

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

BIBLIOTECA FAC. DE QUIMICA



SINTESIS DE LA 4,4,8-TRIMETIL-BICICLO[3.3.0]OCTAN-2-ONA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A :  
ALEXIS HUGO SETZER LETSCHE

MEXICO, D. F.

1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis 1977  
ABO H-21 368  
ECHA \_\_\_\_\_  
RGC 368  
S \_\_\_\_\_



QUIMICA

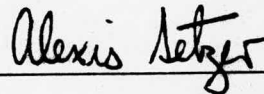
## JURADO

**Presidente** Prof. Fernando Walls Armijo  
**Vocal** Prof. Alfonso Romo de Vivar  
**Secretario** Prof. Benjamín Ortiz Mendoza  
**1er. Suplente** Prof. Yolanda Caballero Arroyo  
**2o. Suplente** Prof. Rubén T. Sánchez Obregón

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:  
INSTITUTO DE QUIMICA DE LA UNAM**

**Sustentante:**

Alexis Hugo Setzer Letsche



**Asesor:**

M. en C. Benjamín Ortiz Mendoza



ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA  
UNAM BAJO LA DIRECCION DEL  
M. en C. BENJAMIN ORTIZ MENDOZA

## CONTENIDO

|                          | Pág. |
|--------------------------|------|
| Introducción .....       | 1    |
| Parte teórica .....      | 4    |
| Parte experimental ..... | 13   |
| Conclusiones .....       | 19   |
| Bibliografía .....       | 20   |

## INTRODUCCION

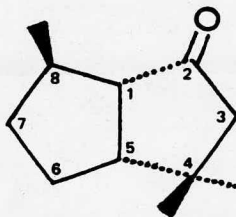
La 4,4,8-trimetil-biciclo[3.3.0]octan-2-ona (I) es un compuesto que se obtuvo por degradación del  $\alpha$ -pipitzol (II) con peróxido de hidrógeno alcalino.<sup>1</sup>

La cetona que se obtuvo del  $\alpha$ -pipitzol es un compuesto biccíclico con las características estereoquímicas que se encuentran representadas en la fórmula I.

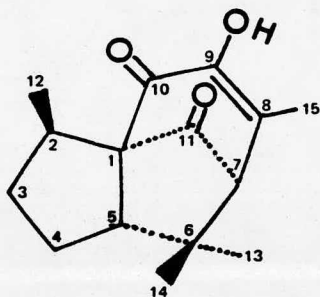
El interés de sintetizar este compuesto radica en que podría ser un buen intermediario en la síntesis de compuestos con el esqueleto del cedrano, como lo son el  $\alpha$ -cedreno (III) y el  $\alpha$ -pipitzol.

Una de las partes importantes de la síntesis es precisamente obtener la configuración requerida en todos los centros asimétricos.

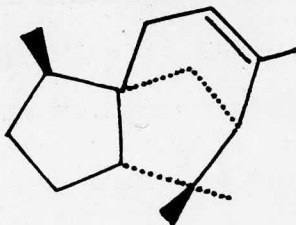
En esta tesis se describe la síntesis del compuesto mencionado mediante reacciones sencillas partiendo de un producto comercial asequible, como lo es la pulegona (1).



