

LES BASES COMPLEXES—V*

ETUDE DE REACTIONS D'ELIMINATION NON REALISABLES PAR LES SYSTEMES BASIQUES HABITUELS

P. CAUBERE et G. COUDERT†

Laboratoire de Chimie Organique 1 - Université de Nancy I Case Officielle n° 72 - 54 - Nancy 01

(Received in France 16 June 1972; Received in the UK for publication 24 July 1972)

Résumé—Le dibromo-1,2 méthyl-3 phényl-1 butane et le dibromo-1,2 méthyl-3 phényl-1 pentane subissent une réaction d'élimination sous l'action de "NaNH₂-t-BuONa" au sein de divers solvants aprotiques, pour conduire aux carbures acétyléniques et alléniques correspondants. Il est montré que dans certaines conditions, t-BuONa permet d'obtenir le carbure allénique; par contre, le carbure acétylénique ne peut être préparé qu'en utilisant la base "NaNH₂-t-BuONa". La synthèse du méthyl-3 phényl-1 pentyne-1 optiquement actif constitue l'une des applications de ce travail.

Abstract—Elimination reactions are performed in aprotic media by reaction of "NaNH₂-t-BuONa" with 1,2-dibromo 3-methyl-1-phenyl butane and 1,2-dibromo-3-methyl-1-phenyl pentane to yield the corresponding allenic and acetylenic derivatives. The former could be prepared by using only t-BuONa but the latter could only be prepared by using "NaNH₂-t-BuONa". The synthesis of optically active 3-methyl-1-phenyl-1-pentyne is one of the main applications of this work.

INTRODUCTION

NOS ÉTUDES PRÉCÉDENTES sur l'activation des bases ont montré que les propriétés de NaNH₂ et NaH sont fortement modifiées par la présence d'alcoolates ou énoates de cétones.^{2a-k}

Pour faire apparaître plus clairement ce qui nous a incités à entreprendre le présent travail, nous rappellerons très succinctement les résultats obtenus avec les bases complexes NaNH₂-RONa.

Elles permettent d'alcoyler dans des solvants aussi peu polaires que le diméthoxyéthane (DME) ou le tétrahydrofurane (THF), des carbures tels que le triphénylméthane et le diphenylméthane.^{2k}

Elles remplacent avantageusement KNH₂ dans la synthèse du méthylèncyclopropane à partir du chlorure de méthallyl,^{2k} rendant ainsi plus aisée la nouvelle synthèse simple de la cyclobutanone mise au point par Conia et Salaün.³ Ceci montre le fort pouvoir basique des bases complexes.

On trouve un deuxième aspect de leur réactivité particulière dans les réactions cycloalcyniques et aryamiques. Bien que Biehl *et al.*^{4a} mettent en doute, sans toutefois le démontrer,‡ l'utilité de NaNH₂-RONa lors des condensations aryamiques d'amines,

* Travail effectué dans le cadre d'un contrat DGRST, Convention n° 71.7.3123

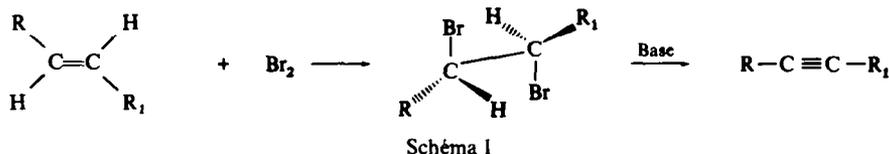
† Ce mémoire, ainsi que la publication précédente^{2k} font partie d'un travail en vue de la présentation par M. Coudert d'une thèse de Doctorat d'Etat.

‡ Ces auteurs montrent en effet que les amines secondaires peuvent être condensées sur les halobenzènes en présence de NaNH₂ seul à condition d'utiliser de l'amidure de sodium fraîchement préparé dans NH₃ liquide, un appareillage et des amines exempts de toute trace d'eau, enfin et surtout, d'utiliser, comme l'avait fait Bunnett,^{4b} les amines condensées en tant que solvant. Ces conditions sont très éloignées des nôtres.^{2a}

nous persistons à croire que les bases complexes favorisent ces réactions. Or, la formation du cyclohexyne ou du benzyne à partir respectivement du chloro-1 cyclohexène et d'halogénobenzène ne peut être due qu'à une *syn*-élimination.

