

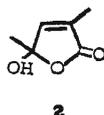
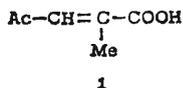
Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx., 22, 16-32 (1970).

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR EN LA DETERMINACION DE ESTRUCTURAS. V.—ESTEREOQUIMICA DE LOS PRODUCTOS DE CONDENSACION DEL CICLOPENTADIENO CON LA LACTONA DEL ACIDO  $\alpha$ -METIL- $\beta$ -ACETIL-ACRILICO

*Rubén Sánchez-Obregón\**, Manuel Salmón y Fernando Walls

Contribución No. 325 del Instituto de Química.  
Recibido, septiembre 8 de 1970.

En la literatura se encuentra descrita la síntesis del ácido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -acetilacrílico **1**<sup>1</sup> que en un principio se consideró como el isómero *cis* y más adelante se encontró que se trataba de la hidroxilactona **2**. Posteriormente se ha sugerido que esta lactona se encuentra en equilibrio tautomérico con las formas *cis* y *trans* del  $\gamma$ -cetoácido.<sup>2</sup> Al repetir la síntesis de acuerdo con las indicaciones,<sup>1b</sup> se obtuvo un producto de p. f. 101-103° que se identificó como la 5-hidroxi-3,5-dimetil-2,5-dihidrofuran-2-ona **2** (rmn, Fig. 1). Al determinar la rmn de **2** en D<sub>2</sub>O a 35 y 80°, no se observó tautomería en este producto; tampoco fue observada cuando se determinó en 1,2,4-triclorobenceno, elevando la temperatura hasta 160°.



Cuando la lactona **2** se hace reaccionar con ciclopentadieno a 110° en presencia de hidroquinona, se obtienen tres productos que

\* Becado por la Dirección General del profesorado de la UNAM.

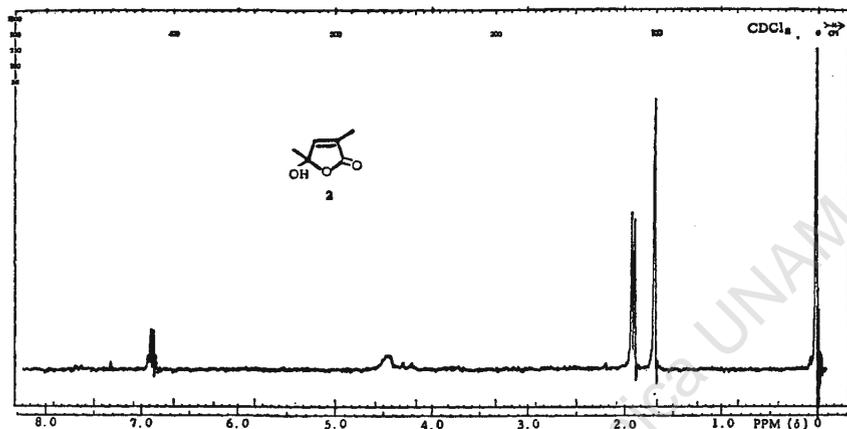


Figura 1

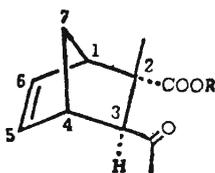
se identificaron como el ácido 3-*exo*-acetil-2-*exo*-metil-5-norbornen-2-*endo*-carboxílico 3, el isómero *endo* de la 3-hidroxi-3,7a-dimetil-4,7-dihidro-4,7-metanoisobenzofuran-1-ona 4a y el isómero *exo* del mismo compuesto 4b. No ha sido posible explicar la formación del producto 3 a partir de la hidroxilactona 2, ya que, como se dijo antes, no se observó tautomerismo.

Una parte de la mezcla de 3, 4a y 4b se trató con metanol en medio ácido obteniéndose los ésteres metílicos de las dos lactonas: la *exo* 5a y la *endo* 5b.

El ácido 3 se pudo separar por recristalización y se le hizo su éster metílico 6. Cuando se trató con metanol en medio ácido a ebullición, se obtuvo la lactona *endo* 5b.

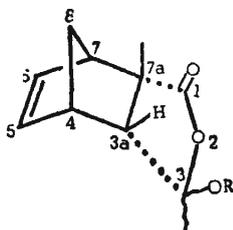
La determinación de la estereoquímica de todos estos compuestos se ha basado en los efectos de protección y desprotección que sufren los protones en los derivados de norbornilos,<sup>3a, b</sup> así como en la técnica de doble y triple irradiación de rmn.

Se han desarrollado muchos trabajos para determinar la posición de los protones *syn* y *anti* en los norbornenos con diferentes sustituyentes electronegativos en las posiciones 5 y 6.<sup>4, 5</sup> Cuando estos sustituyentes son halógenos di *endo*, el protón *anti* aparece a campo más alto que el protón *syn*; cuando están uno *exo* y el otro



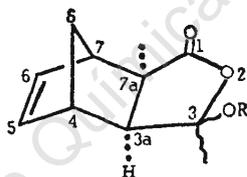
3 R=H

6 R=Me



4a R=H

5b R=Me



4b R=H

5a R=Me

*endo*, el protón *anti* aparece a campo más bajo que el *syn*, sucediendo lo mismo cuando los sustituyentes están di *exo*.<sup>6</sup>

En el trabajo de Subramanian, Emerson y Le Bel<sup>7</sup> se ha encontrado una concordancia en el desplazamiento de los protones *syn* y *anti* del endo-3,6-metilen-1,2,3,6-tetrahidro anhídrido ftálico, no siendo así en el isómero *exo*. En los productos 3 y 6 de este trabajo se ha encontrado una similitud en el desplazamiento de los protones *syn* y *anti* ya que los grupos carbonilos en las posiciones 2 y 3 se encuentran uno *endo* y el otro *exo*, respectivamente.