I 4,4,8-trimetil-biciclo [3.3.0] octan-2-ona



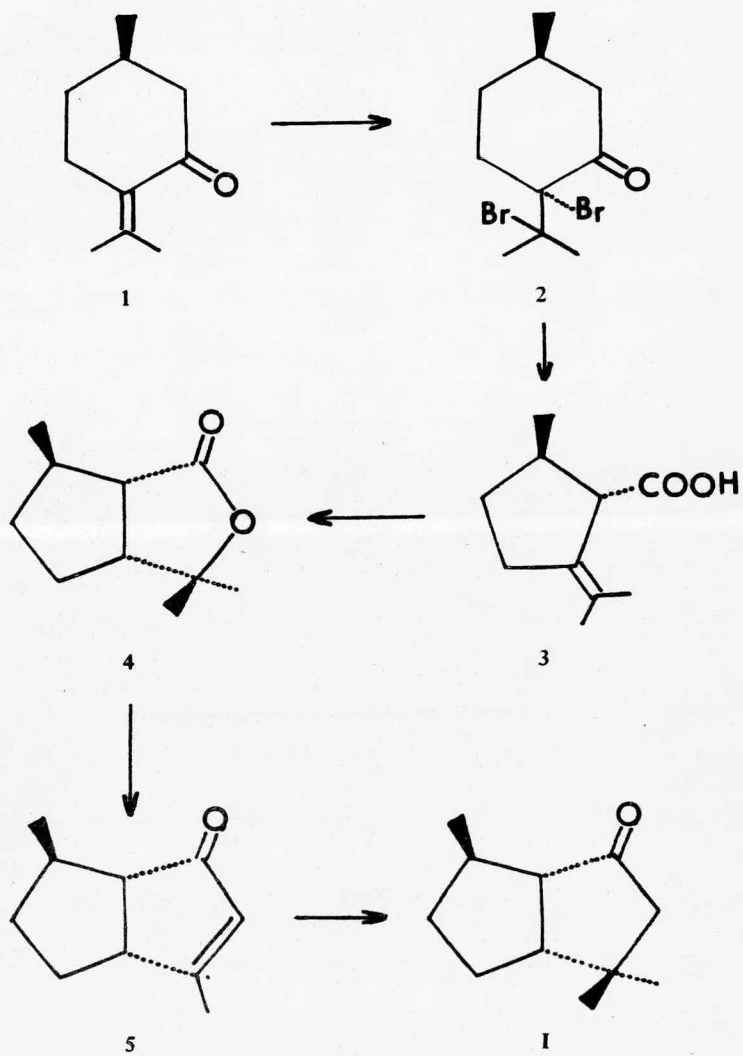
II  $\alpha$ -pipizol



III  $\alpha$ -cedreno



Esquema sintético

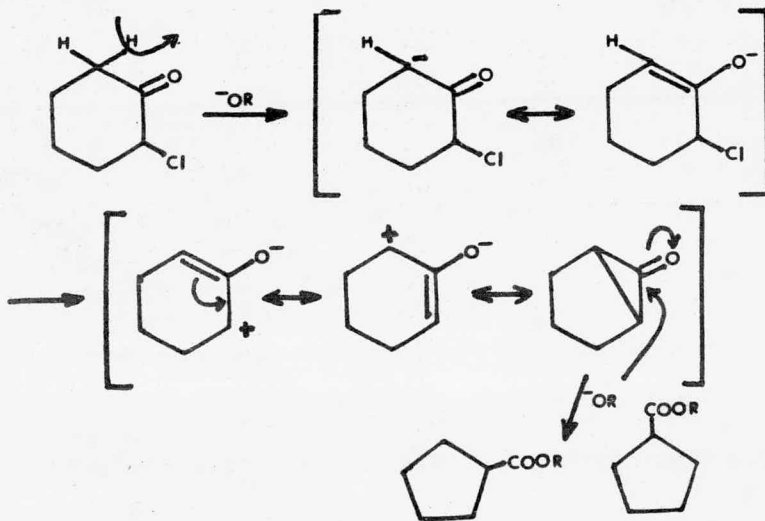


## PARTE TEORICA

Para la obtención del compuesto deseado se siguió la secuencia de reacciones que se muestra en el esquema sintético:

- 1.- Bromación.
- 2.- Rearreglo de Favórskii.
- 3.- Lactonización.
- 4.- Acilación intramolecular.
- 5.- Adición de cuprato.

a) Rearreglo de Favórskii.- El rearreglo de Favórskii es una reacción en la cual se trata una  $\alpha$ -halo cetona con base para obtener un ácido carboxílico con el mismo número de átomos de carbono.<sup>2</sup> Dependiendo de que la base sea un ión hidróxido, un ión alcóxido o una amina, el producto será una sal de ácido, un éster o una amida respectivamente.



Hasta 1951 se habían propuesto principalmente 5 mecanismos de reacción para la transposición.<sup>3, 4, 5, 6</sup> En este mismo año Lofffield propuso un mecanismo que es el que se considera como válido.<sup>7</sup>

La transformación de la (+) pulegona (1) al ácido *trans*-pulegénico (3) se llevó a cabo en 2 etapas. La primera consistió en la bromación con bromo de la pulegona disuelta en ácido acético glacial y posteriormente por un rearrreglo de Favorskii con etóxido de sodio en etanol.

