

DEPLACEMENTS HOMOLYTIQUES INTRAMOLECULAIRES

III—DECOMPOSITION DU PEROXYDE D'ALLYLE ET DE t-BUTYLE DANS LES ETHERS ET LES CYCLANES: EXPOXY-2,3 PROPANATION DE CES SOLVANTS

B. MAILLARD, E. MONTAUDON,* F. RAKOTOMANANA et M. J. BOURGEOIS
 Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Bordeaux I, 33405 Talence Cédex, France

(Received in France 30 May 1984)

Résumé— Les thermolyses du peroxyde d'allyle et de t-butyle dans le cyclohexane et le tétrahydrofurane ont été effectuées; l'étude des produits de réaction montre, dans chaque cas, l'existence d'une décomposition induite importante du peroxyde par addition de radicaux, issus du solvant, à la double liaison du peroxyde combinée à un déplacement homolytique intramoléculaire du groupe t-butoxyle. Le produit, ainsi formé, résulte d'une époxy-2,3 propanation du solvant dans lequel l'amorceur a été décomposé. Une extension de cette réaction à d'autres éthers et cyclanes a été réalisée pour montrer son intérêt synthétique.

Abstract— Product analysis of the thermolysis of allyl t-butyl peroxide in cyclohexane and tetrahydrofuran shows that an important induced decomposition of the peroxide occurs by the addition of radicals derived from the solvent, to the peroxide double bond, followed by an intramolecular homolytic displacement of the t-butoxyl group. Such a reaction is a 2,3-epoxypropanation of the solvent in which the initiator is decomposed. The reaction is shown to be general, by using other ethers and cycloalkanes as solvents.

Dans un mémoire antérieur¹ nous avons décrit la décomposition du perpentène-4 oate de t-butyle dans les cyclanes; nous avons mis en évidence l'existence d'une décomposition induite de ce perester par la combinaison d'une réaction d'addition à la double liaison d'un radical formé à partir du solvant et d'un déplacement homolytique intramoléculaire du groupe t-butoxyle pour conduire à une lactone selon le Schéma 1.

Nous avons par la suite utilisé cette réaction pour synthétiser les lactones 1; ZH = cétones,² éthers,³ esters, nitriles et halogénoalcanes.⁴

La facilité de mise en oeuvre de ce type de réaction nous a incités à poursuivre dans cette voie; nous avons décidé d'étudier la décomposition de peroxydes d'alcényle et de t-butyle dans diverses catégories de solvants afin de voir si l'on peut accéder à des hétérocycles oxygénés par le processus décrit dans le Schéma 2.

Si la littérature décrit plusieurs exemples de déplacements homolytiques intramoléculaires du groupe t-butoxyle de peroxydes,⁵⁻¹¹ seule l'étude de la thermolyse du peroxyde d'allyle et de t-butyle 2 dans le toluène nous paraît avoir été abordée.¹² Hiatt et Nair ont identifié le phényl-4 époxy-1,2 butane dont ils expliquent la formation par le mécanisme décrit dans le Schéma 3.

Le rendement peu élevé en époxyde (Rdt = 8%) est vraisemblablement dû à la faible tendance à l'addition des radicaux benzyle,¹³ nous avons donc étudié la décomposition du peroxyde 2 dans des solvants

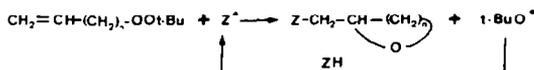


Schéma 2.

subissant facilement un arrachement d'hydrogène pour donner des radicaux susceptibles de s'additionner à la double liaison du peroxyde insaturé. Dans ce mémoire nous décrivons, dans un premier temps, l'étude de la thermolyse de 2 dans deux composés modèles satisfaisant à ces conditions: le cyclohexane et le tétrahydrofurane. Dans une deuxième partie nous montrerons l'intérêt synthétique de cette réaction permettant l'époxy-2,3 propanation de divers cyclanes et éthers.

ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE 2 DANS LE CYCLOHEXANE ET LE TETRAHYDROFURANE

Hiatt et Nair¹² ont montré que la constante de vitesse de décomposition apparente du peroxyde d'allyle et de t-butyle ne varie pas avec la concentration du peroxyde dans le toluène et est de l'ordre de 2.10^{-5} s^{-1} à 140°. Afin de déterminer les conditions de réaction, nous avons défini le temps nécessaire à la disparition de 99% du peroxyde pour une telle constante de vitesse (de l'ordre de 7 hr); compte-tenu du temps de mise en

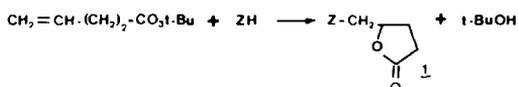


Schéma 1.

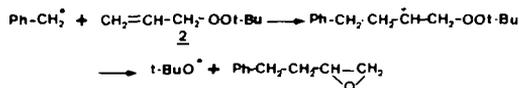


Schéma 3.

Tableau 1. Rendements* (%) en époxydes par thermolyse de 2 dans le cyclohexane et le THF

Solvant	Rapports molaires ZH/2			
	5/1	10/1	20/1	50/1
Cyclohexane	33	34	40	38
THF	45	65	76	79

* Dosage des produits par CPG sur le mélange réactionnel brut.

température du produit, nous avons choisi de placer l'autoclave 10 hr dans une étuve préalablement portée à 140°. Une étude préliminaire nous ayant montré que les meilleurs rendements sont obtenus pour des rapports molaires 2/ZH de 1/50 et de 1/20 (Tableau 1), nous avons opté pour le deuxième rapport, afin d'éviter l'utilisation d'une trop grande quantité de solvant.

Résultats

Les produits identifiés après décomposition peuvent se classer en deux familles :

1. Composés formés uniquement à partir du peroxyde ou du solvant, *t*-butanol 3, acétone 4, alcool allylique 5, bicyclohexyle 6a ou (tétrahydrofuryl-2)-2 tétrahydrofuranne 6b.

2. Composés comportant des motifs du peroxyde et du solvant, *t*-butoxy-cyclohexane 7a ou *t*-butoxy-2 tétrahydrofuranne 7b, allyloxycyclohexane 8a ou allyloxy-2 tétrahydrofuranne 8b, cyclohexyl-3 époxy-1,2 propane 9a ou (époxy-2,3 propyl)-2 tétrahydrofuranne 9b, cyclohexyl-3 propanol 10a ou (tétrahydrofuryl-2)-3 propanol 10b, cyclohexyl-3 propanal 11a ou (tétrahydrofuryl-2)-3 propanal 11b et [(tétrahydrofuryl-2)-3 propoxy-1]-2 tétrahydrofuranne 12b.

Les rendements de formation de ces produits, déterminés par rapport au peroxyde mis en jeu dans la réaction, sont rapportés dans le Tableau 2.

Discussion

Les produits majoritaires obtenus lors de la thermolyse du peroxyde 2 dans le cyclohexane et le tétrahydrofuranne sont le *t*-butanol 3 et les époxydes 9a et 9b. L'origine de ces produits doit être recherchée dans une décomposition induite du peroxyde par les radicaux cyclohexyle et tétrahydrofuryle-2. Comme dans le cas des peresters,¹ deux mécanismes sont

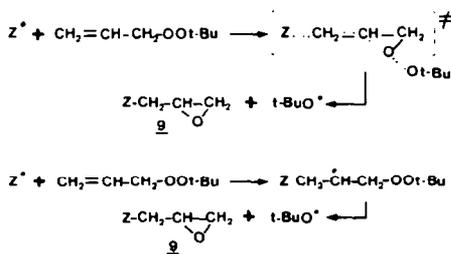


Schéma 4.

possibles : l'un concerté, l'autre en deux étapes (addition puis déplacement) faisant intervenir comme espèce discrète un radical β -peroxydique (Schéma 4). Compte tenu de nos résultats actuels, il est difficile de faire un choix entre les deux.