$\delta$  (ppm)

Producto	<i>Syn</i>	<i>Anti</i>
3	1.49	1.95
6	1.47	1.93

En estos dos casos es factible considerar al metilo como *exo*, basándose en el trabajo de Fraser,<sup>2a</sup> y la metilcetona también como *exo* debido al acoplamiento a larga distancia en M del protón en C<sub>3</sub> con el 7 *syn*, con una  $J_{3,7 \text{ syn}} = 2\text{Hz}^a$  (Figs. 2 y 3). Este hecho se manifiesta al efectuar la doble irradiación (Figs. 2 y 3, A) en la región donde se localizan las señales de 7 *syn* en ambos compuestos, pues la señal doble del protón en C<sub>3</sub> se convierte en una simple. Al comparar la región de los protones vinílicos en los compuestos 6 y 5b se deduce que los metilos en C<sub>2</sub> y C<sub>7a</sub>, respectivamente, son *exo*; el éster y el -COO- de la lactona *endo*, debido a que son los únicos productos que presentan el sistema AB para los protones 5 y 6. Al tratar el producto 3 con MeOH en medio ácido y a ebullición, se obtuvo la metoxi lactona *endo* 5b cuya formación se explica por la enolización de la metilcetona *exo* y además confirma las deducciones espectroscópicas.

Con las constantes de acoplamiento medidas directamente de los

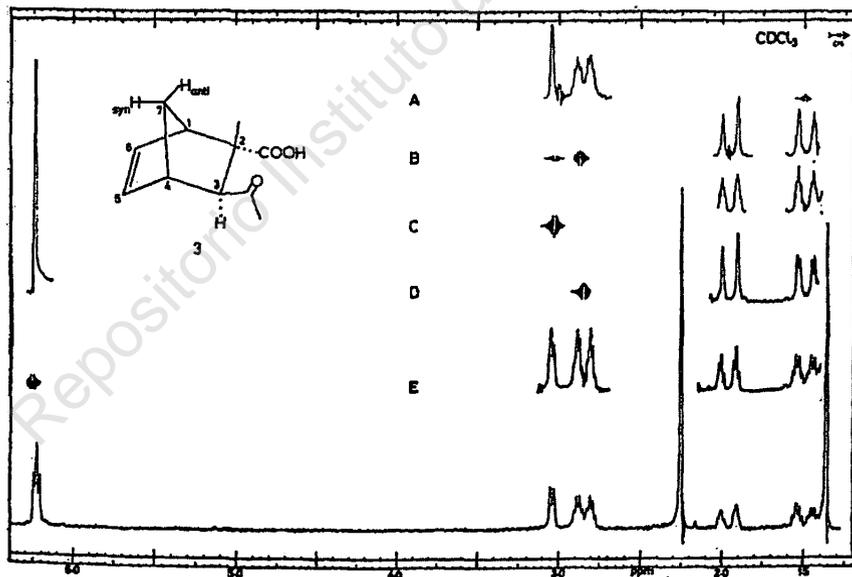
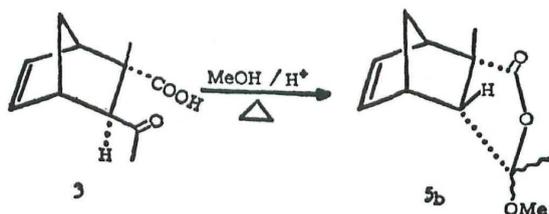


Figura 2



espectros de rmn de los compuestos 4a y 5b, se ha establecido la estereoquímica de los mismos como *endo*.

En los espectros de rmn de 4a y 5b, (Figs. 4 y 5), no se observan señales separadas para los protones 8 *syn* y 8 *anti*. Ambos aparecen como una señal múltiple a 1.55 y 1.63 ppm, respectivamente. El espectro de 4a muestra una señal doble a 2.69 ppm que

