

ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DIÉNIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

N. HABAIEB, R. BEN SALEM*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie

(Reçu le 10 Mars 2003, accepté le 16 Février 2004)

RESUME : Dans ce travail, nous étudions quelques aspects d'une nouvelle méthode d'activation : La chimie dans l'eau. Dans ce contexte, nous examinons la réaction de Diels-Alder selon son caractère électronique : normal, neutre et inverse. De même, nous comparons l'effet de l'activation par l'eau des réactions diéniques de type $[\pi^4 + \pi^2]$ à celui d'un milieu organique et à une solution de perchlorate de lithium dans l'éther diéthylique.

Mots clés : Effets hydrophobes, Réactions de Diels-Alder, Densité d'énergie de cohésion

ABSTRACT : Some aspects of a new method of activation (chemistry in water) are considered. The Diels-Alder reaction is differently affected according to its electronic character (normal, neutral and inverse). The results are compared with the corresponding yields obtained in traditional organic solvents and those derived from catalytic activation by solutions of lithium perchlorate solution in diethyl ether.

Key words: Hydrophobic effects, Diels-Alder Reactions, Density of cohesion energy

INTRODUCTION

Les réactions péricycliques sont caractérisées par un état de transition cyclique et une stéréochimie qui ne dépend que du nombre totale d'électrons. Elles comportent les réactions de Diels-Alder, éniques, sigmatropiques, électrocycliques, homo Diels-Alder et les cycloadditions $[m+n]$. Dans ce travail, nous nous intéressons à la réactivité des réactions diéniques dans un milieu aqueux. Les études préliminaires ont démontré la faisabilité de toute une série de réactions d'addition dont les rendements en produits ont ainsi été considérablement améliorés. Dans cette optique, trois catégories de réactions sont examinées : Réactions de Diels-Alder normales, neutres et inverses.

Cette réactivité sera examinée dans l'eau et dans divers milieux organiques, ainsi que dans les solutions de perchlorate de lithium dans l'éther diéthylique (LPDE).

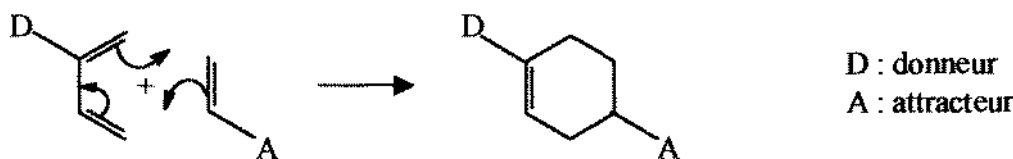
L'utilisation de l'eau comme solvant pour les réactions qui requièrent normalement des solvants organiques a été largement développée depuis la découverte de l'effet accélérateur de l'eau dans les cycloadditions de Diels-Alder en milieu aqueux [1]. Cet effet cinétique a été attribué à plusieurs facteurs : énergie de cohésion de l'eau [2], interactions hydrophobes [3], interactions solvophobes [4], liaisons hydrogène [5-7] et effets polaires [8].

Dans cette optique, nous nous sommes proposés d'étudier la réaction de Diels-Alder en milieu aqueux en distinguant les réactions à caractère électronique normal, neutre et inverse.

RESULTATS ET DISCUSSION

1/ Réactions de Diels-Alder à caractère électronique normal :

Pour ce type de réactions, les diènes sont activés par des groupements électrodonneurs et les diénophiles par des groupements électroattracteurs.



* correspondant : Tel : (216) 74 276400, Fax : (216) 74 274437, e-mail : ridha.bensalem@fss.rnu.tn

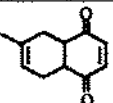
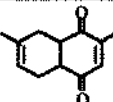
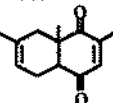
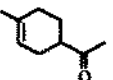


Depuis quelque temps, nous étudions les réactions diéniques de type $[\pi^4 + \pi^2]$ effectuées dans les milieux possédant soit une pression interne P_i appréciable, soit une densité de cohésion δ^2 élevée [9]. Deux milieux avaient retenu notre attention :

- milieu LPDE (solution de perchlorate de lithium dans l'éther diéthylique $\text{LiClO}_4/\text{Et}_2\text{O}$).
- milieu aqueux.

Nous avons repris et étendu le champ d'action de ces études. Dans un premier stade, nous avons dégagé l'influence du milieu sur les rendements de la réaction de Diels-Alder normale impliquant l'isoprène comme diène. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I.

