85
11	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$ (0.03)	50	0.031	55	240	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	80 (94)‡
12	bromo-9 fluorène (0.01)	25	0.0104	50	30	Dibiphénylène-éthylène	80 (93)‡
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-Br}$ (0.05) CH_3	50	0.052	50-55	180	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$ Polystyrène	78 20
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-Br}$ (0.03) CH_3	35	0.031	60	180	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C=CH}_2$ CH_3	90

* Voir détails dans partie expérimentale.

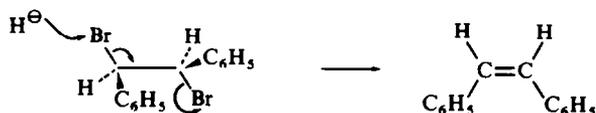
† Non compte tenu du bromé éventuellement récupéré.

‡ Rdt brut.

simplifier et tenant compte des rendements globaux et relatifs, nous voyons que les 6M de produit non-deutéié doivent donner 1.14M de styrène et les 94 moles deutériées, 37.6M du mélange de styrènes deutérié et non deutérié. En supposant alors que $C_6H_5-CHD-CH_2Br$ est entièrement transformé en styrènes et en admettant pour effet isotopique primaire $k'_4/k_3 = 7(10)$, les 37.6M de $C_6H_5-CHD-CH_2Br$ doivent donner 5.3M de styrène non deutérié, soit au total de l'ordre de 6M de ce dernier. Or nous constatons en fait un enrichissement en deutérium. De plus l'intervention de (c) et (c') simultanément avec (a), (b), (a'), (b') ne change rien au résultat final, puisqu'elles ne font intervenir qu'un effet isotopique secondaire.

Donc, nous pensons pouvoir dire que les réactions (b) et (b') ne doivent pas jouer un rôle important et que l'attaque directe de Br par H^\ominus est effective.

Le cas des dibromo stilbènes *méso* et *d, l* (No. 17, 18, 19) est plus complexe. Il est connu que le dérivé *méso* conduit au *trans* stilbène quelle que soit la base utilisée ($NaNH_2$, hydrures mixtes, Br^- , Cl^- , etc. . .).^{11, 12} La conformation préférentielle de ce composé n'autorise pas la formation du diphénylacétylène. Par contre avec le *dl* les résultats sont variables: on obtient un mélange de *trans* et *cis*-stilbènes si l'on utilise $NaBH_4$ ou Br^\ominus , et du *trans* pur avec $NaBH(OMe)_3$ ou Cl^\ominus .^{11, 12} Les mécanismes qui peuvent intervenir sont des éliminations *syn* ou *anti*, ou une substitution-élimination. Dans nos conditions, le *d, l* n'est pas transformé en *méso* (No. 20); par contre, le stilbène *cis* est largement isomérisé en *trans* (No. 21) ce qui est confirmé par la comparaison des No. 18 et 19. L'obtention de stilbène *cis* (No. 19) avec un temps de réaction plus court indique qu'au moins une partie de la réaction est due au mécanisme suivant:



et qu'il doit en être de même avec le *méso*.

Une autre remarque intéressante est que le *d, l*, dont la conformation est la moins favorable à l'élimination de 2 Br, conduit à une plus forte proportion de bibenzyle que le *méso* (No. 3 et 4). Ceci semble montrer que, si l'élimination est difficile, elle n'est pas remplacée par une substitution-élimination mais par une double substitution, pour laquelle il est alors difficile d'admettre un mécanisme aussi simple que celui proposé pour $C_6H_5-CH_2Br$.

Une remarque analogue peut être faite avec l' α, α' -o-dibromo xylène (No. 22, 23, 24) pour lequel il nous a été impossible, jusqu'à présent, de mettre en évidence la formation de benzocyclobutène et qui conduit à une diminution de la quantité de polymères et augmentation de la réduction quand on augmente la dilution et la quantité d'hydrure. Enfin, le HMPT seul (No. 25) est sans action sur ce dérivé dibromé.

Cac du bromure de phénacyle, du bromacétate d'éthyle et du dibromo-norcarane

Avant de poursuivre, nous résumerons brièvement les réactions que l'on peut rencontrer lors de l'action de NaH sur un bromure benzylique au sein du HMPT:

- attaque de l'halogène
- attaque de l'hydrogène
- substitution de l'halogène.