Les produits secondaires identifiés étant présents en très faibles quantités, nous décrirons brièvement leurs origines possibles :

Le *t*-butanol 3 et l'acétone 4 sont les produits classiques d'évolution du radical *t*-butoxyle alors que l'alcool allylique 5 est obtenu par transfert d'hydrogène du solvant au radical allyloxyle.

Les composés 6a et 6b sont les déhydrodimères du solvant et sont formés respectivement par le couplage de deux radicaux cyclohexyle et tétrahydrofuryle-2.

Les éthers 7a, 8a et les acétals 7b et 8b résultent vraisemblablement du déplacement homolytique d'un groupe *t*-butoxyle ou allyloxyle du peroxyde 2 par un radical cyclohexyle ou tétrahydrofuryle-2. Huang *et al.*^{14,15} ont déjà avancé ce type de réaction lors de l'étude de la décomposition du peroxyde de di-*t*-butyle dans les éthers de benzyle et de méthyle. Les quantités variables de 7b enregistrées dans les divers essais sont dues à l'instabilité thermique de ce composé.

Les cyclohexyl-3 propanol 10a et (tétrahydrofuryl-2)-3 propanol 10b ont deux origines possibles (Schéma 5) :

(a) addition radicalaire du cyclohexane ou du THF à l'alcool allylique 5 engendré par la thermolyse de 2 (*cf.* Partie Expérimentale : préparation de 10a et 10b).

(b) décomposition du peroxyde



résultant de l'addition d'un radical Z', issu du solvant, à la double liaison de 2, suivie d'un transfert d'hydrogène. Cette hypothèse est confirmée par la mise en évidence du pentanol, en quantité importante, parmi les produits

Tableau 2. Produits de décomposition de 2 dans le cyclohexane et le THF (2/solvant = 1/20, 140°, 10 hr)

Solvant	Produit									
	3	4	5	7	8	9	10	11	12	
Cyclohexane (a)	95	*	6	b	b	40	3	2		
THF (b)	95	*	7	c	c	76	5	3	2	
				1 à 5						

Les rendements sont déterminés par CPG relativement au peroxyde mis en jeu.

* Non dosé, car mal séparé du solvant en CPG.

^b Peuvent être présents à l'état de traces.

^c Quantités variables selon l'essai.

devra être envisagée, par exemple la mise en compétition du réarrangement radicalaire avec la réaction de déplacement homolytique.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'analyse des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été effectuée sur un appareil Intersmat IG 112 F (ionisation de flamme; gaz vecteur: azote (débit ~ 30 ml/min) équipé de colonnes en acier inox (longueur 2 m; diamètre intérieur 2 mm). Deux phases ont été principalement utilisées: OV 17 (10% sur chromosorb WH, 80/100 mesh) et FFAP (10% sur chromosorb WAW, 80/100 mesh). Les identifications ont été réalisées par comparaison des temps de rétention avec ceux des échantillons de référence. Les dosages ont été effectués par la méthode de l'étalon interne.

Les spectres ^1H -RMN ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R 12 B opérant à 60 MHz à partir de solutions à 10% dans le tétrachlorure de carbone (déplacements chimiques en δ ppm par rapport au TMS). Les spectres ^{13}C -RMN ont été obtenus à l'aide d'un appareil Bruker WP 60 fonctionnant à 15.08 MHz équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12 (déplacements chimiques en δ ppm par rapport au TMS) à partir de solutions dans le chloroforme deutérié.

Les spectres de masse ont été réalisés par couplage CPG-SM, sur des appareils Micromass 16F et 70-70 sous impact électronique (70 eV).