Tableau I : Influence du milieu sur les rendements de la réaction de Diels-Alder normale impliquant l'isoprène comme diène.

Diénoophile	Adduit	T(°C)	Durée (H)	Rendements (%)						
				Ether	Acétone	CH_2Cl_2	Eau	LPDE(1M)	LPDE(3M)	LPDE(5M)
PBQ		30	24	0	0	0	23	67	75	82
TQ		30	24	0	0	0	27	87	91	93
DMBQ		30	24	0	0	0	10	19	13	16
MVC		20	16	7	9	7	32	17	19	29

PBQ : parabenzoquinone

DMBQ : 2,6-diméthylbenzoquinone

LPDE = $\text{LiClO}_4/\text{Et}_2\text{O}$

TQ : toluquinone

MVC : méthyl vinyl cétone

-Toutes ces réactions sont caractérisées par une réactivité faible ou inexistante à pression atmosphérique dans un solvant organique.

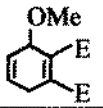
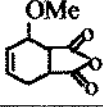
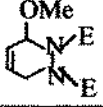
-Dans l'eau, la réactivité est notablement accrue. La raison principale est probablement l'aptitude des groupements carbonyle à former des liaisons hydrogène avec l'eau [10].

-L'influence d'un milieu LPDE est perceptible lorsque la concentration du milieu engendre une augmentation remarquable quand on passe d'une solution LPDE de concentration 1M à 5M. Nous attribuons cette augmentation du rendement des réactions dans un milieu LPDE à un effet catalytique de l'ion lithium Li^+ jouant le rôle d'un acide de Lewis par des interactions spécifiques de type soluté-cation Li^+ . Ceci est bien argumenté dans les travaux de Desimoni [11]. Une étude antérieure montre que l'acidité de Lewis de l'ion Li^+ est contrôlée par complexation de l'éther et l'anion perchlorate ClO_4^- [12]. Ceci engendre une activité catalytique plus faible pour LPDE que pour les autres types d'acide de Lewis du genre BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 . Ceci est en parfait accord avec une catalyse selon les résultats de la littérature [13-15].

-L'encombrement stérique influence les rendements obtenus dans le cas des quinones. Ainsi, l'existence de deux groupements méthyle en position α pour la molécule de 2,6-diméthylbenzoquinone induit une gêne stérique qui sera ressentie dans les rendements obtenus.

Dans une étape ultérieure, nous avons étudié l'influence du milieu dans la réaction diénique impliquant le 1-méthoxy buta-1,3-diène avec divers diénoophiles. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Tableau II : Influence du milieu dans la réaction diénique normale du 1-méthoxy buta-1,3-diène avec divers diénophiles

Diénophile	Adduit	Rendements (%)							
		Ether	Acétone	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂	Eau	LPDE(1M)	LPDE(3M)	LPDE(5M)
ADDE		11	11	13	10	35	21	23	29
AM		16	14	13	15	39	43	57	69
ADE		17	17	17	18	29	31	33	39

ADDE : acétylène dicarboxylate d'éthyle

ADE : azodicarboxylate d'éthyle

T= 20°C

AM : anhydride maléique

 LPDE = LiClO₄/Et₂O

Durée = 48H

Les résultats du tableau II amènent les observations suivantes :

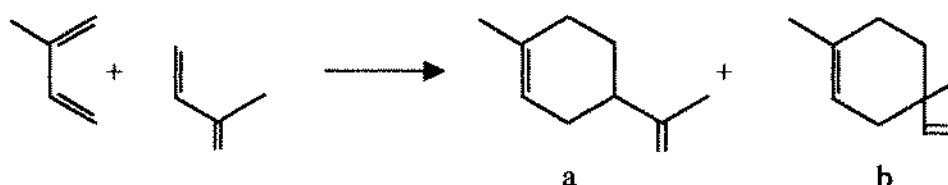
-Toutes ces réactions sont caractérisées par une réactivité non nulle dans les divers milieux organiques examinés contrairement au cas précédent.

-Les rendements obtenus dans l'eau sont plus élevés qu'en milieu organique. Ceci est en relation avec les propriétés solvophobes de l'eau.