TABLEAU 3*

No.	Réactifs (M)	HMPT (ml)	NaH (M)	Température	Temps (min)	Produits obtenus	Rdt %†
15	$C_6H_5-CHBr-CH_2Br$ (0.03)	50	0.062	45	180	$C_6H_5-CH=CH_2$ $C_6H_5-C\equiv CH$	19 66
16	$C_6H_5CDBr-CH_2Br$ (94% de D) (0.02)	50	0.042	40	180	$C_6H_5-CH=CH_2$ $C_6H_5-CD=CH_2$ $C_6H_5-C\equiv CH$	≈ 1 38 42
17	$C_6H_5CHBr-CHBr-C_6H_5$ méso (0.01)	35	0.021	50	240	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ trans $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$	78 12
18	$C_6H_5CHBr-CHBr-C_6H_5$ dl (0.01)	35	0.021	50	240	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ trans $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$	63 27
19	$C_6H_5CHBr-CHBr-C_6H_5$ dl (0.015)	50	0.031	35	25	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ trans $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ cis $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$	27 10 13
20	$C_6H_5CHBr-CHBr-C_6H_5$ dl (0.01)	50	0	50	300	$C_6H_5-CHBr-CHBr-C_6H_5$ dl	100
21	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ cis (0.03)	50	0.062	50-55	240	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ trans $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ cis	60 40

22	$o\text{-BrCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$ (0.02)	35	0.042	50	300	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ o\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array} \right]_n$ $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	70
23	$o\text{-BrCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$ (0.02)	75	0.208	55-60	300	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ o\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array} \right]_n$ $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	10
24	$o\text{-BrCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$ (0.01)	200	0.166	50	240	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ o\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array} \right]_n$ $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	43
25	$o\text{-BrCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$ (0.01)	25	0	45-55	300	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ o\text{-C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array} \right]_n$ $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	67
						$o\text{-BrCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$	100

* Voir détails partie expérimentale.

† Rendement en produit obtenu par rapport au réactif de départ.

‡ Les propriétés du solide amorphe sont en accord avec la littérature.¹³ Seul notre spectre de rayons X est différent mais ce dernier varie avec la technique d'isolement du produit.

TABLEAU 4*

No.	Réactifs (M)	Solvant (ml)	NaH (M)	Température	Temps (min.)	Produits obtenus	Rdt %
26	$C_6H_5-CO-CH_2Br$ (0.03)	HMPT 50	0.031	-5, -10	60	<i>trans</i> Tribenzoyl-1,2,3 cyclopropane $C_6H_5-CO-CH_3$	95 traces
27	$C_6H_5-CO-CH_2Br$ (0.03)	THF 50	0.031	20-30	120	<i>trans</i> Tribenzoyl-1,2,3 cyclopropane	8†
28	$BrCH_2-COOC_2H_5$ (0.1)	HMPT 50	0.104	0-5	90	acide <i>trans</i> cyclopropane tricarboxylique-1,2,3‡	55
29	$BrCH_2-COOC_2H_5$ (0.1)	THF 50	0.104	50-60	300	$BrCH_2-COOC_2H_5$	75
30		HMPT 50	0.052	60-70	720	bromo-7 bicyclo(4.1.0) heptane	<i>trans</i> 33 <i>cis</i> 24

* Voir détails partie expérimentale.

† Voir le texte.

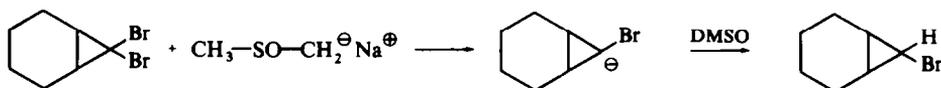
‡ Après saponification.

Remarquons que la dernière étape est une cyclisation très étudiée,¹⁸ pour laquelle les dérivés bromés ne sont pas recommandés. Nous pensons qu'avec ces derniers nos conditions doivent permettre d'améliorer les rendements de ces réactions.

Enfin, la réduction du dibromonorcarane a donné lieu à divers travaux (voir p. ex. 19, 20, 21). Bu_3SnH conduit à un mélange de *cis* et *trans* bromonorcaranes dans le rapport *cis/trans* = 2, 5; la réaction est du type radicalaire²² et il en est certainement de même pour la réduction effectuée avec CH_3MgBr .²⁰ Par contre, avec $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_2\text{-Na}^\oplus$, la réduction est du type ionique²¹ et le rapport des isomères *cis/trans* varie entre 1/99 et 1/9 suivant les conditions.

Lors de la réduction radicalaire, l'intervention du radical cyclopropyle plan, ou s'inversant très rapidement, entraîne la prédominance de l'isomère *cis*.²²

Au sein de DMSO le mécanisme ionique suivant est proposé :



Dans notre travail nous remarquerons d'abord qu'avec les conditions données dans le Tableau 4, il se forme, à côté des dérivés monobromés, un troisième produit en faible quantité et que nous n'avons pas encore identifié. De plus dans des conditions opératoires différentes, notamment en présence d'un excès d'hydrure, il se forme plusieurs produits secondaires dont le norcarane.

