

ALKYLATIONS EN ABSENCE DE SOLVANT ORGANIQUE—3

PREPARATION D'ETHERS ALIPHATIQUES PAR ALKYLATION DES ALCOOLATES DANS DES CONDITIONS DOUCES ET ECONOMIQUES

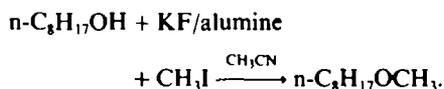
J. BARRY, G. BRAM*, G. DECODTS, A. LOUPY, P. PIGEON et J. SANSOULET
Laboratoire des Réactions Sélectives sur Supports, ERA 316 du CNRS, Université de Paris-Sud,
Bâtiment 410, 91405 Orsay Cedex, France

(Received in France 19 September 1983)

Résumé—Les éthers de n-octyle ont été préparés, en absence de tout solvant organique, par action des halogénures de n-octyle sur les alcoolates préformés ou, mieux, préparés *in situ* à partir de ROH et de KOH solide, en présence d'une quantité catalytique de sel de tétraalkylammonium (Aliquat 336). Dans ces conditions de catalyse par transfert de phase solide-liquide *sans solvant*, d'excellents rendements ($\geq 92\%$ pour les alcoolates primaires) sont obtenus à température peu élevée et avec une mise en oeuvre très facile. Dans le cas de t-C₄H₉, du fait d'une élimination parasite, les influences de la nature du groupe partant de l'électrophile alkylant et de la température ont été examinées. Un rendement en éther de 77% peut être obtenu en 20 h à 36° avec le tosylate de n-octyle.

Abstract—n-Octyl ethers are obtained by reacting n-octyl halides with preformed alkoxides, or better, prepared *in situ* from ROH and solid KOH. Reactions are performed *without any solvent* but in the presence of a catalytic amount of tetra-alkyl ammonium salt (Aliquat 336). Good yields ($\geq 92\%$ for primary R) are obtained at moderate temperatures and with easy work-up; for t-C₄H₉O⁻, elimination is a side reaction, and the effects of temperature and of the nature of the leaving group were examined, so that t-C₄H₉OC₃H₇ could then be obtained (yield 77%) within 20 h at 36° from n-octyl tosylate.

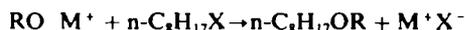
L'alkylation des anions alcoolates par les halogénures d'alkyle (réaction de Williamson) reste la meilleure méthode générale de synthèse d'éthers; elle nécessite habituellement: (i) l'emploi de sels alcalins, par exemple dans l'ammoniac liquide sous des pressions relativement élevées¹ ou, plus récemment en milieu aprotique polaire tel que le DMSO^{2,3} ou le DMF,⁴; (ii) l'utilisation de sels de mercure,^{5,6} d'argent¹ ou de thallium⁷ en milieu protique ou dans le benzène; (iii) des conditions de catalyse par transfert de phase en présence de sels d'ammonium⁸⁻¹⁰ ou d'éthers couronnes¹¹ dans l'éther de pétrole ou le benzène; (iv) l'emploi de base (KF ou KOH) imprégnée sur alumine et réaction dans CH₃CN.¹²



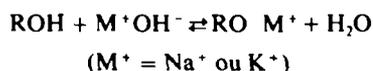
Nous avons récemment montré que les réactions d'alkylation anionique de l'acétate^{13a,13b} et de l'anion de l'indole^{13a,13c} peuvent être réalisées, *en absence de tout solvant organique*, en présence d'une quantité catalytique de sels de tétra-alkylammonium (condition de catalyse par transfert de phase solide-liquide *sans solvant*). Les avantages de cette technique opératoire sont multiples: non seulement ils dispensent de l'utilisation de solvants organiques (souvent coûteux, toxiques, voire difficiles à éliminer) ou de supports minéraux, mais de plus ils permettent d'opérer dans des conditions réactionnelles douces (températures peu élevées, courts temps de réactions) et d'isoler

facilement les produits (absence de toute étape d'extraction et de lavage).