-Il faut remarquer l'effet modéré exercé par une solution LPDE sur les rendements des cycloadditions examinées. A titre d'exemple, une solution LPDE 5M multiplie le rendement par 5 dans le cas où le diénophile considéré est l'anhydride maléique. La réactivité est plus faible dans le cas où le diénophile considéré est l'azodicarboxylate d'éthyle (ADE). Il semble que ce dernier a tendance à se comporter comme énophile plus que comme diénophile. Les travaux effectués sur les réactions éniques faisant intervenir l'azodicarboxylate d'éthyle avec les oléfines cycliques et acycliques confirment que l'azodicarboxylate d'éthyle est un énophile puissant vis-à-vis des alcènes [16]. Par contre, il se comporte comme un mauvais diénophile vis-à-vis des réactions de cycloadditions (4+2).

2/ Réactions de Diels-Alder à caractère électronique neutre :

Ces réactions impliquent un diène et un diénophile activés par les mêmes effets électroniques, et sont schématisées comme suit :


Tableau III : Influence du milieu sur les rendements de la dimérisation de l'isoprène

Solvants	R%
CH ₂ Cl ₂	7
Eau	37

Ainsi, la dimérisation semble être favorisée en milieu aqueux, puisque le rendement subit un accroissement considérable quand on passe d'un solvant organique à l'eau. Ceci semble être dû à la forte énergie de cohésion de l'eau induisant une pression interne très élevée. Les résultats que nous



avons obtenus confirment les observations relevées par Walling et Peisach [17] qui ont obtenu le dimère de l'isoprène à 60°C et à 8000 bars avec un rendement de 85%.

3/ Réactions de Diels-Alder à caractère électronique inverse :

Dans ce cas, les effets électroniques sont intervertis : le diène est désactivé par des groupements électroattracteurs et le diénophile par des groupements électrodonneurs. Le diène dans cette étude est l'hexachlorocyclopentadiène (HCCP) que nous avons opposés dans divers milieux à des alcènes substitués par des groupements alkyles et phényles (Tableau IV).

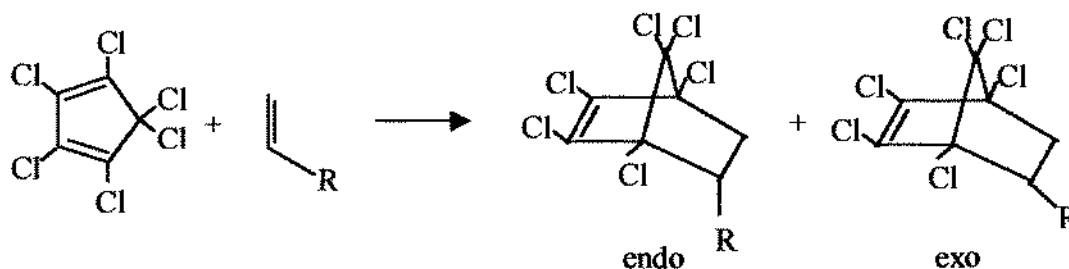


Tableau IV : Influence du milieu sur les rendements des réactions HCCP + Oléfines

Diénophiles	Rendements (%)				
	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	LPDE(1M)	LPDE(3M)	H ₂ O
CH ₂ =CH-(CH ₂) ₂ -CH ₃	15	17	16	17	0
CH ₂ =CH-(CH ₂) ₃ -CH ₃	10	13	11	11	0
CH ₂ =CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃	11	10	9	11	0
CH ₂ =CH-(CH ₂) ₅ -CH ₃	15	19	11	13	0
CH ₂ =CH-CH(CH ₃) ₂	3	7	8	12	0
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	9	13	10	10	0
CH ₂ =CH-C(CH ₃) ₃	3	4	2	5	0
CH ₂ =CH-C ₆ H ₅	15	18	11	11	0
CH ₃ -CH=CH-C ₂ H ₅	8	7	10	11	0
CH ₃ -CH=CH-C ₃ H ₇	7	6	10	11	0
CH ₃ -CH=CH-CH(CH ₃) ₂	4	5	8	9	0
CH ₂ =C(CH ₃)-C ₆ H ₅	4	5	8	9	0
CH ₂ =C(CH ₃)-C ₃ H ₇	7	7	8	9	0

Les résultats mentionnés dans le tableau IV font état de faibles rendements obtenus en milieu organique. La faible réactivité semble être due aux effets électroniques. L'effet catalytique induit par une solution LPDE ne se manifeste pas, même pour les solutions de LPDE les plus concentrées où les rendements ne sont pas affectés par l'effet catalytique engendré par le cation Li⁺. Ceci s'explique facilement par l'absence de tout groupement fonctionnel capable de se complexer avec le catalyseur. Dans le même contexte, les effets hydrophobes semblent être absents dans ce type de réaction puisque les interactions solvophobes opèrent à un haut degré dans la cycloaddition entre le HCCP et le styrène [18]. Il faut aussi remarquer la chute de la réactivité en allant vers les oléfines ramifiées.