Pour ces raisons nous n'avons pas étudié pour l'instant l'isomérisation possible du bromo-7 norcarane *cis* en *trans* car nous ne savons pas encore si l'un des isomères ne subit pas une transformation ultérieure plus rapidement que l'autre. Donc le mélange de bromo-7 norcaranes obtenu ne représente pas forcément le résultat cinétique de la réaction, et, bien que l'isomère *trans* soit prépondérant, nous ne pouvons exclure l'éventualité d'un mécanisme radicalaire conduisant à un mélange riche en *cis*, suivi d'isomérisation ou de destruction de ce dernier.

Cependant, d'après ce que nous avons exposé plus haut et les résultats obtenus dans le DMSO,²¹ un mécanisme ionique nous paraît plus probable; ce dernier ne nous paraît d'ailleurs pas très clair, si l'on tient compte du fait que le HMPT n'est pas un donneur de protons comme le DMSO. Nous poursuivons actuellement l'étude approfondie de cette réduction afin de mieux connaître les réactions qui l'accompagnent et comprendre le mécanisme.

ETUDE DE NaH EN MILIEU H.M.P.T. AQUEUX

Au début de ce travail nous avons signalé que lors de nos premiers essais sur le bromure de benzyle, nous avons quelquefois constaté la formation de petites quantités d'oxyde de benzyle. Ce dernier pouvait provenir de la présence d'eau dans le HMPT, solvant très hygroscopique. Pour tester cette hypothèse nous avons étudié en milieu HMPT aqueux les réactions précédemment réalisées sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Br}$ et $\text{o-Br-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Br}$.

D'après le Tableau 5 (No. 31, 32), nous voyons que la formation d'éther-oxyde devient prépondérante et qu'en l'absence de base (No. 33) il n'y a pas de réaction.

D'après la littérature,²³ l'action de la soude sur l' α,α' -*o*-dibromoxylène ne conduit au phthalane qu'avec de mauvais rendements.

TABLEAU 5*

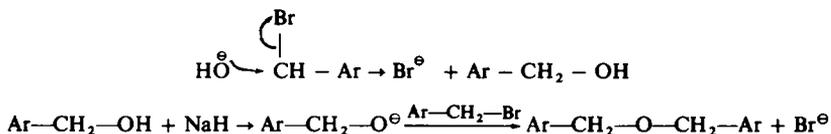
No.	Réactifs (M)	Solvant (ml)	NaH (M)	Température	Temps (h)	Produits obtenus	Rdt %
31	$C_6H_5-CH_2Br$ (0.1)	HMPT 50	0.208	55	4	$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$	6
		H_2O 1.8	$C_6H_5-CH_3$			8	
			$C_6H_5-CH_2-O-CH_2-C_6H_5$			76	
32	$o-BrCH_2-C_6H_4-CH_2Br$ (0.02)	HMPT 40	0.083	55	4	$\left[\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ o-C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array} \right]_n$	30
		H_2O 0.8	$o-CH_3-C_6H_4-CH_3$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array}$			traces	
33	$o-BrCH_2-C_6H_4-CH_2Br$ (0.01)	HMPT 25 H_2O 0.4	0	45-55	5	$o-BrCH_2-C_6H_4-CH_2Br$	100
34	$C_6H_5-CH=CH_2$ (0.05)	HMPT 25†	0.052	40	2	Polystyrène	100
35	$C_6H_5-CH=CH_2$ (0.05)	HMPT 25‡	0.052	40	2	$C_6H_5-CH=CH_2$	90

* Voir détails dans partie expérimentale.

† L'eau est additionnée en fin de manipulation par hydrolyse directe.

‡ L'eau est additionnée en fin de manipulation par hydrolyse inverse après décantation de NaH.

La réaction doit se dérouler suivant le mécanisme :



Une observation intéressante est la formation de solutions bleu-sombre lors de l'addition de HMPT aqueux à une suspension de NaH dans le HMPT anhydre. Elles donnent en RPE un signal intense ($g = 2.0019$, largeur de raie 80 mGs), qui signal correspondre à l'électron solvaté ($g = 2.0012$; 50 mGs).²⁴ Quelquefois, le signal donné par ces solutions n'évolue pas après 70 h à température ambiante (nos conditions n'étant que difficilement reproductibles, la seule conclusion pratique de nos essais préliminaires est qu'après un temps assez long le radical observé n'est pas détruit).