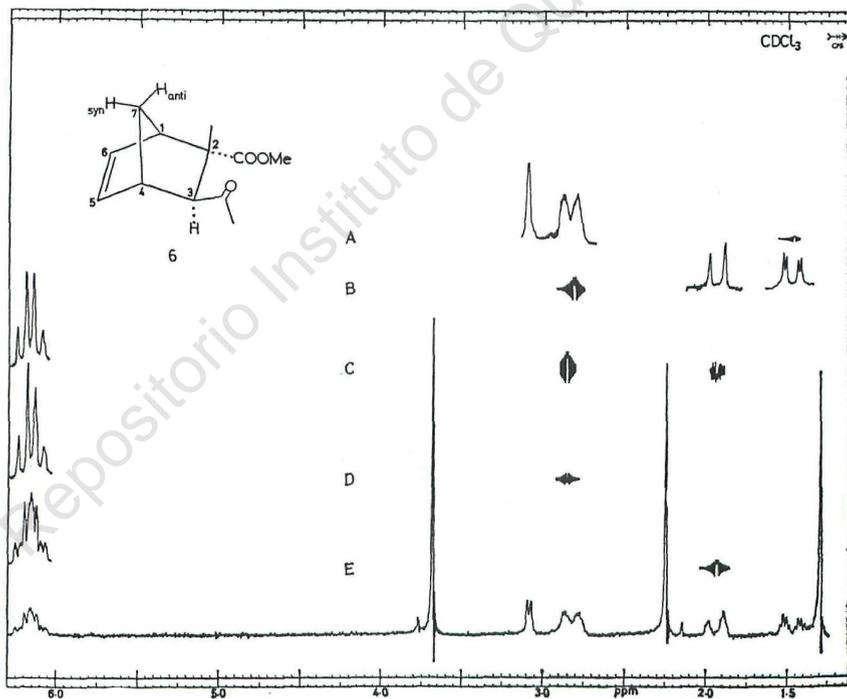


Figura 3

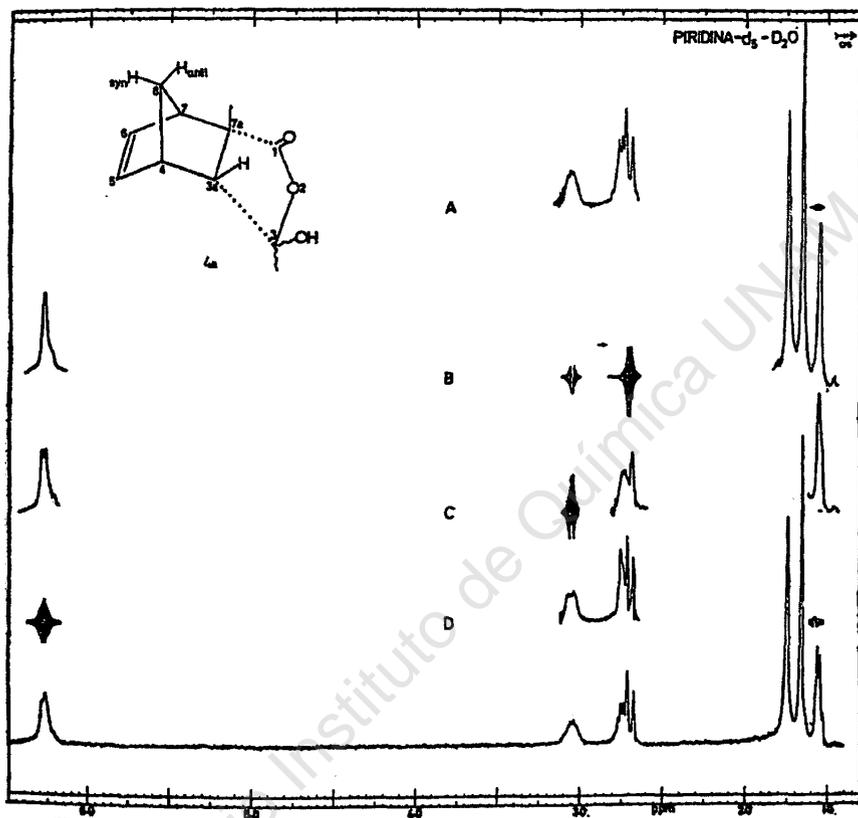


Figura 4

corresponde al protón en  $C_{3a}$ , con una constante de acoplamiento  $J_{3a,4} = 4$  Hz cuyo valor ha sido observado para isómeros *endo*<sup>3a, 5 y 9</sup>.

Con la triple irradiación (Fig. 4, D), a 1.55 ppm (protones 8 *anti* y 8 *syn*) y 6.28 ppm (protones 5 y 6), la señal múltiple a 3.04 ppm del protón en 4 se convierte en doble por la interacción con el protón en 3a, con una constante de acoplamiento  $J_{3a,4} = 4$  Hz. Esta interacción se hace evidente cuando se efectúa la doble irradiación (Fig. 4, C), a 3.04 ppm, ya que la señal doble del H en 3a se transforma en una simple. Con la doble irradiación a