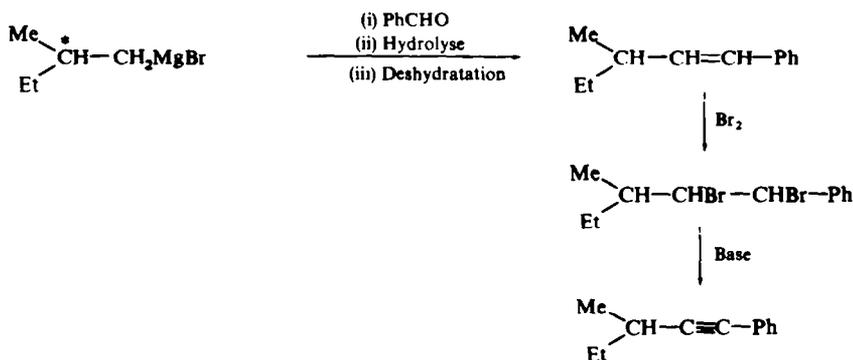
On peut donc penser que les agrégats constituant les bases complexes sont aptes à favoriser les *syn*-éliminations. L'influence de la nature des agrégats constituant une base sur le caractère *syn* ou *anti* des éliminations est d'ailleurs bien démontrée par les travaux de Zavada et Svoboda.^{5,6}

Ceci étant posé, il est connu que certaines éliminations du type général représenté sur le Schéma I, sont difficiles voire impossibles à réaliser.⁷

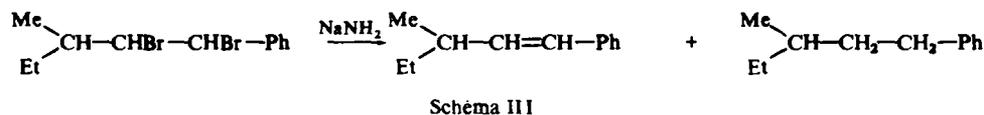


Il est clair que si l'on possède un système basique favorisant les *syn*-éliminations, la formation d'acétylénique ne doit plus présenter de difficultés.

Dernièrement, Davis et Ansari⁸ ont essayé de préparer un carbure acétylénique optiquement actif suivant le Schéma II :



Malgré les diverses bases et conditions utilisées, ces auteurs n'ont jamais obtenu de carbure acétylénique. De plus, ils ont observé qu'en présence de NaNH_2 , les seuls produits formés sont un carbure éthylénique et un carbure saturé: Schéma III.



Si ce que nous avons exposé précédemment était exact, l'utilisation de NaNH_2 -RONa devait apporter la solution au problème.

Nous exposerons ci-dessous les résultats obtenus avec le dibromo-1,2 méthyl-3 phényl-1 butane et le dibromo-1,2 méthyl-3 phényl-1 pentane, la base complexe utilisée étant NaNH_2 -*t*-BuONa.

dans tous les cas où le dérivé dibromé n'est pas récupéré, les composés 2, 3, 4, 5 sont les seuls produits de la réaction.

L'inactivité de NaNH_2 (n° 1) est certainement due à la solubilité pratiquement nulle de l'amidure de sodium dans le THF.

Par contre, $t\text{-BuONa}$ est beaucoup plus soluble; étant données la faible polarité du solvant et la forte concentration de base utilisée, on peut prévoir que cet alcoolate doit former des agrégats capables de provoquer une élimination.

L'essai n° 2 montre qu'il se forme une quantité appréciable de carbure acétylénique 4 bien que la majorité de l'élimination ne dépasse pas le stade du dérivé bromoéthylénique 3.

Dans les mêmes conditions, le comportement de la base complexe (n° 3) est totalement différent :

—la formation du carbure éthylénique 2 devient importante

—l'élimination ne se limite plus à la formation prépondérante du dérivé bromoéthylénique, mais conduit à un mélange de 4 et 5 riche en ce dernier.