Nous décrivons ici les résultats obtenus en étendant cette technique à la synthèse d'éthers aliphatiques par réaction de Williamson; nous avons utilisé les halogénures de n-octyle, bons modèles d'agents alkylants relativement peu électrophiles alors que les méthodes de la littérature décrivent surtout (voir cependant ref. 7 et ref. 10) l'emploi d'halogénures d'alkyle à chaîne courte ou d'autres électrophiles très réactifs [MeI, Me₂SO₄, C₆H₅CH₂X etc].



Nous nous proposons de préciser pour cette réaction l'influence de la présence et de la nature du sel de tétra-alkylammonium (nBu₄NBr ou Aliquat 336), le rôle de la nature de l'alcoolate RO⁻M⁺ et de son origine réactif soit préformé, soit commercial (NaOMe, KOMe, NaOEt ou KOtBu), ou réactif formé *in situ* par action de l'alcool correspondant avec NaOH ou KOH,



l'effet de la nature du groupe partant (X = I, Br, Cl, OTs), susceptible non seulement de modifier la vitesse de la réaction mais également d'influer sur la compétition substitution nucléophile-élimination, cette dernière constituant une réaction parasite susceptible de diminuer les rendements en éther; et l'influence de la température, essentiellement dans le cas de la

réaction avec KOtBu, très basique et risquant donc particulièrement de provoquer une élimination parasite.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les bases (KOH, NaOMe, NaOEt et KOtBu), commerciales, pulvérisées, sont utilisées telles quelles. Les alcool, bromure, iodure et chlorure de n-octyle sont des produits Aldrich. Le tosylate de n-octyle a été préparé selon ¹⁴ par action du n-octanol et du chlorure de-toluène-p sulfonyle dans la pyridine, F 40¹⁴.

Les sels de tétra-alkylammonium, nBu₄NBr et Aliquat 336 (essentiellement constitué de nOct₃MeN⁺Cl⁻)¹⁵ sont des produits Fluka.

Mode opératoire

Méthode A. Réactions avec les alcoolates commerciaux. A 25 mmoles de base ou d'alcoolate préformé, éventuellement additionnées de 2% mol. de sel de tétra-alkylammonium, sont ajoutées 10 mmoles d'halogénure ou tosylate de n-octyle. Après 10 min d'agitation mécanique, le mélange est abandonné pendant le temps requis à la température indiquée (voir Tableaux). Les produits organiques (produits de départ, éther et octène) sont récupérés par simple addition de 50 ml d'éther puis filtration sur Florisil; ils sont analysés par chromatographie en phase gazeuse avec étalon interne (voir tableau 1) et caractérisés par ¹H RMN après isolement.

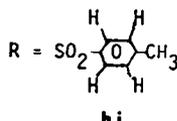
Méthode B. Réactions avec les alcoolates formés in situ (ROH + M⁺OH⁻). A 25 mmoles d'alcool ROH, liquide (R-CH₃, C₂H₅ ou n-C₈H₁₇) sont additionnées 25 mmoles de NaOH ou KOH finement pulvérisées et éventuellement 2% mol de sels d'ammonium. Après 10 min d'agitation mécanique à température ambiante, 10 mmoles d'halogénure de n-octyle sont ajoutées et la réaction est poursuivie puis traitée comme pour la méthode A (méthode B1). Cette méthode n'est pas applicable dans le cas où R = t-Bu.

Aux fins de comparaison avec les méthodes de la littérature, nous avons également effectué la réaction de l'octanol avec l'iodure de méthyle dans les mêmes conditions (méthode B2).