Etude des décompositions

Les études analytiques ont été réalisées en introduisant 2 cm³ de solution dans des ampoules en pyrex scellées placées 10 hr dans un bain thermostaté à 140°.

Les études préparatives ont été effectuées sur des volumes allant de 180 à 200 cm³ dans un autoclave de 250 cm³ placé dans une étuve thermorégulée préalablement portée à 140°. Après élimination du solvant en excès le produit recherché est distillé sous pression réduite. Lorsqu'une séparation par chromatographie liquide-solide est nécessaire (THP) elle est effectuée à l'aide d'une colonne de gel de silice (Kieselgel 60, 35-70 mesh).

Matières premières et produits de références

1. *Matières premières.* Le peroxyde d'allyle et de t-butyle 2 est préparé à partir d'hydroperoxyde de t-butyle, de bromure d'allyle et de soude selon la litt.¹² avec un rendement de 16% (une amélioration de la préparation des peroxydes par cette méthode, en cours de développement,²² permet d'obtenir 2 avec un rendement de 50%) et a les constantes physiques et spectrales décrites par ces auteurs.

Les éthers et les cyclanes sont des produits commerciaux qui seront utilisés comme solvant de décomposition après distillation.

2. *Produits de références.* Le t-butanol (3), l'acétone (4), l'alcool allylique (5), l'acroléine et le bicyclohexyle (6a) sont disponibles dans le commerce.

Le (tétrahydrofuryl-2)-2 tétrahydrofuranne (6b) est obtenu par décomposition du peroxyde de di-t-butyle dans le THF et a des constantes physiques en accord avec la littérature.²³

Le t-butoxycyclohexane (7a) est préparé par action du bromure de cyclohexylmagnésium sur le perbenzoate de t-butyle selon la litt.²⁴

Le t-butoxy-2 tétrahydrofuranne (7b) est isolé dans la réaction de thermolyse du perbenzoate de t-butyle dans le THF en présence de bromure de cuivre.²⁵

L'allyloxy-cyclohexane (8a) est synthétisé par action du sel de sodium du cyclohexanol sur le bromure d'allyle selon un protocole équivalent à celui décrit²⁶ (Rdt = 73%). Eb₂₅ = 78-79°; n_D²⁰ = 1.4550 (Litt.²⁷ Eb₃₈ = 83-84°).

L'allyloxy-2 tétrahydrofuranne (8b) est préparé par addition à 0° de l'alcool allylique au dihydro-2,3 furanne catalysée par l'acide paratoluènesulfonique (Rdt = 58%). Eb₂₅ = 56-57°; n_D²⁰ = 1.4377 (Litt.²⁸ Eb₁₂ = 46-46.5°; n_D³⁰ = 1.4398).

Le cyclohexyl-3 propanol (10a) est obtenu par addition radicalaire du cyclohexane à l'alcool allylique, amorcée par le PDTB (rapports molaires 50:5:0.1, chauffage 10 hr à 140°) (Rdt = 9%). Eb_{0.55} = 70-71°; n_D²⁰ = 1.4690 (Litt.²⁹ Eb₁₅ = 102-105°; n_D²⁵ = 1.475).

Le (tétrahydrofuryl-2)-3 propanol (10b) est le produit d'addition radicalaire du THF à l'alcool allylique (mêmes conditions que pour le cyclohexane) (Rdt = 20%). Eb_{0.06} = 71-74°; n_D²⁰ = 1.4540 (Litt.³⁰ Eb₂ = 106-107°; n_D²⁵ = 1.4540).

Les cyclohexyl-3 propanol (11a) et (tétrahydrofuryl-2)-3 propanol (11b) proviennent de l'oxydation des alcools correspondants avec le chlorochromate de pyridinium selon le protocole opératoire de Corey et Suggs.³¹ 11a: Eb₂₅ = 82°; n_D²⁰ = 1.4599 (Litt.³² constantes physiques non données). 11b: Eb_{0.2} = 32-33°; n_D²⁰ = 1.4576 (Litt.³³ Eb₄₀ = 107°; n_D²⁵ = 1.4585).

