

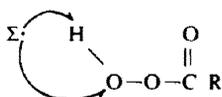
## DECOMPOSITION DE L'ACIDE PEROXYDODECANOIQUE DANS CCl<sub>4</sub>: ROLE DU SOLVANT

J. SORBA, J. FOSSEY, D. LEFORT et J. Y. NEDELEC

Groupe de recherches No. 12 C.N.R.S., 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

(Received in France 16 November 1979)

**Abstract**—The decomposition of peroxydodecanoic acid in refluxing CCl<sub>4</sub> proceeds by a complex process involving ionic and radical reactions. In the latter, this study has confirmed the important role, shown previously,<sup>1</sup> of the character (nucleophilic or electrophilic) of the radical on the regioselectivity of the attack on the peracid.

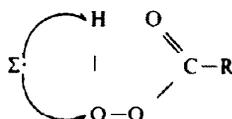


The ·CCl<sub>3</sub> radicals (electrophilic) proceed by abstraction of the H of the peracid; the analysis of the products confirms the presence of intermediary R-ĊO radicals resulting from the equilibrium:



This explains why the decomposition of a peracid in CCl<sub>4</sub> leads mainly to the formation of the corresponding acid whereas in a hydrocarbon solvent one observes essentially the decarboxylation leading to the alcohol according to the mechanism previously proved.

**Résumé**—La décomposition de l'acide peroxydodécanoïque en solution, à ébullition, dans CCl<sub>4</sub>, se fait selon un processus complexe où interviennent des réactions ioniques et radicalaires. En ce qui concerne ces dernières, cette étude a confirmé le important, mis en évidence précédemment,<sup>1</sup> du caractère (nucléophile ou électrophile) du radical sur la régiosélectivité d'attaque sur la fonction peroxyacide.



Les radicaux ·CCl<sub>3</sub> (électrophiles) procèdent par arrachement de H du peracide; l'analyse des produits formés confirme la présence de radicaux intermédiaires RĊO résultants de l'équilibre:



On explique ainsi pourquoi la décomposition d'un peracide dans CCl<sub>4</sub> conduit surtout à la formation d'acide correspondant, alors que dans un solvant hydrocarboné on observe essentiellement une décarboxylation en alcool selon le mécanisme précédemment établi.<sup>1</sup>

Au cours d'un précédent travail<sup>1</sup> nous avons montré, que le mécanisme de décomposition thermique des peracides en solution dans un hydrocarbure est modifié par la présence d'oxygène. Ce changement de mécanisme a été attribué au caractère électrophile des radicaux formés dans le milieu du fait de l'oxygène. La situation peut se résumer par le Schéma 1.

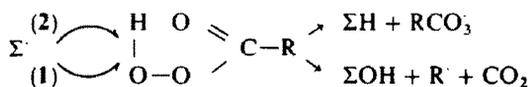
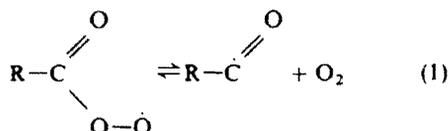


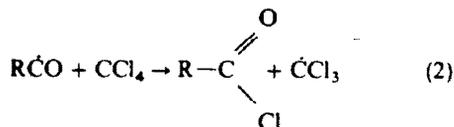
Schéma 1.

Si le radical a un caractère nucléophile, tel que les radicaux carbonés, il y a formation d'alcool Σ-OH et décarboxylation du peracide RCO<sub>3</sub>H (voie 1). La réaction est rapide.<sup>2</sup> Si le radical a un caractère électrophile tel que ROO·, RO·, RĊ=O, il y a arrachement de l'H peroxydique, formation de RCO<sub>3</sub>, (voie 2). La réaction est lente.<sup>1</sup>

Pour expliquer la formation d'acide RCO<sub>2</sub>H à partir de RCO<sub>3</sub> nous avons admis l'équilibre



Afin de prouver l'existence du radical RĊO, nous avons décomposé un peracide en solution dans CCl<sub>4</sub>, pour piéger, comme dans le cas des aldéhydes,<sup>3,4</sup> ce radical sous forme de chlorure d'acide via la réaction:



Les radicaux ·CCl<sub>3</sub> formés présentent un caractère électrophile et devraient, en tant que tel, arracher l'H

Tableau 1. Produits formés lors de la décomposition de l'acide peroxydodécanoïque dans  $\text{CCl}_4$  porté à ébullition (temps demi-vie: environ 2h30).