Analyse des produits

Elle est effectuée par chromatographie en phase gazeuse

Tableau 2. Spectres RMN des composés synthétisés (CDCl₃)

Motif général CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₂ -O-R a b c	δ (ppm) a 0.89-0.90 (m) 3H b 1.30-1.31 (m) 12H c 3.37-3.38 (t) 2H
RCH ₃ d	d 3.33 (s) 3H
RCH ₂ -CH ₃ e f	e 3.39 (q) 2H f 1.15 (t) 3H
RC(CH ₃) ₃	g 1.18 (s) 9H
	h 7.86 (d) 2H
	i 7.38 (d) 2H
	j 2.44 (s) 3H

avec étalon interne sur un appareil Carlo-Erba Fractovap 2150 muni d'un intégrateur Shimadzu. Les diverses caractéristiques chromatographiques sont indiquées dans le Tableau 1.

Isolement des produits

Les différents éthers purs ont été isolés par chromatographie sur colonne de Florisil (éluant hexane) et ont été caractérisés par leurs spectres de ¹H RMN (90 MHz, CDCl₃, TMS étalon interne).

RESULTATS

Dans un premier temps, nous avons effectué la réaction avec le bromure de n-octyle en utilisant les différents alcoolates RO⁻M⁺ en présence de 2% d'Aliquat 336 afin de comparer le comportement de ceux-ci selon les natures de R et de M⁺ et les efficacités relatives des méthodes A et B. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 3.

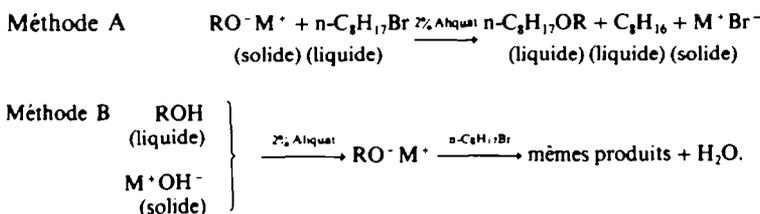


Tableau 1. Conditions d'analyse CPG des différents produits

n-C ₈ H ₁₇ X ^a X =	Température four (°C)	Temps de rétention RX (mn)	Etalon (C ₈ H ₂₀ -2) C _n temps de rétention (min)
I	100	4.4	C ₁₁ 2.1
Br	90	3.9	C ₉ 0.9
Cl	90	2.4	C ₁₀ 1.7
OMe	80	2.7	C ₉ 1.2
OEt	80	4.3	C ₉ 1.2
OtBu	100	3.6	C ₁₁ 2.1
OnOct	160	4.3	C ₁₆ 3.4
CH ₂ = CH - (CH ₂) ₅ - CH ₃ ^b	40	3.9	C ₉ 8.6

^aColonne SE 30 15% sur chromosorb WAW 020-025, longueur = 1 m; gaz vecteur: N₂ p = 1.2 Kg

^bColonne capillaire OVI 25 m 0.1-0.15 μ Méga gaz vecteur: N₂p = 0.5 Kg

Tableau 3. Réaction du bromo-1 octane avec RO⁻M⁺ (2,5 eq/mol) sans solvant en présence de 2% d'Aliquat 336^a

RO ⁻ , M ⁺	Méthode	Conditions réact. t(h) θ(°C)	% n-C ₈ H ₁₇ Br non consommé	% octène	% n-C ₈ H ₁₇ OR
KOH	A	7 100	4	35	57 ^b
KOn-C ₈ H ₁₇	B	2 20	0	0	98 ^b
NaOMe	A	2 20	56	8	35
		20 20	0	13	87
	B	2 20	57	2	38
		20 20	0	7	92
KOMe	A	2 20	0	22	76
	B ₁ ^c	2 20	5	5	88
	B ₂	2 20	0	0	100
NaOEt	A	2 20	74	0	26
		20 20	0	10	86
KOEt	B	20 20	15	4	80
		2 20	55	2	36
KOBu	A	20 20	0	5	92
		20 36	7	53	35
		6 60	0	63	33

^aEn absence d'Aliquat 336, les rendements sont ≤4% sauf dans le cas de KOBu (voir Tableau 4)