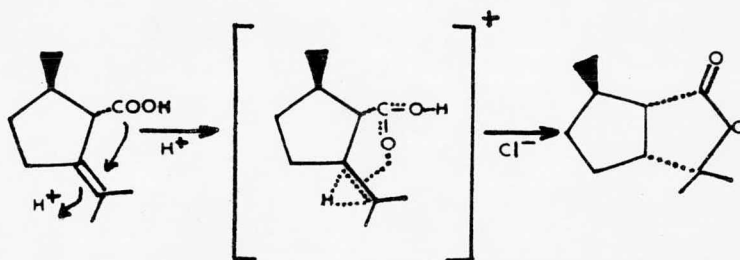
El ácido *trans*-pulegénico que se obtuvo con un rendimiento de 24.7% muestra en el espectro de RMN (fig. 1) un doblete en 1.1 con una  $J = 6$  Hz correspondiente al metilo del ciclopentano, una señal simple en 1.65 que corresponde a los metilos del isopropilideno y una señal a campo bajo que desaparece con  $D_2O$ , la cual corresponde al protón del ácido.

Se preparó el ácido *trans*-pulegénico y no el *cis* con el objeto de obtener la configuración requerida en uno de los centros asimétricos de la molécula final. Este centro asimétrico es el que va a dirigir, en la siguiente etapa de la síntesis, la configuración del otro centro asimétrico.

b) Lactonización.- Se pueden obtener ésteres por adición de un ácido carboxílico sobre una doble ligadura catalizando la reacción con un ácido fuerte. Cuando el ácido carboxílico contiene la doble ligadura en la cadena, la adición es interna y se obtiene una  $\gamma$  o  $\delta$  lactona, sin importar la posición de la doble ligadura

en la cadena ya que los ácidos fuertes catalizan la isomerización de las dobles ligaduras. La doble ligadura siempre emigra hacia una posición favorable para la reacción ya sea acercándose o alejándose del carboxilo.<sup>8, 9</sup>

En la lactonización del ácido pulegénico se observa una adición *trans* y el mecanismo de la reacción es concertado:



El ácido *trans*-pulegénico (3) disuelto en metanol, se hizo reaccionar con HCl concentrado para obtener la  $\gamma$ -lactona (4) mediante una esterificación interna.

La  $\gamma$ -lactona (4) muestra un espectro de RMN (fig. 2) con las siguientes características: una señal doble en 1.2 con una  $J = 6$  Hz correspondiente al metilo del ciclopentano y una señal simple en 1.45 que corresponde al grupo gem dimetilo.

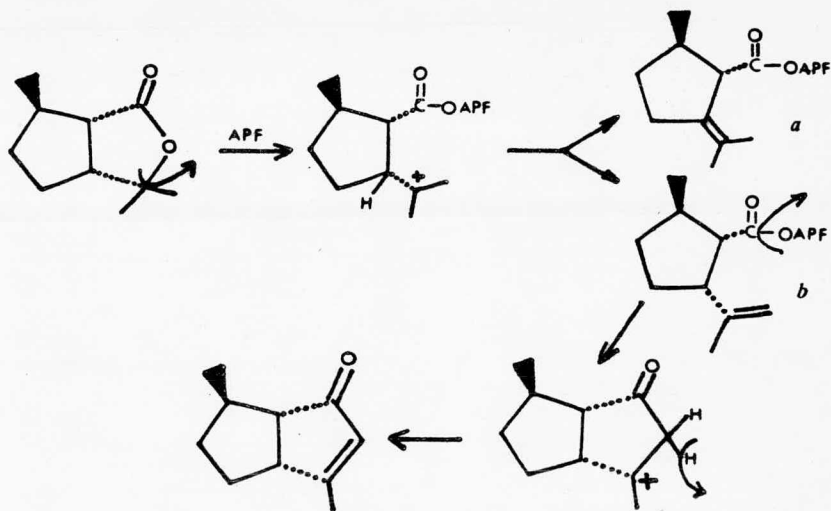
En esta etapa de la síntesis se logra la configuración requerida en los centros asimétricos debido a que no hay epimerización en el átomo de carbono vecino al carbonilo y a que el nuevo centro adopta la configuración requerida debido a las características de la reacción (adición *trans* sobre el doble enlace).

c) **Acilación intramolecular.**- Se encuentra descrito,<sup>10, 11</sup> que se han transformado  $\gamma$ -lactonas del tipo de (4) a ciclopentenonas haciendo reaccionar la  $\gamma$ -lactona con pentóxido de fósforo o ácido polifosfórico (APF) obteniéndose un mejor rendimiento en el último caso. En otra publicación,<sup>12</sup> se propone el reactivo pentóxido de fósforo-ácido metansulfónico como sustituto del APF en ciclizaciones y se mencionan mejores rendimientos.