Lorsque l'on abaisse la température à 25° , $t\text{-BuONa}$ (n° 4) conduit, à peu près uniquement, à la formation de 3. Par contre, à cette même température (n° 5) la base complexe possède des propriétés proches de celles de $t\text{-BuONa}$ à 60° (n° 2).

Nous avons alors pensé que le maximum de rendement en carbure acétylénique 4 serait obtenu en mettant en contact 1 et la base complexe à 25° , afin d'éliminer une première molécule de HBr , puis d'élever la température du milieu afin d'effectuer la seconde élimination. Des nombreux essais effectués, nous n'en rapportons que deux (n° 6 et 7); ils montrent qu'il est possible de rendre majoritaire la formation de 4 mais que nous ne savons pas encore l'obtenir seul (n° 6) et qu'une simple élévation de température entraîne la formation prépondérante du carbure allénique 5 (n° 7).

Des prises d'essai effectuées au cours d'une réaction réalisée dans les conditions de l'essai n° 6 ont permis de suivre l'évolution du système (Fig. 1).

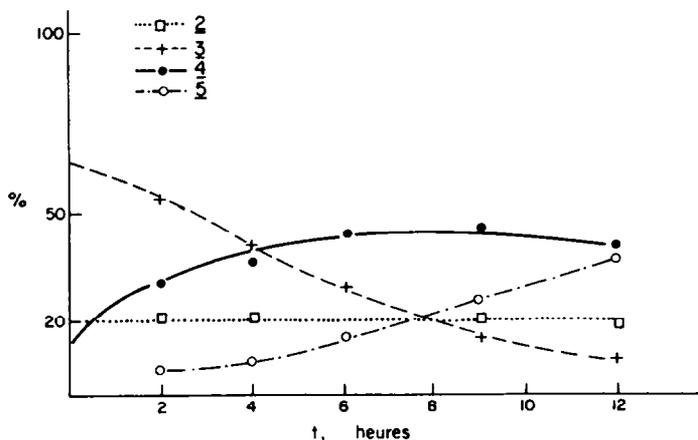


FIG 1. Evolution de la réaction de $\text{NaNH}_2\text{-}t\text{-BuONa}$ sur 1, à 40° après un temps de contact de 3 h à 25°

De plus, le traitement de 3 par $\text{NaNH}_2\text{-}t\text{-BuONa}$ pendant 10 h à 40° conduit aux résultats représentés sur le Schéma V :

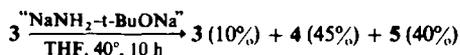


Schéma V

Nous pensons donc, que dans la suite de réactions donnée dans le Schéma VI :

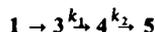


Schéma VI

k_2 et k_1 ont des valeurs assez proches et que le système a tendance à évoluer facilement vers la formation de l'allène 5.

Utilisation du système “NaNH₂-t-BuONa” dans le HMPT. Il est bien connu que le solvant joue un rôle important sur les propriétés des bases et que le HMPT occupe une place particulière.^{2k, 9}

Le Tableau 2 résume une étude analogue à celle que nous avons effectuée dans le THF.

TABLEAU 2. ACTION DE NaNH₂, t-BuONa OU “NaNH₂-t-BuONa” SUR 1 AU SEIN DU HMPT

No.	Base	Conditions	1%	2%	3%	4%	5%
8	t-BuONa ^a	0°, 3 h	—	—	90	6	traces
9	t-BuONa ^b	0°, 3 h puis 25°, 18 h	—	—	5	5	70
10	NaNH ₂	0°, 3 h puis 25°, 20 h	—	30	60	8	traces
11	NaNH ₂ -t-BuONa	0°, 3 h	—	traces	85	7	5
12	NaNH ₂ -t-BuONa	0°, 3 h puis 25°, 3 h	—	traces	—	8	90

^a formation d'une petite quantité de produit léger non identifié

^b formation d'un produit lourd non identifié

Ce tableau confirme bien que la formation du carbure 2 est particulière à NaNH₂. De plus, on constate que pour cette réaction, la différence entre t-BuONa et “NaNH₂-t-BuONa” n'est pas aussi marquante que dans le THF. Cependant, la base complexe conduit à un rendement nettement supérieur en allène 5 pour un temps de réaction beaucoup plus court. Des essais non mentionnés dans le Tableau 2 montrent que, dans les conditions de l'essai n° 12, le tertio-butylate de sodium conduit à 40% de bromoéthylénique, 10% d'acétylénique et 30% d'allène. Enfin, ce milieu est excellent pour la préparation du carbure allénique, mais présente un caractère beaucoup trop basique pour permettre l'arrêt au carbure acétylénique 4.