L'origine de ces solutions n'est pas claire; elle peut être due à une action spécifique de HMPT-H₂O sur NaH ou à la présence d'un peu de sodium enrobé dans l'hydrure (non décelable par rayons X, méthode sensible à 5%) et qui, libéré par H₂O, conduirait aux solutions métalliques de Normant,²⁵ bien que ces dernières semblent se comporter un peu différemment quant à leur stabilité.

Nous avons commencé l'étude de ce phénomène. Une première conséquence pratique est la polymérisation très rapide du styrène par NaH, HMPT-H₂O, alors que NaH dans le HMPT *pur* ne polymérise que très peu (Tableau 5, No. 34, 35). Ceci entraîne la nécessité, dans le travail exposé ci-dessus, d'hydrolyser le milieu réactionnel en l'absence rigoureuse de NaH, si des composés polymérisables sont attendus.

Enfin nous avons vérifié que l'on pouvait engendrer d'autres radicaux à partir de ces solution, en choisissant des substances dont la vitesse de réaction avec les électrons solvatés dans l'eau est supérieure à celle de l'eau avec les électrons.^{24, 26, 27} Ainsi le naphthalène conduit à [C₁₀H₁₈]⁻, la benzophénone à [C₆H₅-CO-C₆H₅]⁻, l'antracène à [C₁₄H₁₀]⁻.

Nous remarquerons pour terminer que, lors de l'addition de Na dans le HMPT, le signal obtenu en début de réaction est identique à celui de nos solutions. Le fait que ces dernières réagissent très vite sur un substrat, même en présence d'eau, peut signifier que dans certaines réductions réalisées par les métaux alcalins au sein de HMPT,²⁵ le radical responsable ne serait pas [HMPT]⁻ mais l'électron solvaté.

Nous poursuivons actuellement l'étude de NaH en milieu HMPT anhydre et aqueux afin d'étendre les possibilités réactionnelles de ces réactifs et d'éclaircir ou confirmer certains des mécanismes proposés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous utilisons l'hydrure de sodium Fluka en suspension dans l'huile à 50%, lavé trois fois avec du THF ou de l'éther.

Le HMPT est distillé sur trityl-sodium immédiatement avant l'utilisation et contrôlé par IR.

Toutes les réactions sont réalisées sous azote.

Les spectres de RMN sont effectués sur des appareils Varian A-60 ou HA-100 avec le TMS en référence interne, le solvant sera spécifié dans chaque cas.

Chaque produit mentionné par la suite possède une analyse élémentaire convenable.

Mode opératoire général

A quelques modifications près, que nous indiquerons au fur et à mesure, nous avons opéré dans les conditions suivantes :

A la suspension fortement agitée de NaH dans le HMPT ou le THF et préalablement chauffée à 50°, on ajoute goutte à goutte le dérivé halogéné. Parfois la réaction est violente et la température doit être maintenue vers 55–60°. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à la température et pendant le temps indiqué dans les tableaux. Après refroidissement à 5° on décompose par l'eau puis par HCl 5N glacé (élimination du HMPT), extrait à l'éther (ou filtre si les produits sont solides), sèche la phase étherée sur CaCl₂, chasse les solvants sous pression normale puis sous 15 mm en piègeant à l'azote liquide.

(I) Etude de C₆H₅-CH₂X (Tableau 1)

(a) No. 1. Le résidu est recristallisé dans l'éther de pétrole (45–60°), F = 51–52° F_{mei} avec le bibenzyle = 51–52° RMN (CCl₄): 2.9 ppm (s) CH₂, 5.1 ppm (s) aromatiques dans le rapport 2/5.

Des produits légers on isole le toluène Eb₇₅₀ = 108–109°C n_D²⁰ = 1.4954. Identifié par IR et cppv sur colonne de 3 m de "Carbowax" 20-M ("Chromosorb" W-HMDS 60/80).

(b) No. 2. L'hexaphényléthane²⁸ est additionné avant le chauffage préalable et éliminé par filtration après hydrolyse. Bibenzyle et toluène sont isolés et identifiés comme précédemment.

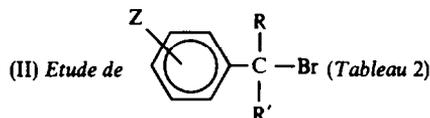
(c) No. 3. Le cumène est additionné pendant le chauffage préalable; il est éliminé des produits de la réaction par chauffage de ces derniers à 50° sous 0.01 mm et piégé, en même temps que le toluène, avec l'azote liquide, puis toluène et cumène sont séparés par distillation. Bibenzyle et toluène sont identifiés comme précédemment.

Cumène récupéré Eb₁₅ = 51° n_D²⁴ = 1.4904 (authentique Eb₁₅ = 51°, n_D²⁴ = 1.4907).