Produits formés en mole par mole de peracide.

$\text{CO}_2$	0,24 $\pm$ 0,02
Présence d'eau	
1) <u>Produits décarboxylés</u>	
Chloro-1 undécane	0,055 $\pm$ 0,005
Chloro-4 et Chloro-5 undécanoi	0,05
Docosane	traces
2) <u>Produits non décarboxylés</u>	
acide dodécanoïque	0,36 $\pm$ 0,03
Chlorure de dodécanoyle	0,04
3) <u>Produits venant du solvant</u>	
HCl	0,03
$\text{HCCl}_3$	0,05
$\text{C}_2\text{Cl}_6$	0,04

du peracide (voie 2, Schéma 1) plutôt que d'effectuer une substitution sur l'oxygène peroxydique (voie 1, Schéma 2).

L'examen des produits formés lors de la décomposition de l'acide peroxydodécanoïque  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_3\text{H}$  en solution dans  $\text{CCl}_4$  devrait nous permettre de prouver l'existence du radical  $\text{RCO}$  lors de la décomposition radicalaire de peracide<sup>1</sup> et de caractériser la réactivité du radical  $\text{CCl}_3$  vis-à-vis des peracides.

#### RESULTATS ET DISCUSSIONS

La solution (0.1 mole par litre d'acide peroxydodécanoïque  $\text{RCO}_3\text{H}(\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10})$  dans  $\text{CCl}_4$  est portée à ébullition en plongeant le récipient dans un bain thermostaté à 100°C. De cette façon, la plus grande partie de l'oxygène dissous est éliminée et on ne peut donc pas invoquer l'intervention des radicaux alcoxy dans le mécanisme de décomposition du peracide.<sup>1</sup> La disparition du peracide est suivie à la fois par dosage iodométrique et par IR (les peracides présentent deux bandes caractéristiques  $\nu\text{C}=\text{O}$  et  $\nu\text{OH}$  à 1748 et 3280  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{CCl}_4$ ).

#### Analyse du mélange réactionnel

Après évaporation du  $\text{CCl}_4$  et traitement au diazométhane, le mélange réactionnel est analysé par C.P.G.;  $\text{R}-\text{Cl}$ ,  $\text{RCO}_2\text{H}$ ,  $\text{R}-\text{R}$ ,  $\text{HCCl}_3$  et  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques et dosés à l'aide d'un témoin interne. Un certain nombre de pics du chromatogramme n'ont pu être identifiés.

La quantité de  $\text{RCOCl}$  est déterminée par traitement du mélange réactionnel par  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  en présence de pyridine et analyse de l'ester éthylique par C.P.G. Les chloro-4 et chloro-5 undécanoïls sont dosés en C.P.G. sous forme d'éthers tétrahydrofuranique et

tétrahydropyranique obtenus après saponification du produit réactionnel. La transformation de ces chloro-alcools en éthers n'est pas quantitative surtout pour le chloro-5 undécanol.<sup>5</sup> La quantité indiquée dans le tableau est donc inférieure à la réalité.  $\text{HCl}$  et  $\text{CO}_2$  sont entraînés par balayage par  $\text{N}_2$  et piégés dans une solution aqueuse alcaline et dosés par acidimétrie. Les produits non identifiés sont certainement des produits polychlorés. En effet, si en fin de réaction on évapore le solvant sous pression réduite jusqu'à poids constant on obtient un résidu dont le poids est d'environ 30%, supérieur à la quantité théorique d'acide et dont la teneur en chlore varie autour de 18%, selon les expériences. Comme la partie analysée a un taux théorique en chlore de 11% et représente 45% du résidu, la partie non analysée a donc une teneur en chlore de 25%.