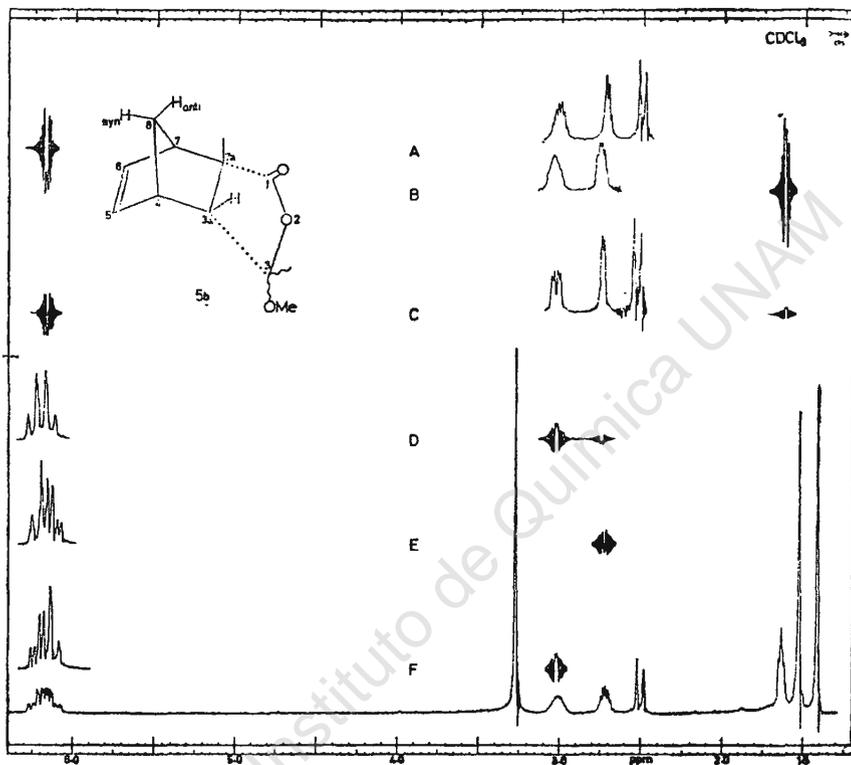


Figura 5

1.55 ppm de los protones 8 *anti* y 8 *syn* (Fig. 4,A) la señal múltiple a 2.74 ppm del protón en 7 aparece como una señal doble por el acoplamiento con el protón H<sub>8</sub> con una  $J_{7,8} = 2$  Hz. En la rnm de 5b pueden observarse claramente 16 señales centradas a 6.17 ppm correspondientes a los protones 5 y 6; al eliminar la interacción por triple irradiación (Fig. 5,D) a 3.01 y 2.72 ppm (posición de las señales para los protones en 4 y 7), la señal múltiple centrada a 6.17 ppm aparece como un sistema AB para los protones 5 y 6 con una constante de acoplamiento  $J_{5,6} = 5.5$  Hz. Se ha asignado la señal doble centrada a 6.23 ppm al protón en 6, ya que en la doble irradiación (Fig. 5,E) a 2.72 ppm elimina

la interacción con el protón en C<sub>7</sub>; la otra parte del sistema AB aparece como un doblete de doblete por la interacción de H<sub>5</sub> con H<sub>4</sub> con una constante de acoplamiento  $J_{5,4} = 4$  Hz. Al irradiar en 3.01 ppm (Fig. 5,F) se elimina la interacción de 4 con 5 y aparece una señal doble centrada a 6.12 ppm para el protón 5 que interacciona con 6, con una  $J_{5,6} = 5.5$  Hz. La parte AB correspondiente al protón 6. Da una señal doble de doble por la interacción con el protón 7,  $J_{6,7} = 4$  Hz. La señal doble de doble de doble con  $J = 1.4$  Hz es debida a la interacción de H<sub>5</sub> y H<sub>6</sub> con el protón 8 *anti*.<sup>5,7</sup> La triple irradiación a 6.17 y 1.63 ppm (Fig. 5,C), permite observar un acoplamiento homoalílico con  $J_{4,7} = 1.6$  Hz<sup>7</sup> entre el protón en 7 que aparece como una señal doble a 2.72 ppm y el protón en 4 que aparece a 3.01 ppm como una señal doble de doble debida a la interacción del protón en 4 con el protón en 3a, con  $J_{3a,4} = 4$  Hz. Se observa también a 2.51 ppm la señal doble del protón en 3a con  $J_{3a,4} = 4$  Hz.

En los compuestos *exo* 4b y 5a, (Figs. 6 y 7), no se observa el acoplamiento entre los protones 3a y 4, ya que éste es muy pequeño (de 0 a 1 Hz<sup>5,9</sup>) debido al ángulo formado de aproximadamente 90°.\*

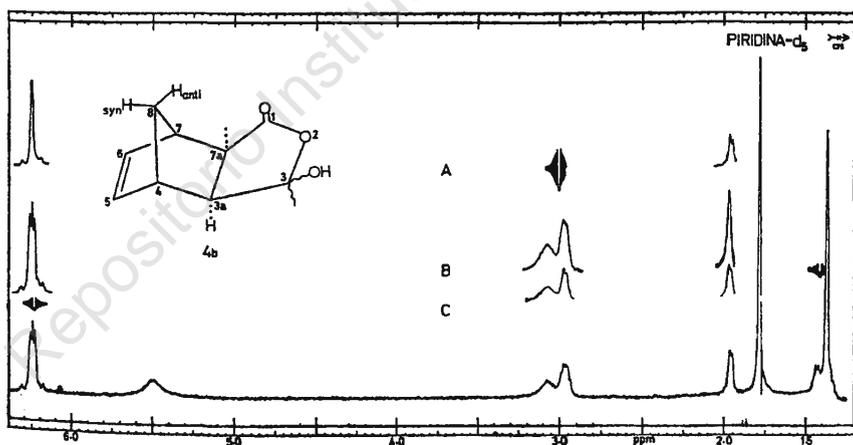


Figura 6

\* Este ángulo fue medido directamente en la molécula construida con modelos Dreiding.

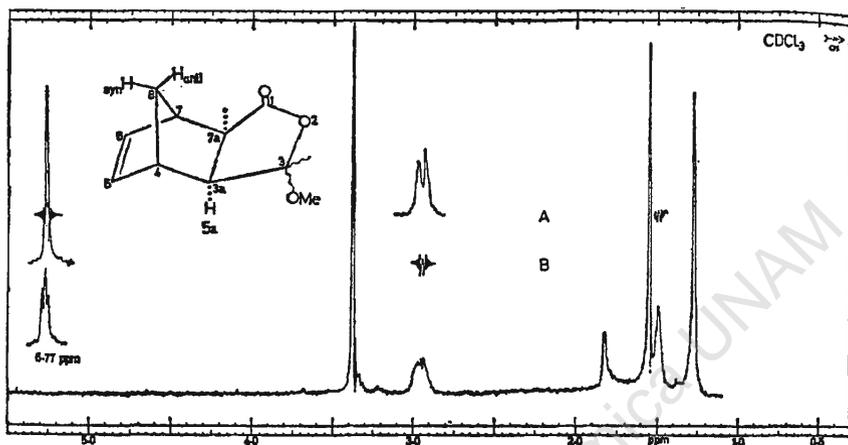


Figura 7

En el espectro de  $\text{rnm}$  de  $4b$ , se observa la señal del protón  $8$  *anti* a menor campo que el  $8$  *syn* con una constante de acoplamiento  $J_{8 \text{ syn}, 8 \text{ anti}} = 1.8 \text{ Hz}$  que se hace evidente con la doble irradiación (Fig. 6,B) del protón  $8$  *syn* a  $1.43 \text{ ppm}$ . El espectro de  $\text{rnm}$  de  $5a$  muestra una señal simple a  $1.82 \text{ ppm}$  que corresponde al protón  $3a$ . La triple irradiación (Fig. 7,A) de los protones  $8$  *anti* y  $8$  *syn* a  $1.49 \text{ ppm}$  y de los protones  $5$  y  $6$  a  $6.77 \text{ ppm}$  elimina las interacciones con los protones  $4$  y  $7$  que aparecen como dos señales simples a  $2.93$  y  $2.97 \text{ ppm}$ .