L'éther de cyclohexyle et de cyclohexyl-3 propyle 12a a été préparé par addition radicalaire du cyclohexane à l'allyloxy-cyclohexane amorcée par le PDTB (rapports molaires 10:1:0.2, 140°, 10 hr) (Rdt = 14%). Eb_{0.3} = 88-89°; n_D²⁰ = 1.4740 (Litt.³⁴ Eb₅ = 138-140°; n_D²⁵ = 1.4705).

L'acétal 12b a été synthétisé par addition de l'alcool 10b au dihydro-2,3 furanne en présence de traces d'APTS; après le traitement habituel (lavage NaHCO₃, H₂O; séchage; évaporation du solvant) le produit est utilisé tel quel en raison de sa faible stabilité thermique.

RMN ^1H : 4.8-5.0, m, 1H (O—CH—O); 3.1-3.9, m, 7H (CH₂—O—CH et CH₂O); 1.2-2.1, m, 12H (autres protons).

Produits de réaction

Cyclohexyl-3 époxy-1,2 propane (9a). Eb₂₅ = 85-87°; n_D²⁰ = 1.4609 (Litt.³⁵ Eb₂ = 55-56°; n_D²⁰ = 1.4575).

RMN ^1H : 2.1-3.2, m, 3H (CH₂—CH); 0.4-2.1, m, 13H (autres protons).

RMN ^{13}C : 50.32 (C₂); 46.37 (C₁); 40.73 (C₃); cyclohexyl-C à 36.24 (C₁); 33.85 et 33.44 (C₂, C₆); 26.71 (C₄); 26.51 (C₃, C₅).

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 97 (18), 83 (26), 82 (48), 67 (66), 58 (18), 55 (100), 41 (47), 29 (10).

Epoxy-2,3 propyl cyclopentane (9c). Eb₂₅ = 75-77°; n_D²⁰ = 1.4522.

RMN ^1H : 2.1-3.0, m, 3H (CH₂—CH); 0.8-2.1, m, 11H (autres protons).

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 97 (37), 95 (16), 94 (18), 69 (45), 68 (70), 67 (100), 58 (49), 57 (14), 55 (43), 31 (10), 29 (12).

Epoxy-2,3 propyl cycloheptane (9d). Eb_{0.20} = 67-69°; n_D²⁰ = 1.4702.

RMN ^1H : 2.1-2.9, m, 3H (CH₂—CH); 0.8-2.0, m, 15H (autres protons).

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 97 (25), 96 (26), 95 (17), 82 (12), 81 (43), 69 (19), 68 (18), 67 (36), 55 (100), 54 (19), 41 (32), 39 (11).

Epoxy-2,3 propyl cyclooctane (9e). Eb_{0.15} = 77-79°; n_D²⁰ = 1.4782.

RMN ^1H : 2.2-3.0, m, 3H (CH₂—CH); 1.0-2.0, m, 17H (autres protons).

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 110 (20), 95 (29), 82 (59), 81 (47), 69 (100), 68 (24), 67 (50), 55 (80), 54 (29), 41 (69), 29 (20).

(Epoxy-2,3 propyl)-2 norbornane (9f). Eb_{0.25} = 40-41°; n_D²⁰ = 1.4802.

RMN ^1H : 1.9-2.9, m, 3H (CH₂—CH); 0.8-1.7, m, 13H (autres protons).