Les produits formés peuvent être classés en 3 catégories suivant leur origine.

(1) Les produits issus du peracide et ayant subi une décarboxylation: ce sont le chloro-1 undécane  $\text{R}-\text{X}$  et les chloro-4 et chloro-5 undécanoïls  $\text{Cl}-\text{R}-\text{OH}$ . La quantité de  $\text{CO}_2$  dosé (0,3 mole par mole de peracide) nous montre que des produits décarboxylés (0,2 mole par mole de peracide) ont échappé à notre analyse.

(2) Les produits issus du peracide et n'ayant pas subi de décarboxylation: ce sont l'acide dodécanoïque  $\text{RCO}_2\text{H}$  et le chlorure de dodécanoyle  $\text{RCOCl}$ . De même, d'après le  $\text{CO}_2$  dosé, on sait que 0.26 mole de produit non décarboxylé par mole de peracide n'est pas analysé.

(3) Les produits issus du solvant chloré:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .

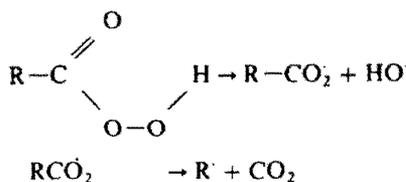
Le but de ce travail est de montrer l'existence du radical  $\text{RCO}$  en le piégeant sous forme de  $\text{RCOCl}$  via la réaction (2). Force est de constater que nous avons dosé du  $\text{RCOCl}$  mais en petite quantité par rapport au

peracide mis en jeu (4%), soit 0,04 mole par mole de peracide). Trois possibilités sont à envisager :

- soit le radical  $\text{RCO}$  ne se forme pratiquement pas.
- soit il se forme mais réagit très peu via la réaction (2).
- soit il se forme, réagit selon (2), mais le  $\text{RCOCl}$  évolue ultérieurement dans le milieu.

#### L'Amorçage du Processus

L'amorçage de la réaction se fait par rupture homolytique de la liaison O-O sous l'effet de la chaleur suivie d'une decarboxylation.



Schema 2.

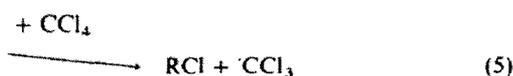
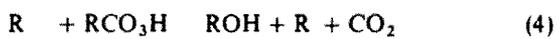
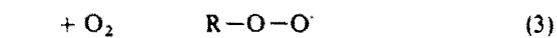
Rien ne permet de dire si ces deux processus sont concertés.<sup>1,2</sup>

Pour confirmer la nature radicalaire du processus qui se déroule après cette réaction d'amorçage nous avons décomposé  $\text{RCO}_3\text{H}$  (0,5 M/l.) en solution dans un mélange  $\text{CCl}_4$ /cyclohexane (80/20) porté à ébullition. Après 4 heures (IP = 0) l'analyse par CPG montre que l'on a des quantités équivalentes de cyclohexane et de chlorocyclohexane.

#### Le Radical $\text{R} \cdot$

Le radical alkyle primaire  $\text{R} \cdot$  a trois possibilités réactionnelles :

- avec l'oxygène
- avec le peracide
- avec le solvant

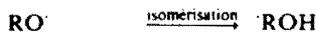


Schema 3.

Puisque la réaction a lieu à l'ébullition du solvant, la concentration en oxygène dans le milieu doit être très faible et la réaction (3) qui joue un rôle déterminant dans l'évolution du processus quand la décomposition du peracide a lieu à une température inférieure à celle de l'ébullition du solvant,<sup>1</sup> doit jouer un rôle mineur.