### PARTE EXPERIMENTAL\*

#### *5-Hidroxi-3,5-dimetil-2,5-dihidrofuran-2-ona* 2.<sup>1b</sup>

Se enfrió a  $5^\circ$  una solución de  $110 \text{ g}$  de ácido pirúvico en  $450 \text{ ml}$  de acetona destilada de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y se agregaron gota a gota

\* Los puntos de fusión se determinaron en un bloque de Kofler. Cuando se purificaron los compuestos por cromatografía en columna, al decir sílice, se entiende como gel de sílice Grace Davison grado 922; cuando se dice alúmina se debe entender alúmina Alcoa F-20 de 80-200 mallas. Para cromatoplasas o cromatoplasas preparativas, cuando se dice sílice se refiere a la gel de sílice G

215 g de piperidina, manteniendo la temperatura constante en el momento de la adición. La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 3 días, luego se eliminó el exceso de acetona al vacío a temperatura ambiente y en seguida se agregaron, con agitación vigorosa y gota a gota, 1 000 ml de AcOH glacial y 800 ml de HCl concentrado. La solución se calentó en baño de vapor durante dos horas y media. La enamina formada se hizo reaccionar con 7.5 l de agua y se evaporó a presión ambiente hasta sequedad. El residuo se extrajo en caliente, primero con B y luego con AcOEt, separando la solución del sólido evaporando las soluciones a presión reducida; los residuos se juntaron y destilaron entre 75-100° a 0.05 mm, dando una masa amarilla que cristalizó de cloroformo-hexano y que después de sublimar a 75° y 0.5 mm, dio 45 g de cristales que correspondieron a la 5-hidroxi-3,5-dimetil-2,5-dihidrofuran-2-ona 2, (R, 28%), p. f. 101-103°;  $\lambda$  max 206 m $\mu$  (7450); IR, Fig. 8; rnm, Fig. 1; EM, Fig. 9, M<sup>+</sup> 128, (calculado para C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, PM, 128.12.)

Merck de 10-40 micras o alúmina a la alúmina G Merck. Las cromatoplas se revelaron con yodo o con sulfato cérico al 1% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N o con los dos reactivos uno después del otro. Cuando se trataba de revelar compuestos cetónicos o aldehídicos se utilizó una solución alcohólica de 2,4-dinitrofenilhidrazina. Para las cromatoplas preparativas se reveló una orilla con los reactivos antes enumerados, y se eluyeron las zonas correspondientes a las manchas que aparecen.

Las determinaciones de resonancia magnética nuclear fueron efectuadas por los químicos Eduardo Díaz, María Cristina Rock y Leovigildo Quijano en aparatos Varian A-60A y HA-100, utilizando tetrametilsilano como referencia interna. Los valores de las señales están dados en ppm ( $\delta$ ). Las técnicas de doble y triple irradiación se llevaron a cabo utilizando audioscificadores Hewlett-Packard 200 AB y 200 CD.

Los espectros de masas los determinaron los químicos Eduardo Cortés, Manuel Jiménez y José Calderón en el aparato Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D.

Los químicos Noé Rosas y Héctor Barrios determinaron los espectros en el ultravioleta en EtOH, en espectrofotómetros Perkin-Elmer modelos 450 o 202 y los espectros en el infrarrojo, en espectrofotómetros Perkin-Elmer 521, 337 o 21. Los valores de los máximos están dados en cm<sup>-1</sup>. Los microanálisis los efectuó el Dr. Franz Pascher en Bonn, Alemania. Cuando se usa la expresión "Analiza para C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, etc." implica haber obtenido resultados congruentes.

Los disolventes están especificados por medio de letras de acuerdo con lo siguiente: B, benceno; MeOH, metanol; AcOH, ácido acético; AcOEt, acetato de etilo; H, hexano; THF, tetrahidrofurano.