Remarque: Nous avons déjà rencontré ce “nivellement” du pouvoir basique entre t-BuONa et “NaNH₂-t-BuONa” dans le HMPT.^{2c} Nous pensons que ce phénomène n'est pas dû au seul pouvoir solvatant de ce solvant. En effet, les fortes concentrations en t-BuONa dans le HMPT donnent au milieu l'aspect d'un gel et favorisent les réactions d'élimination.^{2c}

Nous pensons, et cela ne serait pas en contradiction avec les travaux de Svoboda,⁵ que dans ces conditions particulières, il se forme des agrégats qui facilitent les réac-

Si l'on compare ces résultats à ceux du Tableau 1, il est clair que **6** est moins réactif que **1**.

En présence de NaNH_2 seul, on récupère une grande partie du dérivé bromé de départ; cependant, il se forme des produits que nous n'avons pas cherché à identifier, mais qui ne sont pas les composés attendus.

Par ailleurs, **9** a moins tendance que **4** à s'isomériser en allène. Cependant, l'augmentation du temps ou de la température de réaction par rapport aux valeurs citées dans les essais n° 16 et 17 diminue bien la proportion de **8** mais augmente celle de **10**, de telle sorte que les rendements en carbure acétylénique **9** varient peu.

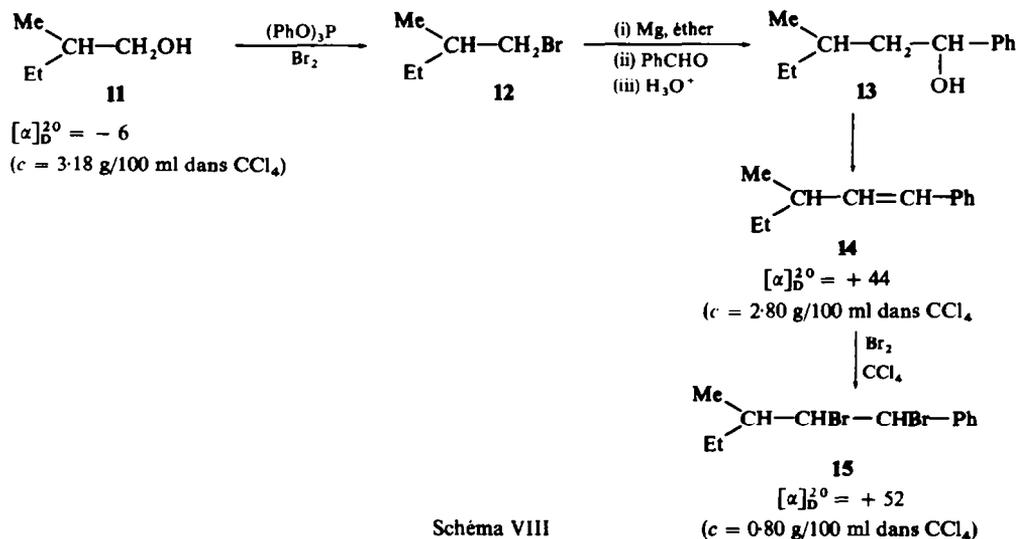
Utilisation du système NaNH_2 - $t\text{-BuONa}$ dans le HMPT. Nous avons réuni dans le Tableau 4 les résultats obtenus.

TABLEAU 4. ACTION DE NaNH_2 , $t\text{-BuONa}$ OU " NaNH_2 - $t\text{-BuONa}$ " SUR **6** AU SEIN DU HMPT

No.	Base	Conditions	6%	7%	8%	9%	10%
18	NaNH_2	0° 3 h puis 25°, 18 h			Voir texte		
19	$t\text{-BuONa}$	0°, 3 h	—	—	94	5	traces
20	$t\text{-BuONa}$	0°, 3 h puis 25°, 18 h	—	—	—	10	90
21	" NaNH_2 - $t\text{-BuONa}$ "	0°, 3 h puis 25°, 10 h	—	traces	5	10	83

Avec NaNH_2 seul, nous avons fait la même observation que dans le THF.