Le comportement des alcènes gem-substitués dans les différents milieux examinés semble être du même ordre sauf qu'ici l'une des extrémités du diénophile est parfaitement dégagée, tandis que l'autre centre réactionnel est considérablement encombré. Nous pensons que la formation des deux liaisons s'amorce simultanément aux extrémités réactives, mais que leur vitesse de développement ultérieur est très différente de sorte que dans l'état de transition, l'une des liaisons est pratiquement



complètement formée mais pas l'autre. Ceci semble être en faveur d'un mécanisme concerté asynchrone.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié quelques aspects d'une nouvelle méthode d'activation dans la synthèse organique : la chimie dans l'eau. Il convient de distinguer différents cas :

- Les réactions de Diels-Alder de type normal sont en général notablement accélérées en solution aqueuse. Ceci résulte de divers effets regroupés sous le terme d'effets hydrophobes (interactions solvophobes, polarité et aptitude des groupements fonctionnels à favoriser l'établissement de liaisons hydrogène).
- Tel semble aussi le cas des réactions de Diels-Alder neutres comme la dimérisation de l'isoprène. Dans ce cas, seules doivent être prises en compte les interactions typiquement solvophobes.
- La réaction de Diels-Alder à caractère électronique inverse ne semble pas, dans les réactions examinées, réceptive à une accélération de type hydrophobe.

PARTIE EXPERIMENTALE

1/ Généralités :

RMN : Les spectres de RMN du ^1H et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans le chloroforme deutéré sur spectrographe Bruker 75,74 et 300MHz. Les déplacements chimiques, exprimés en « ppm » sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne. Les multiplicités des signaux sont indiquées par des abréviations suivantes : s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet dédoublé ; t : triplet ; q : quadruplet et m : multiplet.

IR : Les spectres infra rouges ont été réalisés dans KBr et dans le chloroforme sur un spectromètre SHIMADZUE IR 470 et JASCO FT-IR-420 dans le domaine 600-4000 cm^{-1} .

Les chromatographies en phase gazeuse ont été réalisées sur un appareil CHROMPACK SERIE 9002 à ionisation de flamme muni d'une colonne capillaire CP-SIL CBW COT (L= 25 m, D=25 mm).

2/ Préparation d'une solution de lithium perchlorate anhydre dans l'éther (LPDE x M)

On pèse x grammes de $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans un flacon muni d'un bouchon. On sèche à l'étuve à 140°C jusqu'à poids constant (environ 24 heures). On ajoute le volume requis d'éther anhydre.

Pour 1000 cc d'éther , il faut 106,4 g de LiClO_4 pour obtenir une solution 1M.

D'une façon générale, pour préparer une solution x M dans 10 cc d'éther, on pèse $(106,4 \times 10/1000)$ de $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

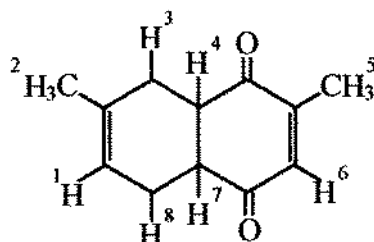
3/ Adduit : Isoprène + toluquinoue

Afin d'avoir des solutions homogènes dans les différents essais effectués dans l'eau, les concentrations de différents substrats sont choisies faibles pour éviter tout phénomène de démixtion dans l'eau.

Dans un tube en acier d'une contenance de 3,5 ml pour l'eau et 2,6 ml pour la solution LPDE x M, on introduit 10 mg (0,06 mmol) de 1,2,3 triméthoxy benzène (étalon interne), 100 mg (0,82 mmol) de toluquinone et 150 μl (1,5 mmol) d'isoprène. A chaque introduction, on pèse le tube afin de connaître les quantités exactes de produits ajoutés. Ensuite, on ajoute de l'eau ou du LPDE x M en quantité suffisante selon le cas considéré. Ainsi préparé, le tube est introduit dans un bain thermostaté à 30°C pendant 24 heures. Après réaction, on transvase le contenu du tube dans une ampoule à décanter. On procède par extraction sur la phase aqueuse avec une solution de dichlorométhane pour les essais effectués dans l'eau. De même, on ajoute de l'eau et du dichlorométhane dans l'ampoule à décanter pour traiter les essais effectués en solution LPDE x M.