Identifié par cppv sur "Silicone" SE 30 ("Chromosorb" W-HMDS 60/80), IR et RMN.

(d) No. 4, 5 et 6. Le toluène, les halogénures n'ayant pas réagi, et le bibenzyle sont isolés par distillation et recristallisation respectivement. C₆H₅-CH₂Cl est identifié par Eb, n_D et IR et comparé au produit authentique sur chromatographie en couche mince (CCM) (silice-éther de pétrole).

C₆H₅-CH₂Br, très lacrymogène, est identifié par Eb et CCM (silice-éther de pétrole).



Les températures de préchauffage et d'addition sont celles du Tableau 2; pour les No. 13 et 14 l'hydrolyse du milieu réactionnel est réalisée en jetant sur glace la solution obtenue après décantation de l'hydrure restant.

(a) No. 7.

Diméthyl-2,2'dibenzyle: F = 64–65° (éther de pétrole) (Litt²⁹ F = 65.5–66°) RMN (CCl₄): 2.23 ppm (s) (CH₃), 2.8 ppm (s) (CH₂), 7 ppm (s) (aromatiques). Rapport d'intensités 3–2–4.

o-Xylène: Eb₇₅₀ = 142° n_D²⁴ = 1.5048. Identifié par cppv sur "Carbowax" 20M, et par IR et RMN.

(b) No. 8.

Diméthyl-4,4'dibenzyle: F = 81° (éther de pétrole) (Litt³⁰ F = 79–81°). RMN (CCl₄): 2.28 ppm (s) (CH₃), 2.8 ppm (s) (CH₂), 6.95 ppm (s) (aromatiques). Rapport d'intensités 3–2–4.

p-Xylène: Eb₇₅₀ = 139°.

Identifié par cppv "Carbowax" 20-M et par IR et RMN.

(c) No. 9.

Bromé de départ: séparé du dibromo-4,4' dibenzyle par cristallisation fractionnée et identifié par F et F_{mei} avec le produit authentique.

Dibromo-4,4' dibenzyle: F = 114° (éther de pétrole) (Litt³¹ F = 112–114°). RMN (CCl₄): 2.83 ppm (s) (CH₂), entre 6.82–7.45 (q) (aromatiques). Rapport d'intensité 1–2.

Bromo-4 toluène: Identifié par cppv sur "Carbowax" 20-M, IR et RMN

(d) No. 10.

Dicyano-4,4' trans-stilbène: F = 285–288° (benzène) (Litt³² F = 289–291°). RMN (D₃C—SO—CD₃): 7.52 ppm (s) (CH), 7.83 ppm (s) (aromatiques) Rapport des intensités 1–4. Par saponification on isole l'acide correspondant F = 350° (Litt³³ F = 352°).

(e) No. 11. Le bromodiphénylméthane est préparé par action du N-bromosuccinimide sur le diphenylméthane.³⁴

Tétraphényléthylène: $F = 224^\circ$ (benzène-alcool), F_{mel} avec le produit authentique = 224° . RMN (CCl_4): 7.0 ppm (s).

(f) *No. 12*. Le bromo-9 fluorène est préparé par action du N-bromosuccinimide sur le fluorène.³⁵

Dibiphénylène-éthylène: $F = 188-189^\circ$ (CHCl_3 -MeOH) (Litt³⁶ $F = 185-187^\circ$).

(g) *No. 13*. L' α -bromoéthylbenzène est obtenu par action de HBr sur le styrène.³⁷ Le styrène est identifié par n_D , n_D , cpv sur "Carbowax" 20-M, IR et RMN.

(h) *No. 14*. L' α -bromo cumène est préparé selon la même technique que l' α -bromoéthylbenzène.

Méthyl-1 phényl-1 éthylène: identifié par comparaison avec le produit authentique comme pour le styrène.

(III) Etude des dérivés dibromés (Tableau 3)

Même mode opératoire général que pour II; pour les No. 15 et 16 hydrolyse identique à II (No. 13 et 14).

(a) *No. 15*. Le dibromostyrène est préparé par addition du brome sur le styrène. Le styrène et le phénylacétylène obtenus ont été séparés par cpv préparative sur colonne de 6 m de "Carbowax" 20-M "Chromosorb" W-45/60 à 115° . Leur dosage est effectué par cpv après étalonnage avec des mélanges d'authentiques en proportions connues. Ils sont identifiés par n_D , IR et RMN.