Ici également, on constate un effet de "nivellement" entre $t\text{-BuONa}$ concentré dans le HMPT et la base complexe dans ce même solvant (n° 20 et 21). Il est évident que pour la préparation du carbure allénique, on aura intérêt à utiliser $t\text{-BuONa}$ concentré.



Application. Préparation de $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$ et $\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})(\text{Et})$

à partir de $\text{Ph}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}$ $\begin{matrix} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{Me} \end{matrix}$ optiquement actif.

Le dérivé dibromé de départ est obtenu selon le Schéma VIII.

En traitant **15** par $t\text{-BuONa}$ dans les conditions de l'essai n° 19, nous avons isolé avec un rendement de 90% $\text{Ph}-\text{CBr}=\text{CH}-\text{CH}$ $\begin{matrix} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Et} \end{matrix}$ **16**.

Après purification par CPV préparative (partie expérimentale): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +42$ ($c = 2.73$ g/100 ml dans CCl_4).

Par action de " $\text{NaNH}_2-t\text{-BuONa}$ " sur **15** dans les conditions de l'essai n° 17, nous avons isolé un mélange de $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}$ $\begin{matrix} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{Me} \end{matrix}$ **17** et de $\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}$ $\begin{matrix} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{Me} \end{matrix}$ **18** avec un rendement global pratiquement quantitatif.

La CPV préparative nous a permis de séparer ces deux composés: **17**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23$ ($c = 1.16$ g/100 ml dans CCl_4).

Le composé allénique ne présente pas de pouvoir rotatoire.

Ces deux composés, surtout le dernier, s'oxydent rapidement, ce qui rend leur analyse pondérale délicate.

CONCLUSION

Nous pensons avoir montré que les bases complexes peuvent apporter une solution au problème des éliminations difficiles. Il est clair que les résultats apportés dans ce travail peuvent certainement être améliorés en étudiant, de façon beaucoup plus complète que nous ne l'avons fait, l'influence des conditions opératoires.

Cependant, nos recherches actuelles portent plutôt sur la mise en évidence d'autres agents d'activation permettant une plus grande sélectivité dans les réactions réalisées au moyen des bases complexes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous utilisons l'amidure de sodium Fluka en morceaux lavé, par du THF puis broyé sous le solvant réactionnel. Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote R. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 457, ceux de RMN sur Varian A 60 et Jeol C 60 HL; le TMS est utilisé en référence interne, les déplacements chimiques sont donnés en 10^{-6} . Les dosages par chromatographie en phase gazeuse sont réalisés sur des appareils Carlo Erba Fractovap GI 452 et Girdel 75 CD/PT, détecteurs à ionisation de flamme. Les chromatographies en phase gazeuse préparatives sont effectuées sur un appareil Carlo Erba Fractovap GV. Les points de fusion sont instantanés.

Mode opératoire général

Le mode opératoire concernant la préparation des bases complexes est le même que celui décrit dans un précédent mémoire.^{2k}

Le $t\text{-BuONa}$ est préparé "in situ" par addition de $t\text{-BuOH}$ en solution dans une suspension équimolaire de NaNH_2 .

Les dérivés dibromés sont additionnés en une heure à la température indiquée dans les tableaux; ceux-ci indiquent également les rapports molaires, les températures et les temps de contact.

La disparition dans le milieu du dérivé dibromé, est contrôlée par chromatographie sur couche mince (ccm).

Les dosages sont réalisés en effectuant diverses prises d'essais, qui sont hydrolysées, extraites à l'éther et les différents constituants sont dosés par CPV sur 3 m de carbowax à 135° et sur 3 m de NPGSE à 165°.