La réaction (4) produit l'undécanol ROH. C'est la réaction majoritaire quand le peracide est décomposé dans un hydrocarbure porté à ébullition. Nous n'observons pas d'alcool, mais nous avons montré que celui-ci réagit dans le milieu réactionnel. En effet si dans les conditions habituelles de réaction,  $\text{RCO}_3\text{H}$  0,1 M dans  $\text{CCl}_4$  porté à ébullition, on ajoute ROH, celui-ci disparaît et la quantité de chloro-4 et chloro-5 undécanol augmente dans le mélange final. Il semble que ROH réagisse avec HOCl formé en cours de réaction (*vide supra*) pour donner l'hypochlorite ROCl

qui s'isomérise en chloro-4 et chloro-5 alcools par transfert intramoléculaire d'H du radical  $\text{RO} \cdot$ .<sup>5</sup>

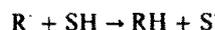


Schema 4.

La dernière possibilité de réaction du radical  $\text{R} \cdot$  est le transfert sur le solvant pour donner du  $\text{R}-\text{Cl}$  et le radical  $\cdot\text{CCl}_3$ .

#### Le Role du Radical $\cdot\text{CCl}_3$

Lorsque le peracide est décomposé dans un hydrocarbure à ébullition le radical  $\text{R} \cdot$  formé après decarboxylation peut attaquer un hydrogène du solvant pour donner  $\text{R}-\text{H}$  et un nouveau radical alkyle  $\text{S} \cdot$  provenant du solvant SH.



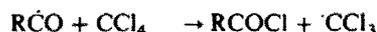
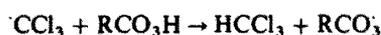
Ce dernier attaque une molécule de peracide pour donner SOH,  $\text{R} \cdot$  et  $\text{CO}_2$



Dans ce cas, le transfert sur le solvant n'empêche pas la decarboxylation quasi quantitative du peracide.<sup>2</sup> Il est en effet maintenant bien établi que les radicaux nucléophiles comme les radicaux alkyle attaquent le peracide préférentiellement au niveau de l'oxygène,<sup>2</sup> si le radical  $\cdot\text{CCl}_3$  se comportait comme un radical alkyle

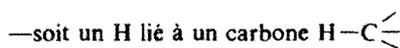


nous devrions observer une decarboxylation importante du peracide, comparable à celle observée dans les hydrocarbures à ébullition;<sup>2</sup> or celle-ci est beaucoup moins prononcée. Précédemment Tokumaru et Simamura<sup>6</sup> étaient arrivés déjà à la conclusion que le radical  $\cdot\text{CCl}_3$  ne réagissait pas avec le peracide. Nous pensons que le radical  $\cdot\text{CCl}_3$  se comporte comme les radicaux électrophiles et réagit sur le peracide par arrachement d'hydrogène<sup>1,7</sup> et nous avons la suite des réactions indiquées dans le Schéma 5



Schema 5.

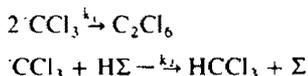
Le radical  $\cdot\text{CCl}_3$  se dimérise dans le milieu, ce qui indique de toute façon qu'il n'est pas très réactif vis-à-vis des substrats du milieu. Mais nous trouvons du  $\text{HCCl}_3$  qui montre que le radical  $\cdot\text{CCl}_3$  arrache un hydrogène. Il y a deux types H présents



—soit l'H peroxydique

En considérant les valeurs des énergies de dissociation des liaisons concernées<sup>1,8</sup> la réaction est à peu près athermique dans le premier cas et exothermique de 8 kcal/mole dans le second.