On recueille la phase organique qu'on sèche avec le sulfate de magnésium. On évapore le solvant et on recueille le produit qu'on purifie par chromatographie sur colonne de gel de silice (Merck, 70-230 mesb) avec un éluant : éther/hexane (9 :1).

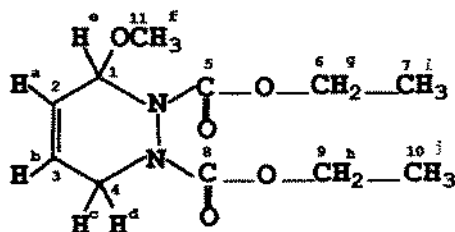


IR (film, cm^{-1}) : $\nu_{\text{C=C}} = 1505-1543$; $\nu_{\text{C=O}} = 1711$

RMN ^1H (300 MHz - CDCl_3) : 1,66 (s, CH_3 (2)); 1,99 (s, CH_3 (5)); 2,09-2,38 (m, H_3 et H_8); 3,18 (m, H_4 et H_7); 6,51 (s, H_6); 5,38 (m, H_1).

4/ Adduit : Azodicarboxylate d'éthyle + 1-méthoxy buta-1,3-diène

Dans un tube en acier, on introduit 145 μl (1,433 mmol) de 1-méthoxy buta-1,3-diène, 100 μl (0,64 mmol) d'azodicarboxylate d'éthyle, 15 mg (0,125 mmol) de mésitylène (étalon interne) et on complète avec le solvant organique, l'eau où la solution LPDE \times M selon le milieu considéré. Ainsi préparé, le mélange est porté à 20°C pendant 48 heures. Le traitement ultérieur est analogue à celui décrit auparavant.

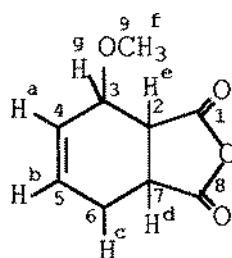


RMN ^1H (300 MHz - CDCl_3) : 1,31 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ (i et j)); 3,48 (s, 3H, CH_3 (f)); 3,75-4,41 (dd, 2H, CH (c et d)); 4,23 (q, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ (g et h)); 4,56 (dd, 1H, CH (e)); 5,85-6,054 (m, 2H, CH (a et b)).

RMN ^{13}C (75,47 MHz - CDCl_3) : 15,0 ($\text{C}_7\text{-C}_{10}$) ; 42,5 (C_4) ; 57,0 (C_{11}) ; 63,5 ($\text{C}_6\text{-C}_9$) ; 81,3 (C_1) ; 124,5-128,0 ($\text{C}_2\text{-C}_3$) ; 155,5 ($\text{C}_5\text{-C}_8$).

5/ Adduit : Anhydride maléique + 1-méthoxy buta-1,3-diène

L'anhydride maléique a été distillé à chaud sur une colonne de distillation en verre ne comportant pas de réfrigérant. Le produit liquide cristallise dans le ballon de récupération. L'anhydride maléique ainsi recueilli a été sublimé, puis conservé dans un dessiccateur sous pression réduite d'argon. L'absence d'impuretés (principalement acide maléique) a été vérifiée par IR et RMN du proton. Le mode opératoire suivi est le même que celui décrit précédemment.



RMN ^1H (300 MHz - CDCl_3) : 3,26 (s, CH_3 (f)); 2,56 (m, H_d); 2,70 (dd, H_e); 3,28 (m, $\text{CH}_2(\text{H}_c)$); 4,22 (t, H_g); 6,15 (s, H_a et H_b).

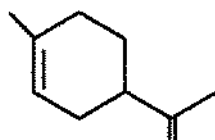
RMN ^{13}C (75,47 MHz- CDCl_3) : 21,45 (C_6); 171,14 (C_1); 174,15 (C_8); 126,52-131,79 (C_4 - C_5); 70,07 (C_3); 56,38 (C_9); 45,67 (C_7); 36,41 (C_2).

6/Adduit : Isoprène + isoprène

On chauffe à 70°C un tube en acier contenant 500 μl (5 mmol) d'isoprène et 1500 μl de dichlorométhane pendant 24 heures. Après réaction, on traite le mélange de la même façon décrite plus haut.

La dimérisation de l'isoprène peut donner lieu outre la synthèse diénique, à une polymérisation rapide et complète, surtout aux températures utilisées dans cette étude.