Etude de Ph-CHBr-CHBr-CH(Me)₂

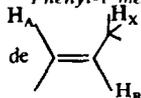
Préparation de Ph-CHBr-CHBr-CH $\begin{matrix} \text{Me} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$. Le magnésien du bromure d'isobutyle est condensé sur

le benzaldéhyde à 0°. L'alcool Ph-CHOH-CH₂-CH(Me)₂ qui en résulte est deshydraté dans le benzène à reflux en présence p-TsOH. L'éthylénique Ph-CH=CH-CH(Me)₂ est bromé à -15° dans CCl₄.

Le solide blanc recueilli est recristallisé dans EtOH: F = 129° (lit.¹⁰: F = 129°) RMN (CDCl₃): 1.09 (t, Me); 2.66 (m, CH—); 4.53 (doublet dédoublé, —CHBr); 5.06 (d, CHBr-Ph); 7.3 (s, aromatiques). Rapport des intensités: 6/1/1/1/5.

Les produits 2, 3, 4, 5 sont isolés par CPV préparative (carbowax 20 M, 135°).

Phényl-1 méthyl-3 butène-1 (2). RMN (CCl₄): 1.04–1.15 (d, Me); 2.1–2.8 (m, CH); 5.8–6.6 (partie AB



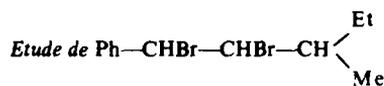
: 6.50; 6.23; 6.15; 5.96; 5.86; $J_{AB} = 15.5$ Hz); 7.0–8.0 (m, aromatiques). Rapport des intensités: 6/1/2/5. IR: 960 cm⁻¹ (\searrow trans).

Bromo-1 phényl-1 méthyl-3 butène-1 (3). Identifié par comparaison avec un échantillon du même produit

préparé de façon univoque par la méthode de Taylor.¹¹ RMN (CCl₄): 0.98 (d, Me); 2.0–2.8 (m, CH); 5.96 (d, C=CH); 7.3 (m, aromatiques). Rapport des intensités: 6/1/1/5. IR: 1640 cm⁻¹ faible.

Phényl-1 méthyl-3 butyne-1 (4). RMN (CCl₄): spectre conforme à celui décrit dans la littérature.¹² IR: 2215 cm⁻¹ ν (C≡C) (lit.¹²: $\nu = 2215$ cm⁻¹).

Phényl-1 méthyl-3 butadiène-1,2 (5). RMN (CCl₄): spectre en accord avec celui décrit dans la littérature.¹² IR: 1960 cm⁻¹ ν (C=C=C) (lit.¹²: $\nu = 1960$ cm⁻¹).



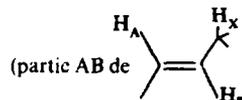
Préparation de Ph-CHBr-CHBr-CH $\begin{matrix} \text{Et} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$. Le méthyl-2 bromo-1 butane est préparé à partir du méthyl-2 butanol-1 par la méthode de Landauer et Rydon.¹³ Le processus de préparation du dibromo-1,2-phényl-1 méthyl-3 pentane est le même que celui précédemment décrit dans le cas du dibromo-1,2-phényl-1 méthyl-3 butane. On recueille un solide blanc, qui est recristallisé dans EtOH. F = 94° (lit.⁹:

F = 90–91°). RMN (CCl₄): 0.6–1.9 (massif: C $\begin{matrix} \text{Et} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$); 1.9–2.8 (massif: CH $\begin{matrix} \text{Et} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$); 4.0–4.75 (massif: CHBr):

4.75–5.25 (massif: Ph-CHBr); 7.17 (s, aromatiques). Rapport des intensités: 8/1/1/1/5.

Les produits 7, 8, 9 et 10 sont isolés par CVP préparative. (carbowax 20 M, 135°).

Phényl-1 méthyl-3 pentène-1 (7). RMN (CCl₄): 0.7–1.7 (m, C $\begin{matrix} \text{Et} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$); 1.8–2.5 (m, CH $\begin{matrix} \text{Et} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$); 5.7–6.5



(partie AB de $\begin{matrix} \text{H}_A \\ \swarrow \\ \text{C} \\ \searrow \\ \text{H}_B \end{matrix}$ 6.45; 6.17; 6.11; 6.00; 5.85; 5.74; $J_{AB} = 15.5$ Hz); 7.2 (m, aromatiques). Rapport des intensités: 8/1/2/5. IR ν (C=C): 1640 cm⁻¹ (faible) 960 cm⁻¹ (\searrow trans).