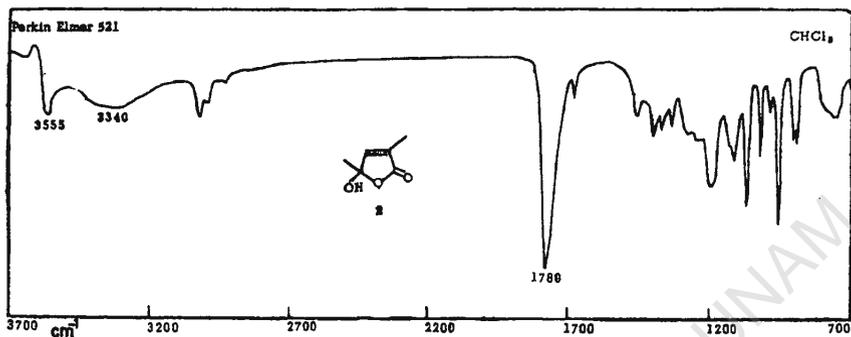


Figura 8

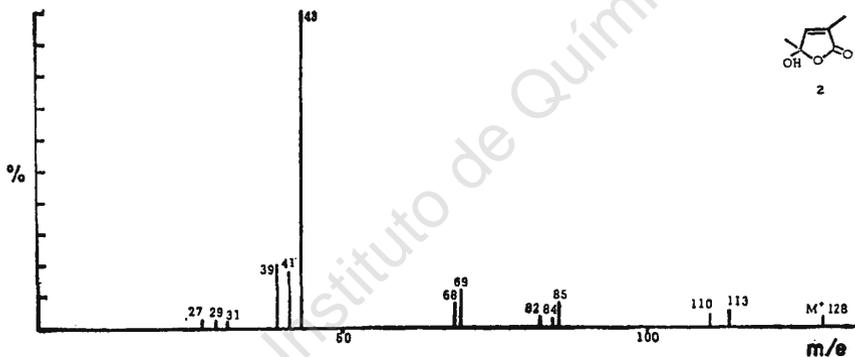


Figura 9

*3-Exo-acetil-2-endo-carboxi-2-exo-metil-5-norborneno 3 y 3-hidroxi-3,7 $\alpha$ -dimetil-4,7-dihidro-4,7-metanoisobenzofuran-1-ona (endo 4a y exo 4b).*

2 g de la lactona 2, 6 ml de ciclopentadieno<sup>10</sup> y 25 mg de hidroquinona se colocaron en un tubo de vidrio y dentro de una bala de acero inoxidable a 110° durante 55 horas, luego se quitó el exceso de ciclopentadieno al vacío y a temperatura ambiente. El residuo se cromatografió en 250 g de sílice. De las fracciones eluidas con B-AcOEt 95-5 y B-AcOEt 90-10, se obtuvieron 2.86 g de la mezcla 3, 4a y 4b (R, 92%). Para efectuar la separación se re-

pitó la reacción: 15 g de lactona **2**, se hicieron reaccionar con 45 ml de ciclopentadieno con 200 mg de hidroquinona y se siguieron los mismos pasos ya descritos. El residuo se cromatografió en 1 000 g de sílice.

Mediante reposo, la mezcla (**3**, **4a** y **4b**) cristalizó y se aislaron por recrystalizaciones de AcOEt-H 8.4 g (R, 39%) de cristales blancos del *3-exo-acetil-2-endo-carboxi-2-exo-metil-5-norborneno* **3**; p. f. 148-150°;  $\lambda$  max 222 (815), 280 m $\mu$  (41); IR, Fig. 10; rnm, Fig. 2; analiza para C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

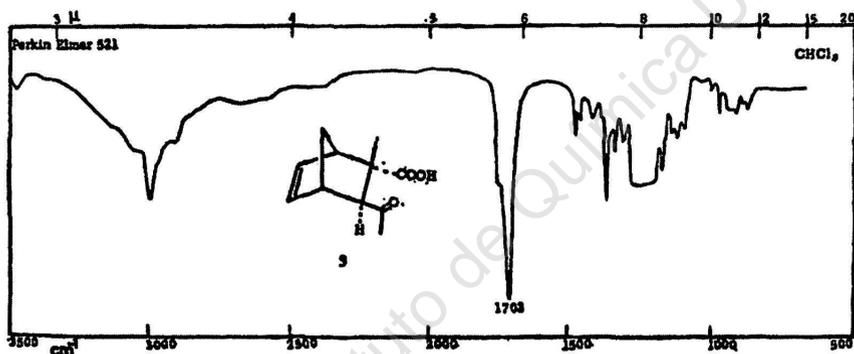


Figura 10

Las aguas madres que contenían la mezcla de isómeros (*endo* **4a** y *exo* **4b**) se purificaron en cromatoplasmas preparativas, desarrollándolas en B-AcOEt 80-20, secándolas al aire y volviéndolas a desarrollar. Se obtuvieron dos fracciones bien separadas que cristalizaron y se sublimaron cada una por separado: la más polar sublimó a 75° y 0.05 mm, se identificó como el isómero *endo* **4a**, 6.6 g (R, 29%); p. f. 123-125°;  $\lambda$  max 206 m $\mu$  (1210); IR, Fig. 11; rnm, Fig. 4; analiza para C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

La fracción menos polar, que sublimó a 70° y 0.05 mm, corresponde al isómero *exo* **4b**, 5.99 g (R, 26%), p. f. 85°;  $\lambda$  max 203 m $\mu$  (1715); IR, Fig. 12; rnm, Fig. 6; analiza para C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

Se calentaron a ebullición 50 mg del ácido **3**, 10 ml de MeOH y 0.1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado durante tres días; el curso de la reacción se siguió en cromatoplasmas. Una vez terminada la reac-