^bR = n-C₈H₁₇

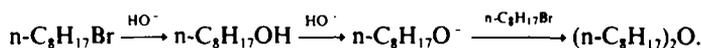
^cMéthode B₁: MeOH + KOH + n-C₈H₁₇Br → n-C₈H₁₇OMe; méthode B₂: n-C₈H₁₇OH + KOH + MeI → n-C₈H₁₇OMe

De l'examen de ce tableau, il ressort que les méthylates et éthylates conduisent quasi-exclusivement aux éthers d'octyle correspondants avec d'excellents rendements à température ambiante. Les rendements en éthers et les vitesses de réaction sont toujours plus élevés lorsqu'on utilise les alcoolates de potassium plutôt que les alcoolates de sodium; les deux méthodes A et B présentent une efficacité très comparable (rendements) dans des conditions analogues de durée et de température; et la réaction de n-C₈H₁₇Br avec KOH en excès conduit, en 7 h à 100°, à 57% de (n-C₈H₁₇)₂O alors que la même réaction effectuée en transfert de phase liquide-liquide (benzène) à 80° en 48 h permet d'obtenir le même produit avec un rendement de 75%.¹⁶

Par contre, ce même éther peut être obtenu *quantitativement* en 2 h à 20° par réaction de n-C₈H₁₇O⁻K⁺ avec n-C₈H₁₇Br selon la méthode B; la réaction mettant en jeu KOBu est plus lente et conduit à la formation compétitive d'octène-1 (produit d'élimination E₂) à côté d'éther de t-butyle souhaité (produit de réaction S_N2)².

Nous avons étudié certains facteurs susceptibles de favoriser la formation d'éther de t-butyle aux dépens de l'élimination lors de la réaction de KOBu avec n-C₈H₁₇Br: présence et nature (nBu₄NBr ou Aliquat 336) des sels d'ammonium, effet de la température. Les principaux résultats sont consignés dans le Tableau 4.

Des résultats obtenus à 36°, il apparait que

Tableau 4. Influence des conditions expérimentales et de la nature du sel de tétra-alkylammonium lors de la réaction n-C₈H₁₇Br + KOBu → octène + n-C₈H₁₇OtBu

Additif (2% mol)	Conditions t (h)	réactionnelles T (°C)	% n-C ₈ H ₁₇ Br non consommé	% n-C ₈ H ₁₇ OtBu	% octène
-	2	36	97	-	-
NBu ₄ Br	2	36	86	-	13
Aliquat 336	2	36	14	33	49
-	20	36	27	21	49
NBu ₄ Br	20	36	19	23	53
Aliquat 336	20	36	7	35	53
-	6	60	-	23	74
Aliquat 336	6	60	-	33	63

l'Aliquat 336 s'avère notablement plus efficace que $n\text{Bu}_4\text{NBr}$: en 2 h, alors qu'en absence de tout catalyseur, aucune réaction n'a pratiquement lieu, 13% seulement d'avancement de réaction est observé avec $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ contre 82% avec l'Aliquat 336. A 60°, les réactions sont quantitatives en 6 h tant en présence qu'en absence de catalyseur: l'Aliquat 336 n'est plus indispensable.

Dans le cas de la réaction en présence de 2% d'Aliquat 336, la compétition SN_2/E_2 semble être légèrement affectée par la température: 35/53 à 36° contre 33/63 à 60°. Il semble également que le taux d'élimination parasite soit légèrement supérieur en absence de catalyseur: 74% sans Aliquat 336 contre 63% à 60°.

Nous avons enfin l'effet du groupe partant X sur la compétition SN_2/E_2 lors de la réaction de KOtBu avec $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{X}$ en présence ou non d'Aliquat 336. Les principaux résultats sont indiqués dans le Tableau 5.