Pour démontrer que l'hydrogène du chloroforme formé provient essentiellement du peracide, nous avons décomposé le peroxyde de diacyle (RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dans CCl<sub>4</sub> porté à ébullition. En plus des produits propres à la décomposition du (RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> nous formons 0.05 mole de HCCl<sub>3</sub> et 0.40 mole de C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> par mole de peroxyde. Le rapport molaire (HCCl<sub>3</sub>)/(C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) passe de 1 à 0.1 quand le peracide est remplacé par du peroxyde de diacyle. Ces deux produits proviennent des réactions suivantes:



où H- est un substrat hydrogéné du milieu. En admettant l'état stationnaire et la concentration en H- constante, on obtient

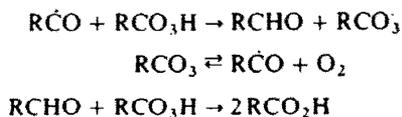
$$\frac{(\text{HCCl}_3)}{(\text{C}_2\text{Cl}_6)} = \frac{k_1}{k_2} \frac{(\cdot \text{CCl}_3)}{(\text{H}-\Sigma)}$$

Dans les deux expériences la concentration (H-Σ) et la constante de vitesse k<sub>1</sub> sont les mêmes. Les deux seuls facteurs pouvant varier sont la concentration en  $\cdot \text{CCl}_3$  et la constante de vitesse moyenne k<sub>2</sub>. La diminution du rapport HCCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> peut provenir soit d'une augmentation de k<sub>2</sub> soit d'une diminution de la concentration en  $\cdot \text{CCl}_3$ . La principale différence entre un peracide et un peroxyde de diacyle est la présence d'un H peroxydique. Soit cet H est non réactif vis-à-vis de  $\cdot \text{CCl}_3$  et dans ce cas k<sub>2</sub> doit être le même et par voie de conséquence la concentration en  $\cdot \text{CCl}_3$  aussi, ces radicaux étant évacués par le même type de réaction. Soit le H du peracide est réactif, et dans ce cas k<sub>2</sub> croît et la concentration en  $\cdot \text{CCl}_3$  diminue puisque ces radicaux sont évacués plus rapidement par cette réaction. Donc il nous apparaît que l'H du chloroforme provient bien du peracide.

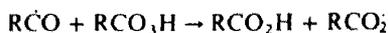
#### Le Radical RCO

La chaîne indiquée dans le Schema 5 ne représente certainement pas l'ensemble du phénomène puisque nous n'observons que 0.05 mole de HCCl<sub>3</sub> et 0.04 mole de RCOCl par mole de peracide, alors que nous formons 0.40 mole d'acide et que la partie non décarboxylée représente 70% du phénomène.

Mais on peut également envisager la réaction de RCO avec le peracide et nous avons alors deux sites d'attaque: soit l'arrachement de H du peracide, si RCO montre un caractère électrophile, et évolution de la réaction selon un mécanisme en chaîne que nous avons déjà proposé:<sup>1</sup> soit substitution sur la liaison O-O du peracide si RCO se comporte comme un radical nucléophile.



Schema 6.



et dans ce cas nous aurions décarboxylation en même temps que formation d'acide.

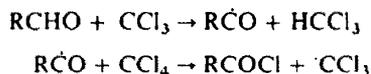
Or, on sait que selon le substrat opposé, le radical RCO peut avoir un caractère nucléophile<sup>9</sup> ou électrophile;<sup>10</sup> pour notre part nous avons montré<sup>2,11</sup> que les radicaux de type σ, tel est le cas pour RCO,<sup>12</sup> sont très peu réactifs vis-à-vis de la liaison O-O du peracide.

Nous avons donc tout lieu de penser que RCO réagit sur le peracide selon le Schéma 6 et que la plupart de l'acide formé provient de cette voie; sinon nous devrions observer soit beaucoup plus de chloroforme (arrachement de H par  $\cdot \text{CCl}_3$ ) soit beaucoup plus de produits résultant de la décarboxylation si RCO se comportait comme un radical nucléophile.

HCCl<sub>3</sub> pourrait également provenir de l'arrachement de H à l'aldéhyde par  $\cdot \text{CCl}_3$ ; cette réaction est certainement peu importante car l'aldéhyde disparaît dès sa formation par la réaction rapide avec le peracide dont la concentration est plus importante que celle de  $\cdot \text{CCl}_3$ .