Tableau 5. RMN ^{13}C des (époxy-2,3 propyl) tétrahydropyrannes (9g, h, i)

Isomère	Déplacements	Tétrahydropyranne-C					Epoxypropyl-C		
		C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'
2 (9g)	δ Observé	75.55-75.28	32.49-31.82	23.65	26.23	68.13	39.50-40.32	49.16-48.82	46.64-46.10
	δ Calculé	77.14	32.24	24.21	26.91	68.31	40.53	50.32	46.37
3 (9h)	δ Observé	73.17-72.83	35.75-34.53	30.25-30.04	25.96	67.76	39.97	49.97-49.84	46.23
	δ Calculé	75.34	36.54	30.84	26.81	68.41	40.73	50.32	46.37
4 (9i)	δ Observé	68.13	33.10	33.37-33.58	33.10	68.13	39.97	49.97-49.84	46.23
	δ Calculé	68.0	33.64	33.84	33.64	68.0	40.61	50.32	46.37

RMN ^{13}C : 51.4(C₂), 47.1(C₃), 38.1(C₁); norbornyl-C à 41.2 (C₁), 39.6(C₃), 38.3(C₂), 36.7(C₄), 35.3(C₇), 30.0(C₅), 28.8(C₆).

L'attribution de la structure *exo* a été effectuée, comme dans le des pentanolides,¹ à l'aide de la RMN ^1H et ^{13}C .

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 95 (100), 94 (34), 93 (21), 79 (21), 79 (27), 67 (66), 66 (82), 55 (20), 41 (33).

(Epoxy-2,3 propyl)-2 tétrahydrofuranne (9b). $E_{b,25} = 92-93^\circ$; $n_D^{20} = 1.4510$.

RMN ^1H : 3.3-4.0, m, 3H ($\text{CH}_2\text{-O-CH}$); 2.3-3.1, m,



3H ($\text{CH}_2\text{-CH}$); 1.0-2.2, m, 6H (autres protons).

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 71 (100), 43 (30), 41 (18).

(Epoxy-2,3 propyl)-2 tétrahydropyranne (9g). $E_{b,25} = 100-102^\circ$; $n_D^{20} = 1.4561$.

RMN ^1H : 3.1-4.2, m, 3H ($\text{-CH}_2\text{-O-CH}$); 2.2-3.1, m,



3H ($\text{CH}_2\text{-CH}$); 0.7-2.2, m, 8H (autres protons).

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 111 (44), 85 (100), 57 (17), 55 (29), 43 (30), 41 (45), 29 (20).

Les déterminations par RMN ^{13}C des structures des produits d'époxy-2,3 propanation du THP ont été effectuées par comparaison des valeurs des déplacements chimiques observés et calculés selon litt.³⁶ comme cela avait déjà été décrit dans litt.,¹ après séparation par chromatographie liquide-solide sur silice; pour les composés β et γ nous sommes essentiellement basés sur les déplacements des carbones C₂ et C₆ (voir Tableau 5).

Epoxy-2,3 propyl dioxanne (9f). $E_{b,25} = 50-51^\circ$; $n_D^{20} = 1.4578$.

RMN ^1H : 3.1-4.0, m, 7H ($\text{O-CH}_2\text{-CH-O-CH}_2\text{-CH}_2$);



2.2-3.0, m, 3H ($\text{CH}_2\text{-CH}$); 1.0-2.0, m, 2H ($\text{CH-CH}_2\text{-CH}$).

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 144 (28), 113 (27), 101 (16), 87 (100), 58 (17), 57 (60), 44 (17), 43 (19), 31 (42), 29 (23).

Epoxy-1,2 propanoxy-4 hexane (9k). $E_{b,25} = 94-95^\circ$; $n_D^{20} = 1.4266$.

RMN ^1H : 3.1-3.6, m, 3H (CH-O-CH_2); 2.2-3.1, m,



3H ($\text{CH}_2\text{-CH}$); 0.7-2.0, m, 12H (autres protons).

Principaux pics du spectre de masse: m/z (abondance): 101 (16), 59 (100), 58 (10), 57 (60), 43 (83), 41 (77), 31 (43), 29 (34).