Nous pouvons ainsi constater que sur le plan réactivité des divers halogénures d'octyle, la séquence observée est $\text{R-I} \gg \text{R-Br} \gg \text{R-Cl}$, ce qui est habituellement décrit en solutions homogènes tant pour les SN_2 ¹⁷ que pour les réactions E_2 ¹⁸, on obtient seu-

Ainsi que nous l'avons déjà proposé dans d'autres cas,¹³ nous sommes placés dans des conditions de catalyse par transfert de phase solide-liquide sans solvant: les bases RO^-K^+ sont solides, les agents alkylants ainsi que les produits formés sont liquides. Un tel modèle est compatible avec l'effet de cation observé ($\text{K}^+ > \text{Na}^+$) en liaison avec une énergie de réseau de RO^-K^+ moindre que pour RO^-Na^+ .

Il est à remarquer que l'Aliquat 336 s'avère être ici très efficace alors que $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ n'a que de très faibles effets; une telle observation est analogue à celle décrite dans d'autres cas où divers catalyseurs ont été comparés.^{26,27}

Effets de nature de la base RO^-

MeO^- , EtO^- , OctO^- : préparation aisée d'éthers. Nous avons pu notablement améliorer les rendements en éthers par utilisation de quantités catalytiques d'Aliquat 336 dans des conditions réactionnelles très douces. Ces réactions ont pu être réalisées à température ambiante avec des rendements $\geq 92\%$.

A titre de comparaison, nous rappelons ci-dessous les conditions de formation décrites dans la littérature de $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OCH}_3$ selon la réaction:

		$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH} \xrightarrow[2\text{XCH}_3\text{I}]{1) \text{ base}} n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OCH}_3$		
KOH/Aliquat (2%)	sans solvant	100% 2 h	20°	(nos résultats) méthode B2
KF/alumine	CH_3CN	90% 40 h	20°	(12)
$\text{NaOH}/n\text{Bu}_4\text{I}$ (2%)	C_6H_6	90% 4 h	45°	(8)
TIOEt	C_6H_6	26% 14 h	20°	(7)
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	MeOH	97% 12 h	20°	(6) ^{a)}
KOH	DMSO	83% 0.5 h	20°	(2)

^{a)} réaction $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$

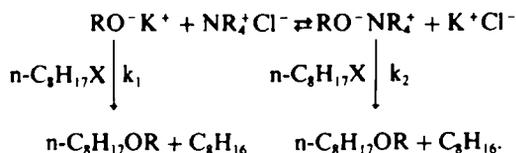
lement 22% d'éther à partir de $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$ mais par contre 77% de ce composé à partir de $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OTs}$: la proportion d'élimination compétitive est très notablement affectée par la nature du groupe partant, le rapport SN_2/E_2 variant selon l'ordre $\text{I} < \text{Br} < \text{OTs}$. Une séquence semblable a été observée^{19,23} lors d'études de la compétition SN_2/E_2 en solutions homogènes l'élévation de température provoque une légère diminution du rapport SN_2/E_2 ainsi que cela a été décrit dans la littérature pour des réactions de tosylates en milieu aprotique polaire.^{24,25}

DISCUSSION

Effets d'addition de sels d'ammonium

Lorsque les réactions sont effectuées à température ambiante, la présence de 2% d'Aliquat 336 est nécessaire. Les rendements sont alors $\geq 90\%$ alors qu'en absence de catalyseur, ils sont nuls ou très faibles.

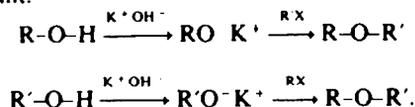
Cet effet catalytique peut être attribué à la formation d'alcoolate de tétra-alkyl ammonium qui doit être beaucoup plus réactif que le sel de potassium correspondant: $k_2 \gg k_1$.