#### Les Réactions Secondaires

*Réaction de RCOCl avec les réactifs du milieu.* Si le mécanisme admet le radical R-C=O (R=CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>) comme intermédiaire, il est suprenant de trouver si peu de RCOCl en fin de réaction. En effet RCHO décomposé dans CCl<sub>4</sub> en présence de peroxyde de benzoyle conduite à 70% de RCOCl via un mécanisme en chaîne.

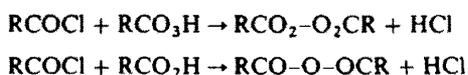


Mais dans le milieu réactionnel peracide-CCl<sub>4</sub>, le chlorure d'acide formé peut réagir; différentes expériences que nous avons effectuées en solution dans CCl<sub>4</sub> à ébullition ont montré qu'en ajoutant des quantités croissantes de chlorure d'acide (1:10 à 1 molaire) par rapport au peracide:

- la vitesse de disparition du peracide est augmentée,
- le RCOCl disparaît
- l'examen du spectre IR du mélange final montre la présence d'acide, d'anhydride et de peroxyde de diacyle.

—quand on suit la réaction par IR parallèlement à la détermination iodométrique de l'indice de peroxyde (I.P.), on observe la diminution en fonction du temps des bandes ν<sub>C=O</sub> et ν<sub>O-H</sub> caractéristique du peracide mais également l'apparition du ν<sub>C=O</sub> de l'acide à 1710 cm<sup>-1</sup> en même temps qu'une bande à 1810 cm<sup>-1</sup> et un épaulement complexe entre 1745 et 1780 cm<sup>-1</sup>. Au bout de 4 à 5 heures, pour une concentration initiale en peracide de 0.1 mol/litre, d'après l'IR et l'IP, le peracide a totalement disparu. Si on laisse la solution à la même température pendant encore 24 h la bande à 1810 cm<sup>-1</sup> disparaît à son tour.

RCOCl disparaît donc par les réactions suivantes:



Nous observons des traces de docosane R-R provenant de la décomposition de RCO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>CR.



produits de décomposition du peracide  $\text{RCO}_3\text{H}$  et du peroxyde de lauroyle  $(\text{RCO}_2)_2$  dans les mêmes conditions de concentration (0.1 M/l) et de température (ébullition de la solution dans  $\text{CCl}_4$ ).

	$\text{HCCl}_3$	$\text{C}_2\text{Cl}_6$	$\text{RCl}$	$\text{RCO}_2\text{H}$
$\text{RCO}_3\text{H}$	0.05	0.04	0.1	0.3
$(\text{RCO}_2)_2$	0.05	0.4	0.71	0

#### Décomposition de $\text{RCO}_3\text{H}$ en présence de $\text{RCOCl}$

Une solution dans  $\text{CCl}_4$  de  $\text{RCO}_3\text{H}$  (0.05 M/l.) et  $\text{RCOCl}$  (0.01 M/l.) est portée à ébullition. La réaction est suivie par IR. Après 10 h les bandes  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{RCOCl}$ ) et du peracide ont disparu. Ont apparu les bandes  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à  $1720$  (acide) et à  $1785$  et  $1810\text{ cm}^{-1}$  (peroxyde de diacyle).

#### Action de $\text{HCl}$

Dans une solution de 432 mg de peracide dans  $10\text{ cm}^3$  de  $\text{CCl}_4$  (0.2 M/l) on fait passer  $\text{HCl}$ , pendant 4 h, au bulle à bulle, à température ambiante.

En fin de réaction ( $\text{IP}=\text{O}$ ) l'analyse par CPG montre que l'on a 90%, d'acide dodécanoïque et aucune trace de  $\text{RCl}$ .