Bromo-1 phényl-1 méthyl-3 pentène-1 (8). RMN (CCl₄): 0.5–1.6 (massif, C $\begin{matrix} \text{Et} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$); 1.7–2.4 (m, CH $\begin{matrix} \text{Et} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$); 5.90 (d, C=CH); 7.2 (m, aromatiques) Rapport des intensités: 8/1/1/5. IR ν (C=C): 1640 cm⁻¹ (faible).

Phényl-1 méthyl-3 pentyne-1 (9). (Calc. $C_{12}H_{14}$: C, 91.08; H, 8.92. Tr: C, 91.02; H, 8.98%). RMN (CCl_4): 0.6-2 (massif, -C(Et)(Me)); 2-2.9 (m, \underline{H} -CEtMe); 7.1 (massif, aromatiques) Rapport des intensités: 8/1/5. IR: 2215 cm^{-1} (faible $\nu(C\equiv C)$).

Phényl-1 méthyl-3 pentadiène-1,2 (10). (Calc. $C_{12}H_{14}$: C, 91.08; H, 8.92. Tr: C, 89.98; H, 9.07%). RMN (CCl_4): 1.05 (t, Me); 1.79 (d, $CH_2-\underline{CH}_3$); 1.7-2.3 (massif, CH_2); 5.95 (sextuplet, $C=\underline{CH}$); 7.05 (s, aromatiques). Rapport des intensités: 3/5/1/5. IR: 1955 cm^{-1} $\nu(C=C=C)$.

Remerciements—Nous remercions Monsieur Dorme *et al.* (Laboratoire de Micro-analyse, Paris VI) qui ont effectué les analyses et Monsieur Bourguignon qui a enregistré les spectres de RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ Une partie de ce travail a été exposé par P. Caubere aux Journées de Chimie Organique, Orsay, Septembre (1971)
- ² ^a P. Caubere et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim.* 3857 (1968);
- ^b P. Caubere et B. Loubinoux, *Ibid.* 2483 (1969);
- ^c P. Caubere et J. Moreau, *Ibid.* 1986 (1970);
- ^d P. Caubere et J. Moreau, *Ibid.* 3270 (1971);
- ^e P. Caubere et J. Moreau, *Tetrahedron* 26, 2637 (1970);
- ^f J. Moreau et P. Caubere, *Tetrahedron* 27, 5741 (1971);
- ^g P. Caubere et N. Derozier, *Bull. Soc. Chim.* 1737 (1969);
- ^h P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron Letters* 3323 (1969);
- ⁱ P. Caubere et J. J. Brunet, *Bull. Soc. Chim.* 2418 (1970);
- ^j P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* 27, 3515 (1971);
- ^k P. Caubere et G. Coudert, *Bull. Soc. Chim.* 2234 (1971)
- ³ J. R. Salaun et J. M. Conia, *Chem. Comm.* 1579 (1971)
- ⁴ ^a E. R. Biehl, S. M. Smith, R. Patrizi et P. C. Reeves, *J. Org. Chem.* 37, 137 (1972)
- ^b J. F. Bunnett et T. K. Brotherton, *Ibid.* 22, 832 (1957)
- ⁵ J. Zavada et M. Svoboda, *Tetrahedron Letters* 23 (1972)
- ⁶ M. Svoboda, J. Hapala et J. Zavada, *Ibid.* 265 (1972)
- ⁷ H. Smith, *Organic Reactions in Liquid Ammonia*, Interscience Publ., J. Wiley and Sons, New York (1963)
- ⁸ D. D. Davis et G. Ghaus Ansari, *J. Org. Chem.* 35, 4285 (1970)
- ⁹ H. Normant, *Bull. Soc. Chim.* 791 (1968)
- ¹⁰ A. Klages, *Chem. Ber.* 37, 2316 (1904)
- ¹¹ W. Taylor, *J. Chem. Soc.* 343 (1937)
- ¹² R. M. Fantazier et M. L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5490 (1968)
- ¹³ S. R. Landauer et H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.* 2281 (1954)