Les inhibiteurs classiques (hydroquinone, N-phényl β -naphthylamine, paratertio-butylcatéchol) se sont avérés peu efficaces. Pour empêcher la polymérisation, nous avons choisi le pyrogallol qui, même en faibles quantités, permet de diriger la réaction uniquement vers la condensation diénique. Dans ces conditions, le pourcentage de polymère formé est tout à fait négligeable même aux hautes températures.



RMN ^1H (300 MHz - CDCl_3) : 5,28 (m, >C=CH); 4,66 (s, >C=CH_2); 1,92 (m, $-\text{CH}_2-$); 1,64-1,72 (s, $-\text{C}-\text{CH}_3$); 2,20 (m, $-\text{CH}$).

IR (film, cm^{-1}) : ν_{CH} = 2915 ; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1648 ; ν_{CH_2} et ν_{CH_3} = 1440 ; ν_{CH_3} = 1375 .

7/ Adduit : Hexachlorocyclopentadiène (HCCP) + oléfines

On prépare un tube en acier rempli avec l'HCCP (9 mmol), l'oléfine (15 mmol) et 0,5 mmol de mésitylène (étalon interne) dans 2,2 ml de solvant organique ou LPDE \times M. Les réactions conduites dans l'eau suivent le même mode opératoire décrit auparavant. On laisse la réaction s'effectuer à 100°C et au temps nécessaire selon la réactivité de l'oléfine. Après réaction, le contenu du tube est analysé par CPG. Les adduits ont été préparés par chauffage d'un mélange équimolaire d'oléfines et d'HCCP dans l'heptane entre 100° - 130°C pendant 10 à 24 heures suivant la réactivité de l'oléfine. Après réaction, on évapore le solvant. Les adduits solides ont été recristallisés dans le méthanol. Les adduits liquides ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice (Merck, 70-230 mesh), élution éther diéthylique- CHCl_3 (95 :5).



***Adduit : HCCP + hexène**

IR (film, cm^{-1}) : $\nu_{\text{C-C}}=1605$; $\nu_{\text{CH}_3}=2960-2880$; $\nu_{\text{CH}_2}=2935-2860$; $\nu_{\text{C-Cl}}=760$.

RMN ^1H (300 MHz - CDCl_3) : 0,90 (t, 3H, CH_3) ; 1,27 (large, 6H, CH_2); 1,60 (m, 1H, CH); 2,70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C-Cl}$).

***Adduit HCCP + styrène**

IR (Kbr, cm^{-1}) : $\nu_{\text{C-C}}=1610$; $\nu_{\text{C-Cl}}=760$; $\nu_{\text{CH aromatique}}=1400-2000-3040$.

RMN ^1H (300 MHz - CDCl_3) : 2,46-2,95 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{-C-Cl}$); 3,96 (q, 1H, CH-C-Cl); 7,30 (m, 5H, H aromatique)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] D. Rideaut, R. J. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7816.
- [2] A. Kumar, *J. Org. Chem.*, **1940**, *59*, 230.
- [3] D. Mirejowsky, E. Marnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1112.
- [4] W. Blokzijl, J. B. Engberts, *Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1545.
- [5] W. Blokzijl, M. J. Blandamer, J. B. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4241.
- [6] J. F. Blake, D. Lim, W. L. Jorgensen, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 803.
- [7] P. A. Grieco, K. Yoshida, J. L. Garner, *J. Phys. Org. Chem.*, **1991**, *4*, 48.
I. Hunt, I. D. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1991**, 1051.
- [8] G. Jenner, *Tetrahedron Letters.*, **1994**, *35*, 1189.
- [9] G. Jenner, R. Ben Salem, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 4637.
- [10] G. Jenner, R. Ben Salem, Proceeding AIRPAT-HPCJ Conference KYOTO (1997).
- [11] G. Desimoni, G. Faita, P. P. Righetti, G. Tacconi, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 8399.
- [12] R. M. Pagni, G. W. Kabalka, S. Bains, M. Pleasco, J. Wilson, J. Bartmess, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 3130.
- [13] P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4595.
- [14] M. A. Forman, W. P. Daiely, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2761.
- [15] G. Faita, P. P. Righetti, *Tetrahedron Letters.*, **1995**, *51*, 9091.
- [16] R. Ben Salem, G. Jenner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1990**, 1961.
- [17] C. Walling, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 5819.
- [18] G. Jenner, M. Papadopoulos, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 4201.