Remerciements—Les auteurs remercient Monsieur le Professeur R. Lalande pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- B. Maillard, A. Kharrat et C. Gardrat, *Tetrahedron* **40**, 3531 (1984).
- B. Maillard, C. Gardrat et A. Kharrat, *Synthetic Commun.* **13**, 1209 (1983).
- A. Kharrat, C. Gardrat et B. Maillard, *Can. J. Chem.* **62**, 2385 (1984).
- C. Gardrat, A. Kharrat et B. Maillard, *Bull. Soc. Chim. Belges* **94**, 29 (1985).
- K. U. Ingold and B. P. Roberts, *Free Radical Substitution Reactions*, Chap. 7, p. 148 et références citées. Wiley-Interscience, New York (1971).
- A. J. Bloodworth, A. G. Davies, I. M. Griffin, B. Muggleton and B. P. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7599 (1974).
- N. A. Porter and J. R. Nixon, *Ibid.* **100**, 7116 (1978).
- N. A. Porter, M. A. Cudd, R. W. Miller and A. T. McPhail, *Ibid.* **102**, 414 (1980).
- A. J. Bloodworth and J. L. Courtneige, *Chem. Commun.* **1117** (1981) et travaux précédents.
- M. I. Sway and D. J. Waddington, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **139** (1983) et mémoires précédents.
- E. J. Corey, G. Schmidt et K. Shimoji, *Tetrahedron Letters* **24**, 3169 (1983).
- R. Hiatt and V. G. K. Nair, *Can. J. Chem.* **58**, 450 (1980).
- R. L. Huang, H. H. Lee et L. Y. Wong, *J. Chem. Soc.* **6730** (1965).
- R. L. Huang, T. W. Lee et S. H. Ong, *Chem. Commun.* **1251** (1968).
- R. L. Huang, T. W. Lee et S. H. Ong, *J. Chem. Soc. C* **2522** (1969).
- R. J. Gritter and T. J. Wallace, *J. Org. Chem.* **26**, 282 (1961).
- E. S. Huyser and C. J. Bredweg, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2401 (1964).
- B. Maillard, C. Filliatre, C. Manigand et J. J. Villenave, *Bull. Soc. Chim. Belges* **90**, 915 (1981).
- R. Jaouhari, C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Tetrahedron* **38**, 3137 (1982).
- R. Jaouhari, C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Ibid.* **39**, 1559 (1983).
- T. N. Abroskina, A. D. Sorokin, R. V. Kudryavstsev et Yu. N. Cherbukov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1823** (1974); E. Montaudon et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. France* **2635** (1974).
- J. Moulines et al. à paraître.
- G. Dana et J. P. Girault, *Bull. Soc. Chim. France* **1650** (1972).
- S. Lawesson et N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4230 (1959).
- G. Sosnovsky, *J. Org. Chem.* **25**, 874 (1960).
- H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. France* **1866** (1965).
- R. Cornubert et H. Lebihan, *Bull. Soc. Chim. France* **74** (1928).
- M. Kratochvil, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 465 (1962).
- S. Searles, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 124 (1951).
- R. H. Bray et R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2101 (1927).
- E. J. Corey et J. W. Suggs, *Tetrahedron Letters* **2647** (1975).
- W. Takeski, K. Junicki, H. Satoshi et B. Yoshio, *Heterocycles* **19**, 481 (1982).
- C. S. Rondstedt et G. J. Mantell, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3307 (1962).
- E. M. Van Duzee et H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 147 (1935).
- A. I. Chirko, I. G. Tischenko et V. S. Golovataya, *Vesti Akad. Nauk Beloruss. SSR, Ser. Khim. Nauk Chem. Abstr.* **6**, 74 (1973); *Chem. Abstr.* **80**, 70399n (1974).
- M. Baratchart, C. Filliatre, R. Jaouhari, J. J. Villenave, B. Barbe et M. Petraud, *Analysis* **11**, 65 (1983).