(b) *No. 16*. Le styrène α -deutérié est obtenu par hydrolyse à l'eau lourde du magnésien correspondant³⁸ préparé dans du THF distillé sur bromure d'éthyle magnésium. Par addition du brome on obtient le dibromo-1,2 phényl-1 D-1 éthane. La teneur en deutérium est dosée par RMN. Le dosage du deutérium contenu dans le styrène obtenu après action de NaH est effectué par RMN sur le mélange brut de styrène et phénylacétylène. Les proportions relatives des produits obtenus sont aussi évaluées par cette méthode.

(c) *No. 17*. Le dibromo-1,2 diphényl-1,2 éthane *méso* est obtenu par addition de Br_2 sur le *trans*-stilbène.³⁹

Le *trans*-stilbène et le bibenzyle sont séparés par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant: éther de pétrole).

Les proportions relatives sont obtenues par RMN après étalonnage et leur identification par comparaison avec les produits authentiques (F, CCM et RMN).

(d) *No. 18*. Le dibromo-1,2 diphényl-1,2 éthane *d,l* est obtenu par addition de Br_2 sur le *cis*-stilbène.⁴⁰ Ce dernier est préparé par décarboxylation de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})-\text{C}_6\text{H}_5$ sur chromite de cuivre.⁴⁰



Trans-stilbène et bibenzyle sont identifiés sur le produit brut de la réaction par CCM (alumine-éther de pétrole), cpv sur silicone SE-30 et sur "Carbowax" 20-M et par RMN. Ils sont dosés par cette dernière méthode.

(e) *No. 19*. Le dérivé bromé de départ n'ayant pas réagi est séparé des autres produits de la réaction par filtration sur alumine.

Les stilbènes *cis* et *trans* et le bibenzyle sont identifiés sur le produit brut par RMN, CCM (alumine-éther de pétrole), cpv ("Carbowax" 20-M) et dosés par cette dernière méthode.

(f) *No. 20*. Le produit *d,l* récupéré est identifié par F et F_{mel} avec le produit authentique.

(g) *No. 21*. Les stilbènes *cis* et *trans* sont identifiés par comparaison avec les produits authentiques en cpv ("Carbowax" 20-M) et dosés par cette dernière méthode.

(h) *No. 22, 23 et 24*. Le polymère brut est dissous dans le benzène et reprécipité dans le méthanol; on peut augmenter la purification par dissolution dans un mélange THF-acétate d'éthyle et reprécipitation par refroidissement. Point de ramollissement $80-85^\circ$ (Litt¹³ 80°), IR identique à celui de la littérature.¹³ RMN (CDCl_3): on observe en plus des bandes décrites¹³ un faible signal dans la région des méthyles aromatiques. RX: 3.312 Å; 3.966 Å; 4.792 Å; 6.505 Å lorsque le produit est reprécipité du mélange THF-acétate d'éthyle. Avec la simple reprécipitation par le méthanol dans le benzène, le spectre obtenu est beaucoup plus diffus.

o-Xylène: identifié comme précédemment.

(i) *No. 25*.

o-Bromoxylène: identifié par F, F_{mel} avec le produit authentique et CCM (silice-hexane).

(IV) Etude de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{BrCH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$, (Tableau 4)

(a) *No. 26*. La condensation est commencée entre 0 et 5° puis poursuivie selon les indications du tableau. Par filtration on isole le *tribenzoyl-1,2,3 cyclopropane* $F = 220^\circ$ (éthanol-acétate d'éthyle) (Litt⁴¹ $F = 220^\circ$) RMN (CDCl_3): 3.70 ppm (d) ($J = 3$ c/s) et 4.18 ppm (t) (CH), de 7.2 à 8.2 ppm (m) (aromatiques).

Du filtrat on isole un peu d'acétophénone identifiée par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 240^\circ$ (Litt⁴² $F = 237^\circ$).

(b) No. 27. Le tribenzoyl-1,2,3 cyclopropane étant beaucoup moins soluble dans l'éther que le solide amorphe non identifié (voir texte), il suffit de triturer le produit brut de la réaction dans ce solvant pour isoler le dérivé cyclopropanique identifié par comparaison avec le produit précédemment obtenu.

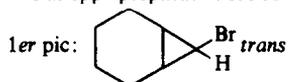
(c) No. 28. La condensation est commencée à 20° et poursuivie suivant les indications du tableau. L'ester brut obtenu en fin de réaction est saponifié par reflux pendant 1 heure avec 3 fois la quantité théorique de potasse à 30% dans le méthanol. On acidifié par HCl 5N glacé et amène à sec, puis extrait à l'éther chaud. On sèche sur Na_2SO_4 , chasse les solvants et lave abondamment le solide obtenu avec de l'éther anhydre. $F = 222^\circ$ (Litt⁴¹ $F = 220^\circ$).