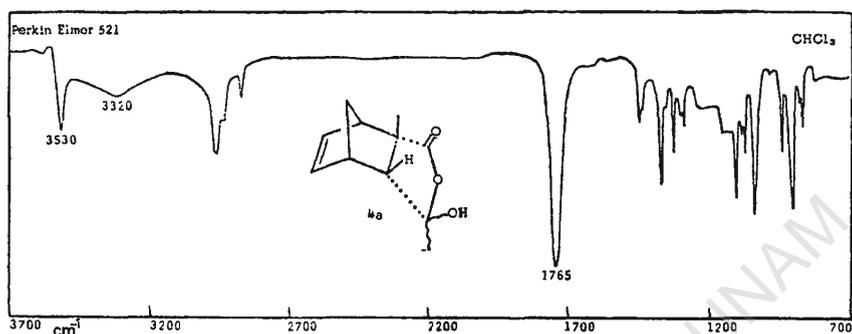


Figura 11

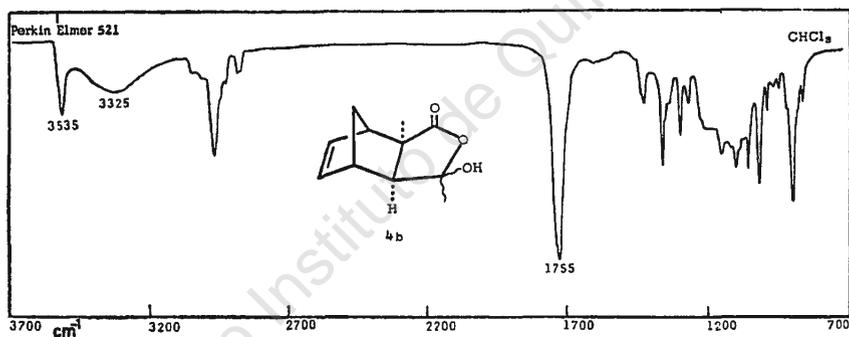


Figura 12

ción se agregaron 400 mg de  $\text{KHCO}_3$ , se evaporó el exceso de MeOH y el residuo se lavó varias veces con hexano. De la solución resultante, después del tratamiento ordinario, se obtuvo un aceite amarillo que se purificó en cromatoplacas preparativas, desarrollándolas en B-AcOEt 95-5. Se dejaron secar a temperatura ambiente y se volvieron a desarrollar. La zona adecuada se eluyó y se evaporó a sequedad. Se obtuvo un producto cristalino (40 mg, R, 75%) cuyo p. f. y rmn fueron idénticos a los del isómero *endo* 3-metoxi-3,7a-dimetil-4,7-dihidro-4,7-metanoisobenzofuran-1-ona 5b.

*3-Metoxi-3,7a-dimetil-4,7-dihidro-4,7-metanoisobenzofuran-1-ona*  
(*exo* 5a y *endo* 5b).

6 g de la mezcla de 3, 4a y 4b se disolvieron en 100 ml de MeOH con 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se dejaron a temperatura ambiente durante 4 días, siguiendo el curso de la reacción en cromatoplas. Cuando terminó la reacción se neutralizó con 4 g de KHCO<sub>3</sub> se añadió agua para disolver la sal formada y se evaporó el exceso de MeOH. La mezcla se extrajo con benceno en frío y después del tratamiento ordinario, se obtuvieron 5.5 g de producto que se cromatografió en 550 g de alúmina. De las fracciones eluidas con B, se obtuvieron 2 g de mezcla de isómeros (*exo* 5a y *endo* 5b), (R, 58%) que se destilaron a 75° y 0.05 mm. Mediante reposo y cristalización fraccionada de pentano, se pudieron aislar unos cristales blancos que correspondieron al isómero *endo* 5b. P. f. 80-82°; λ max 209 mμ (616); IR, Fig. 13; rmn, Fig. 5; analiza para C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.

El isómero *exo* 5a se separó en cromatoplas preparativas, desarrollándolas en B-AcOEt 95-5, secándolas a temperatura ambiente y volviéndolas a desarrollar. La zona adecuada se eluyó, se evaporó a sequedad y se destiló a 60° y 0.05 mm; λ max 211 (731), 268 mμ (174); IR, Fig. 14; rmn, Fig. 7; analiza para C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.

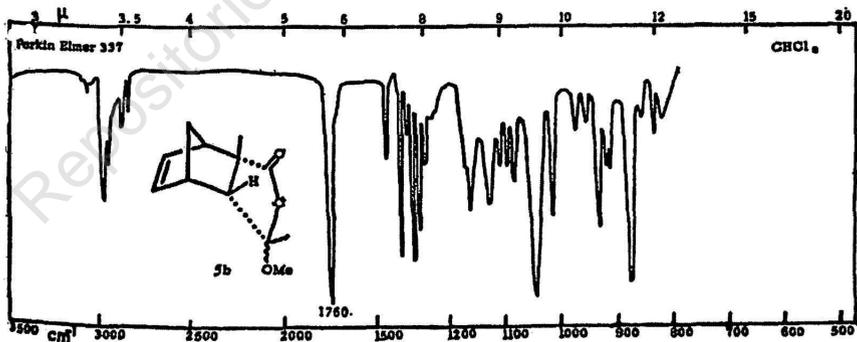


Figura 13

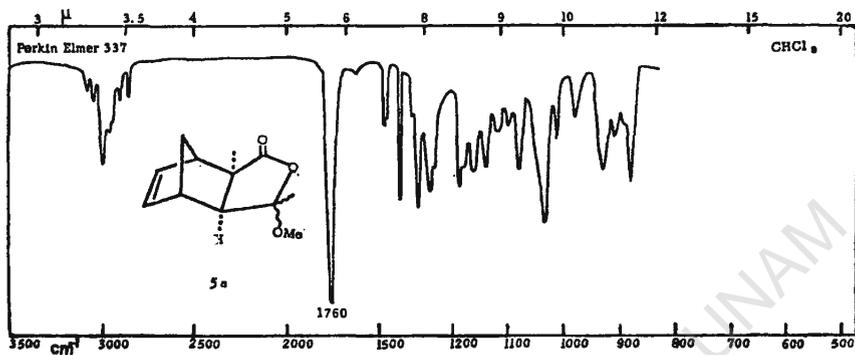


Figura 14

*3-Exo-acetil-2-endo-carbomethoxy-2-exo-metil-5-norborneno 6.*

A una solución de diazometano en éter isopropílico<sup>11</sup> se agregaron 200 mg de 3. Se dejó a temperatura ambiente, siguiendo el curso de la reacción mediante cromatoplas. Se agregó AcOH gota a gota hasta la desaparición del color amarillo de la solución, se lavó con agua hasta neutralidad, se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se llevó a sequedad a presión reducida. El residuo se purificó en cromatoplas preparativas, desarrollándolas con B-AcOEt 90-10. La fracción eluida (aceite), se sublimó a 40° y 0.05 mm. Se obtuvieron 190 mg de cristales blancos de 6, (R, 88%); p. f. 45-47°; λ max 209 (1385), 275 mμ (69); IR, Fig. 15; rmn, Fig. 3; analiza para C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.