L'éther $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OC}_2\text{H}_5$ a pu être obtenu avec un rendement de 92% en 20 h à température ambiante par réaction de $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$. Ce produit a précédemment été préparé par réaction de $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OTs}$ avec EtONa dans l'éthanol au reflux (73%)^{14b} ou en utilisant les sels mercuriques dans l'éthanol (95%).⁶

De même, nous avons pu réaliser la synthèse en 2 h à 20° (98%) de $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ par réaction de $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH} + n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ en présence de $\text{KOH}/\text{Aliquat 336}$; dans les conditions de transfert de phase liquide-liquide $[\text{NaOH}_{24}-\text{C}_8\text{H}_6-(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{N}^+\text{CH}_3\text{Cl}^-]$ un rendement de 85% a été obtenu après 8 h de réaction à 70°.¹⁰

Des deux méthodes proposées, celle (B) mettant en jeu la préparation in situ de l'alcoolate par réaction d'un alcool avec KOH semble plus efficace. De surcroît, elle est moins coûteuse et plus générale: l'accès à l'éther est rendu alors possible par deux voies selon les structures de l'alcool et de l'agent alkylant:



L'utilisation de la méthode B est rendue possible par le fait que les réactions parasites éventuelles de KOH

Tableau 5. Effets de groupes partants sur la réaction KOtBu + n-C₈H₁₇X en présence ou non d'Aliquat 336

n-C ₈ H ₁₇ X X =	Additif (2% mol)	Conditions t (h)	réactionnelles T(°C)	% n-C ₈ H ₁₇ X non consommé	% n-C ₈ H ₁₇ OtBu	% octène
Cl	Aliquat 336	2	36	88	—	5
	—	6	60	36	17	38
	Aliquat 336	6	60	32	20	48
Br	—	2	36	97	—	—
	Aliquat 336	2	36	14	33	49
	—	6	60	—	23	74
	Aliquat 336	6	60	—	33	63
I	—	2	36	100	—	—
	Aliquat 336	2	36	—	22	72
	—	6	60	—	11	76
	Aliquat 336	6	60	—	19	68
OTs	Aliquat 336	2	36	—	54	10
	—	20	36	—	77	13
	Aliquat 336	20	36	—	74	13
	—	6	60	—	69	14
	Aliquat 336	6	60	—	66	18

sur n-C₈H₁₇X nécessitent une température élevée (100°, voir Tableau 3).

tBuO : intervention du processus concurrent d'élimination. tBuO⁻, nucléophile plus volumineux et plus basique que les autres alcoolates, donne lieu à une compétition SN₂/E₂ lors de sa réaction avec n-C₈H₁₇X.

Dans nos conditions, sans solvant, les facteurs susceptibles d'intervenir sur cette compétition sont les mêmes que lors des réactions effectuées en solution. Les effets de groupes partants sont particulièrement importants, tout comme dans tBuOH ou le DMSO²³ pour la réaction KOtBu + n-C₈H₁₇X: le processus d'élimination est très favorisé avec nOctI (76%) alors que celui de SN₂ est très prépondérant avec nOctOTs (77%) tant sur le plan de la réactivité (R-I ≥ R-Br ≫ R-Cl) que celui de la sélectivité (maximum de E₂ avec R-I, de SN₂ avec ROTs), les effets de groupes partants sont voisins de ceux relevés dans les solvants. Il peut sembler surprenant qu'il n'y ait pas, par rapport aux réactions effectuées en solutions homogènes, d'inversion des réactivités relatives des groupes partants, inversion qui semble caractéristique des autres processus de catalyse par transfert de phase,^{28,29} dans lesquels notamment les dérivés R-I sont peu réactifs.

L'effet de la température sur la réactivité est important: à 60° les réactions ont lieu en absence de catalyseur. La compétition SN₂/E₂ est, tout comme en solution,^{24,25} faiblement affectée par la température.

En conclusion, les éthers aliphatiques ROR' peuvent être très facilement formés par action de ROH sur R'X sans solvant (ou R'OH sur RX) en présence de KOH et de quantités catalytiques d'Aliquat 336 (méthode B).