Spectres IR et RMN en accord avec la littérature.⁴³

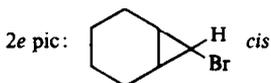
(d) No. 29. Le bromacétate d'éthyle récupéré est identifié par CCM (silice-éther de pétrole).

(e) No. 30. Le dibromo-7,7 bicycloheptane [4,1,0] est obtenu par action du bromoforme sur le cyclohexène en présence de *t*-BuOK.⁴⁴ La réduction est effectuée suivant le mode opératoire général avec les indications données dans le tableau.

Par cppv préparative sur colonne de 6 m de "Carbowax" 20-M ("Chromosorb" W-45/60) à 120 on isole:



$n_D^{24} = 1.5096$ (Litt²⁰ $n_D^{25} = 1.5099$). RMN (CCl_4): de 0.9 à 1.4 ppm (m), de 1.4 à 2.2 ppm (m), 2.58 ppm (t) ($J = 3.7$ c/s). Identique au spectre donné par la littérature.¹⁸



$n_D^{24} = 1.5178$ (Litt²⁰ $n_D^{25} = 1.5182$. RMN (CCl_4): de 0.9 à 2.4 ppm (m), 3.19 ppm (t) ($J = 8$ c/s). Identique au spectre donné par la littérature.¹⁹ La proportion de *cis* et *trans* est dosée par cppv "Carbowax" 20-M.

(V) Etude du HMPT aqueux (Tableau 5)

No. 31 et 32. Mode opératoire général: à la suspension de NaH dans la moitié de HMPT anhydre indiqué dans le tableau 5, on additionne goutte à goutte l'autre moitié en mélange avec l'eau à 5° . La solution devient bleue sombre. On chauffe à la température indiquée dans le tableau, ajoute le dérivé halogéné, chauffe pendant le temps et la température indiqués dans le tableau, hydrolyse, extrait à l'éther, sèche sur CaCl_2 .

(a) Cas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Br}$. Après avoir chassé l'éther sous pression normale, on distille sous 0.01 mm en piégeant les produits volatils avec l'azote liquide.

Du distillat on isole par cppv préparative sur 6 m de silicone SE-30 ("Chromosorb" W-45/60) à 180° :

1er pic: le bibenzyle identifié comme précédemment

2e pic: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$

Authentifié par comparaison avec un échantillon préparé à partir de l'alcool benzylique et du chlorure de benzyle (n_D , IR, RMN). La proportion de bibenzyle et d'oxyde de benzyle est déterminée par cppv sur colonne de 3 m de silicone SE-30 ("Chromosorb" W-HMDS 60/80) après étalonnage avec des mélanges d'authentiques en proportions connues. Du piège on isole le toluène identifié par comparaison avec le produit authentique.

(b) Cas de l' α,α' -ole-dibromoxylène. Après filtration du polymère (identifié comme précédemment), on isole phthalane: $E_{1.5} = 71^\circ$ $n_D^{21} = 1.5444$ (Litt²³ $E_{7.60} = 191$ $n_D^{20} = 1.5441$). RMN (CCl_4): 4.96 ppm (s) (CH_2), 7.10 ppm (s) (aromatiques). Rapport d'intensité 1-1. La trace d'*o*-Xylène isolée est identifiée comme précédemment.

No. 33. Même mode opératoire que précédemment sans NaH. Le bromé récupéré est identifié par F et F_{net} avec le produit authentique et CCM (silice-hexane).

No. 34. Après agitation à 40° pendant 2 h du mélange NaH-HMPT anhydre et styrène, on additionne goutte à goutte à 20° l'eau nécessaire à l'hydrolyse totale, on traite par HCl 5N glacé et isole une masse blanche durcissant à l'air comparable au produit isolé par Normant et coll.⁴⁵

No. 35. Même mode opératoire que précédemment mais l'hydrolyse est réalisée après filtration de NaH. Le styrène récupéré est identifié par n_D et IR.

Remerciements—Nous remercions Monsieur Dorme et ses collaboratrices (Laboratoire de Microanalyse, Faculté des Sciences de Paris) qui ont effectué les analyses, le Professeur Capestan pour les spectres de