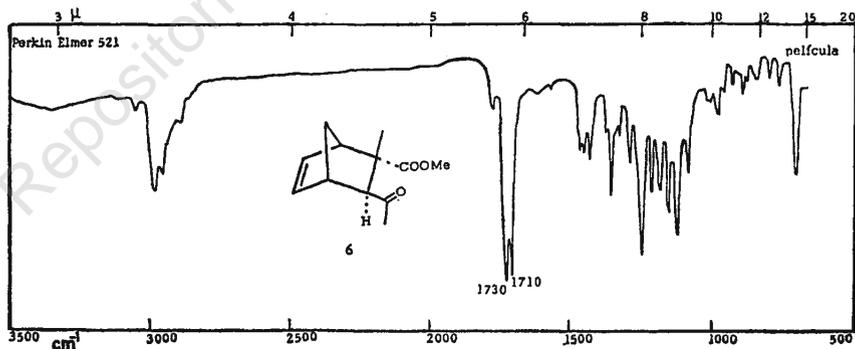


Figura 15

## RESUMEN

En trabajos recientes se ha sugerido la existencia de un equilibrio tautomérico anillo-cadena abierta entre los ácidos *cis* y *trans*  $\beta$ -acetilacrílicos y su correspondiente hidroxilactona.<sup>1, 2</sup> Al repetir la síntesis,<sup>1</sup> solamente se obtuvo la hidroxilactona 2. Además, al determinar la rnmn de 2 en D<sub>2</sub>O a 35 y 80°, no se observó ningún equilibrio tautomérico ni se encontró evidencia de la transformación al compuesto acíclico 1 (en triclorobenceno), aun a temperaturas de 160°. Al hacer reaccionar 2 con ciclopentadieno, se obtuvieron tres aductos de Diels-Alder, que se identificaron como 3, 4a y 4b. Se determinó su estructura y estereoquímica, igual que la de sus derivados 5a, 5b y 6 mediante la observación en los espectros de rnmn de los efectos de protección y desprotección, así como utilizando las técnicas de doble y triple irradiación. Se incluyen todos los espectros mediante los cuales se determinaron la estereoquímica y estructuras, y se incluyen los espectros en el IR, en el UV y de rnmn.

## ABSTRACT

Recent reports<sup>1, 2</sup> have suggested the existence of a ring-chain tautomeric equilibrium of *cis* and *trans*  $\beta$  acetylacrylic acids and the corresponding hydroxylactone. Upon repetition of the synthesis<sup>1</sup> only the hydroxylactone 2 was obtained. Moreover, upon determination of the NMR of 2 in D<sub>2</sub>O at 35° and 80°, no indications of a tautomeric equilibrium could be observed; nor could evidence be found for any degree of conversion of 2 to 1 (in trichlorobenzene) at temperatures as high as 160°. The reaction of 2 with cyclopentadiene resulted in three Diels-Alder adducts identified respectively as 3, 4a and 4b. The structures and stereochemistry of these compounds and related derivatives (5a, 5b, and 6) have been based upon observable shielding and deshielding effects and the use of double and triple irradiation techniques in the nmr. The data supporting these stereochemical decisions and structural assignments are presented in full, including IR, UV and NMR spectra.

## BIBLIOGRAFIA

- 1a. T. Ajello y S. Cusmano, *Gazz. Chim. Ital.*, **70**, 512, 755 (1940).  
R. A. Baxter, W. L. Norris y D. S. Morris, *J. Chem. Soc.*, 95 (1949).  
E. R. H. Jones, T. Y. Shen y M. C. Whiting, *Ibid.*, 48 (1951).  
E. G. E. Hawkins, *Ibid.*, 3288 (1955).
- b. E. Buchta y G. Satzinger, *Chem. Ber.*, **92**, 449 (1959).
2. N. Hellström, *Nature*, **187**, 146 (1960).  
C. Armengaud, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **254**, 3696 (1962).  
R. Scheffold y P. Dubs, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 798 (1967).
- 3a. R. R. Fraser, *Can. J. Chem.*, **40**, 78 (1962).
- b. K. Tori, Y. Hata, R. Muneyuki, Y. Takano, T. Tsuji y H. Tanida, *Ibid.*, **42**, 926 (1964).  
K. Tori, K. Aono, Y. Hata, R. Muneyuki, T. Tsuji y H. Tanida, *Tetrahedron Lett.*, **9** (1966).
4. P. Laszlo y P. V. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1171 (1964).
5. A. P. Marchand y J. E. Rose, *Ibid.*, **90**, 3724 (1968).
6. B. Franzus, W. C. Baird, N. F. Chamberlain, T. Hines y E. I. Snyder, *Ibid.*, **90**, 3721 (1968).
7. P. M. Subramanian, M. T. Emerson y N. A. LeBel, *J. Org. Chem.*, **30**, 2624 (1965).
8. J. Meinwald y A. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2769 (1961).  
C. Aguilar, M. Salmón y F. Walls, *este Boletín*, **21**, 226 (1969).
9. M. Green y E. A. C. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1870 (1962).
10. *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, p. 238 (1963).
11. *Org. Synth. Coll. Vol. II*, p. 165 (1943).