La meilleure préparation de l'éther de t-butyle est réalisée par réaction de KOtBu avec nOctOTs (Rdt 77%) qui permet de minimiser la réaction d'élimination concurrente. Les préparations antérieures de cet éther mettent en jeu la réaction d'un magnésien avec le perbenzoate de t-butyle avec un rendement de 74%³⁰ ou, plus récemment, du tosylate d'octyle avec le potassium dans tBuOH (Rdt 43%).³¹

Les résultats obtenus illustrent la grande potentialité des synthèses organiques effectuées dans des

conditions de catalyse par transfert de phase solide-liquide sans solvant: d'excellents rendements sont obtenus dans des conditions douces, économiques et très aisées à mettre en oeuvre; une fois de plus,¹³ cette méthode se compare très favorablement aux réactions en solution homogène et aux autres méthodes de catalyse par transfert de phase. L'extension de cette méthode à la préparation d'éthers aromatiques, en particulier de certains composés très difficilement accessibles par les méthodes habituelles, est en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- H. Feuer et J. Hooz in *The Chemistry of the Ether Linkage* (Édité par S. Patai). Wiley New York (1967) et références citées.
- R. A. W. Johnstone et M. E. Rose, *Tetrahedron* **35**, 2169 (1979).
- S. V. Kessar, Y. P. Gupta, T. Mohammad, M. Goyal et K. K. Sawal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 400 (1983).
- A. Ohta, Y. Iwasaki et Y. Akita, *Synthesis* 828 (1982); ⁴E. R. Wagner, *Org. Prep. Proc.* **2**, 59 (1970).
- J. Barluenga, L. Alonso-Cires, P. J. Campos et G. Asensio, *Synthesis* 53 (1983).
- A. McKillop et M. E. Ford, *Tetrahedron* **30**, 2467 (1974).
- H. O. Kalinowski, D. Seebach et G. Crass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **14**, 762 (1975). ⁷J. M. Girodeau, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Ibid.* **14**, 764 (1975).
- A. Merz *Ibid.* **12**, 846 (1973).
- H. H. Freedman et R. A. Dubois, *Tetrahedron Letters* 3251 (1975).
- C. M. Starks et C. Liotta, *Phase Transfer Catalysis*, p. 129. Academic Press, New York (1978).
- E. V. Dehmlow et M. Lissel, *Synthesis* 372 (1979); *Tetrahedron* **37**, 1653 (1981).
- J. Yamawaki et T. Ando, *Chem. Letters* 533 (1980); 755 (1979).
- J. Barry, G. Bram, G. Decodts, A. Loupy, P. Pigeon et J. Sansoulet, *Tetrahedron Letters* **23**, 5407 (1982); *Tetrahedron* **39**, 2673 (1983). ¹¹*Ibid.* **39**, 2669 (1983).
- F. Drahowsal et D. Klamann, *Monatsh.* **82**, 452 (1951); ¹²*Ibid.* **82**, 594 (1951).
- C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 195 (1971).
- A. W. Herriott et D. Picker, *Tetrahedron Letters* 4521 (1972).
- J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2ème Edn, p. 331 McGraw Hill, New York (1977).
- R. A. Bartsch et J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1376 (1969).
- E. D. Hughes et U. G. Shapiro, *J. Chem. Soc.* 1177 (1937).

- ²⁰P. Veeravagu, R. T. Arnold et G. W. Eigenmann, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3072 (1964); **86**, 5711 (1964).
- ²¹R. A. Bartsch et J. F. Bunnett, *Ibid.* **90**, 408 (1968).
- ²²P. Beltrame, G. Biale, D. J. Lloyd, A. J. Parker, M. Ruane et S. Winstein, *Ibid.* **94**, 2240 (1972).
- ²³J. Zavada et M. Pankova, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **43**, 1080 (1978).
- ²⁴M. Leboeuf, A. Cave et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2100 (1967).
- ²⁵A. Loupy, *Ibid.* 2662 (1975).
- ²⁶A. W. Herrriott et D. Picker, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2345 (1975).
- ²⁷A. Jonczyk, M. Ludwikow et M. Makosza, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17**, 62 (1978).
- ²⁸C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 195 (1971).
- ²⁹M. Hedayatullah, *Syn. Commun.* **12**, 565 (1982).
- ³⁰S. O. Laweson et N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4230 (1959).
- ³¹T. Cuvigny et M. Larcheveque, *J. Organometallic Chem.* **64**, 315 (1974).