Rayons X, MM. Ackermann et Robert (Laboratoire de Melle le Professeur Berthet) pour les spectres de RPE. Madame Vincent (Laboratoire du Professeur Kergomard) ainsi que M. Pinguet et Mme Bourret des Etablissements Michelin pour les spectres de RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ H. Smith, *Organic Reactions in Liquid Ammonia*. Interscience, Wiley, New York (1963).
- ² P. Caubere, *Bull. Soc. Chim.* 1293 (1966).
- ³ S. B. Hanna et L. G. Wideman, *Chem. & Ind.* 486 (1968).
- ⁴ H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim.* 3344 (1966).
- ⁵ G. A. Russell et W. C. Davers, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 347 (1968).
- ⁶ D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.* 1603 (1956).
- ⁷ R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1827 (1967).
- ⁸ S. G. Cohen, A. Streitweiser et R. I. V. Taft, *Progress in Physical Chemistry*, Vol. 2, p. 334. Interscience, New York (1964).
- ⁹ R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Org. Chem.* 32, 2899 (1967).
- ¹⁰ O. V. Banthorpe, *Elimination Reactions*. Elsevier, New York (1963).
- ¹¹ J. F. King, A. D. Allbutt et R. G. Pews, *Can. J. Chem.* 46, 808 (1968).
- ¹² W. O. Kong Kwok, *Diss. Abstr. B*, 3040 (1967).
- ¹³ L. A. Errede, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 949 (1961).
- ¹⁴ M. Charpentier-Morize, R. Doukhan et J. Sansoulet, *Bull. Soc. Chim.* 685 (1968).
- ¹⁵ M. Charpentier-Morize et P. Colard, *Bull. Soc. Chim.* 1982 (1962). et références attenantes.
- ¹⁶ E. ABushanab *Tetrahedron Letters* 2833 (1967); L. R. Smith et A. J. Speziale, U.S.P. 3352.910, 14 Nov. 1967; *Chem. Abstr.* 68, 114513 m (1968).
- ¹⁷ A. I. Gurevich, M. N. Kolosov et G. S. Komnsova, *Zh. Org. Khim.* 4 588 (1968); *Chem. Abstr.* 69, 2536 c (1968).
- ¹⁸ L. McCoy, *J. Org. Chem.* 29, 240 (1964) et références attenantes; M. Causse-Zolher et R. Fraisse-Julien, *Bull. Soc. Chim.* 430 (1966) et références attenantes.
- ¹⁹ D. Seyferth, H. Yamazaki et D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* 28, 703 (1963).
- ²⁰ D. Seyferth et B. Prokai, *J. Org. Chem.* 31, 1702 (1966).
- ²¹ C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shouders, C. G. Cardenas et P. D. Gardner, *Chem. & Ind.* 766 (1965).
- ²² H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3584 (1962).
- ²³ R. Willstätter et H. Veraguth, *Chem. Ber.* 40, 965 (1907).
- ²⁴ U. Schindewolf, *Angew. Chem., Int. Ed.* 7, 190 (1968).
- ²⁵ Revue d'ensemble: H. Normant, *Bull. Soc. Chim.* 791 (1968).
- ²⁶ E. J. Hart, S. Gordon et J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* 68, 1271 (1964).
- ²⁷ S. Aroi et L. M. Dorfman, *J. Chim. Phys.* 41, 2190 (1964).
- ²⁸ L. Gattermann, *Manuel pratique de chimie organique*, p. 345. Payot, Paris (1947).
- ²⁹ W. Baker, R. Banks, D. R. Lyon et F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 29 (1945).
- ³⁰ D. J. Cram et H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5691 (1951).
- ³¹ W. J. Trahanowsky, C. C. Ong et J. A. Lawson, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2839 (1968).
- ³² W. G. Toland, Jr., U.S.P. 2, 688,631, 7 Sept. 1954; *Chem. Abstr.* 49, 11714 f (1955).
- ³³ W. G. Toland, Jr., J. B. Wilkes et F. J. Brutsky, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1653 (1956).
- ³⁴ N. P. Buu Hoi, *Ann. Chem.* 556, 1 (1944).
- ³⁵ R. C. Fuson et H. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 896 (1948).
- ³⁶ C. R. Hauser, W. R. Brosen, P. S. Skell, S. W. Kantor et A. E. Brodhag, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1653 (1956).
- ³⁷ W. Taylor, *J. Chem. Soc.* 343 (1937).
- ³⁸ H. Normant, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 239, 1510 (1954).
- ³⁹ K. Forst et H. Zincke, *Ann. Chem.* 182, 261 (1876).
- ⁴⁰ R. E. Buckles et N. G. Wheeler, *Organic Syntheses*, 33, pp. 88, 89. Wiley, New York (1953).
- ⁴¹ G. Maier, *Chem. Ber.* 95, 611 (1962).
- ⁴² A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3rd ed., p. 743. Longmans Green, London (1945).
- ⁴³ P. A. Waitkus, E. B. Sanders, L. I. Peterson et G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6318 (1967).
- ⁴⁴ W. Von E. Doering et A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6162 (1954).
- ⁴⁵ H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. Chim.* 3445 (1965).