Les produits gazeux sont entraînés par  $\text{N}_2$  dans une solution aqueuse  $\text{KOH}$  (N). Le dosage iodométrique indique que l'on a environ 0.25 mole de  $\text{ClOH}$  pour une mole de peracide. A cette solution on ajoute une autre solution de dodécanol-1 (400 mg) dans  $\text{CCl}_4$  ( $5\text{ cm}^3$ ) et  $\text{AcOH}$  ( $2\text{ cm}^3$ ) pour former  $\text{ROCl}$ . Après 30 min de réaction à température ambiante, on porte à ébullition pendant 6 h, évapore  $\text{CCl}_4$ , saponifie par  $\text{KOH}$  alcoolique N et ensuite identifie les éthers tétrahydrofurannique et tétrahydropyranique par CPG par comparaison avec des témoins authentiques.

#### Identification de l'hyochlorite $\text{ROCl}$

$\text{ROCl}$  formé par chauffage, conduit aux chloro-5 et chloro-5 undécans-1 (Schéma 4). Donc sur une partie aliquote de la solution I, on évapore le solvant, saponifie par  $\text{KOH}/\text{MeOH}$  N à ébullition pendant 1 h. Le produit résultant est directement analysé par CPG sur deux phases stationnaires (SE30 et carbowax 10 M).

#### Décomposition de $\text{RCO}_3\text{H}$ en présence de *n*-dodécanol-1 ( $\text{RCH}_2\text{OH}$ )

Une solution dans  $\text{CCl}_4$  de  $\text{RCO}_3\text{H}$  (0.05 M/l) et de  $\text{RCH}_2\text{OH}$  (0.15 M/l) est portée à ébullition. Après 24 h, l'alcool a complètement disparu et le mélange réactionnel contient, en particulier, 0.2 mole de  $\text{RCl}$  et 0.6 mole de  $\text{RCO}_2\text{H}$  par mole de peracide disparu.

#### Décomposition de $\text{RCO}_3\text{H}$ en présence de cyclohexane

Une solution dans  $\text{CCl}_4$  ( $1\text{ cm}^3$ ) contenant 108 mg de  $\text{RCO}_3\text{H}$  (0.5 M/l) et  $0.2\text{ cm}^3$  de cyclohexane est portée à reflux pendant 4 h. Le chlorocyclohexane est identifié par CPG sur 2 phases stationnaires (SE30 et carbowax 20 M) et représente environ la moitié du cyclohexane de départ.

*Remerciements*— Nous remercions vivement Mme A. Druilhe pour les analyses par CPG et "l'Air Liquide" pour la fourniture de  $\text{H}_2\text{O}_2$  85%.

#### BIBLIOGRAPHIE

- J. Sorba, J. Fossey, J. Y. Nedelec et D. Lefort, *Tetrahedron* **35**, 1509 (1979).
- J. Fossey et D. Lefort, *Tetrahedron* **36**, 1023 (1980).
- S. Winstein et F. H. Seubold, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2916 (1947).
- D. Applequist et L. Kaplan, *Ibid.* **87**, 2194 (1965).
- J. Y. Nedelec, M. Gruselle, A. Triki et D. Lefort, *Tetrahedron* **33**, 39 (1977).
- K. Tokuharu et O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 76 (1963).
- R. Kenley et T. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4700 (1975).
- J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **66**, 465 (1966).
- T. Coronna, G. Fronza, F. Minisci, O. Porta et G. P. Gardini *J.C.S., Perkin Trans. II*, 1477 (1972); \*A. Citterio, A. Arnoldi et C. Macri, *Chim. Industr.* **60**, 14 (1978).
- P. Atlani, J. F. Biellmann, R. Briere, H. Lemaire et A. Rassat, *Tetrahedron* **28**, 2827 (1972).
- J. Fossey, *Ibid.* 1127 (1973); \*J. Fossey et D. Lefort, *Ibid.* **36**, 1023 (1980).
- J. Bennett et B. Mile, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1587 (1971).
- W. Parker, C. Ricciuti, C. Ogg et D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4037 (1955).
- R. Bowman, A. White et W. Williamson, *J. Chem. Soc.* 1086 (1964).