Con este reactivo se efectuaron varias reacciones bajo diferentes condiciones: a temperatura y presión ambientes, a 100°C y presión ambiente, a 100°C en tubo cerrado en atmósfera inerte. En cada caso se varió también la proporción sustrato-reactivo. En ninguna de las reacciones se obtuvieron resultados favorables. Sin embargo, no se debe descartar su potencial ya que bajo otras condiciones de concentración, presión y temperatura el resultado puede ser positivo.

Se efectuaron entonces varias reacciones con APF agregando la  $\gamma$ -lactona sobre el APF frío en un sistema abierto y calentando posteriormente con agitación ocasional. Finalmente se logró la ciclización usando APF con un alto contenido de pentóxido de fósforo, utilizando un sistema totalmente anhidro, bajo atmósfera inerte, con buena agitación y agregando la  $\gamma$ -lactona sobre el APF caliente (150°C). Estos parámetros pueden ser aún modificados para lograr un rendimiento más alto.

El mecanismo de la acilación intramolecular de la  $\gamma$ -lactona con APF es:



El APF abre la  $\gamma$ -lactona con la formación de un ion carbonio terciario el cual a su vez puede dar dos intermediarios (a y b). Uno de estos intermediarios, el del isopropenilo (b), se cicliza para dar la ciclopentenona. La fusión de los 2 anillos de 5 es *cis*, manteniéndose la configuración *cis-trans* del producto de partida.

La dimetil biciclooctenona mostró en el espectro de RMN (fig. 3) un doblete centrado en 1.1 con una  $J = 7$  Hz correspondiente al metilo en C-8, una señal en 2.1 que corresponde al metilo vinílico y una señal múltiple en 5.8 correspondiente al protón vinílico.

También se intentó la acilación intramolecular mediante una pirólisis variando la temperatura desde  $400^{\circ}\text{C}$  hasta  $575^{\circ}\text{C}$  obteniéndose siempre la  $\gamma$ -lactona intacta.

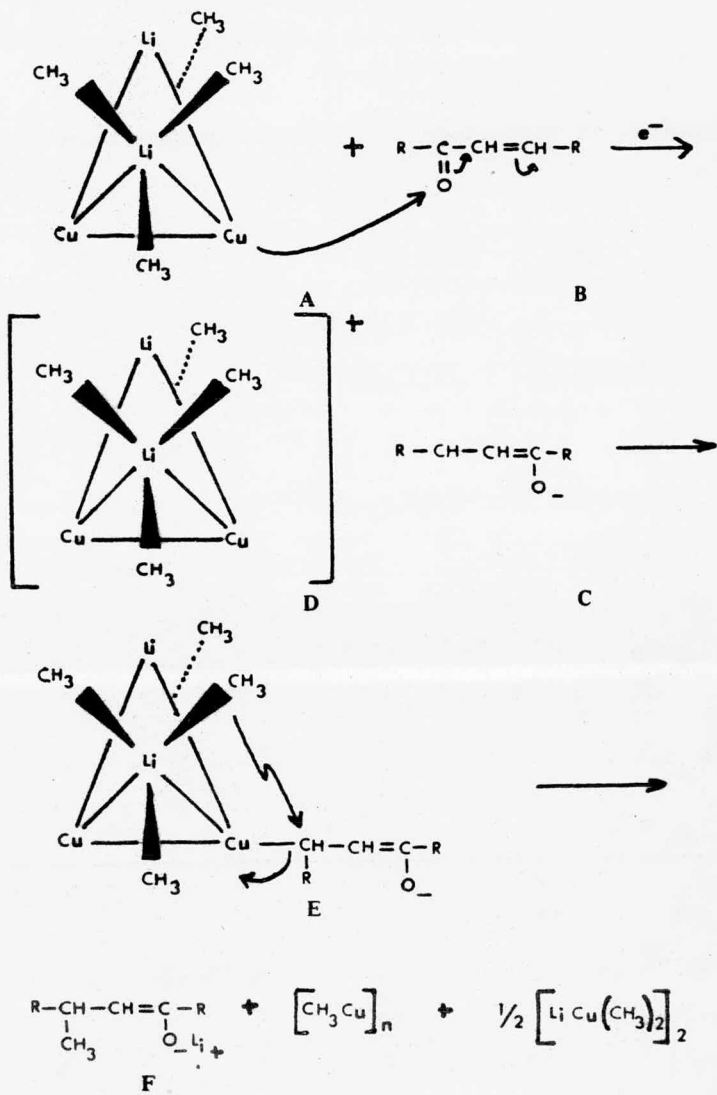
Se intentaron varias reacciones utilizando un ácido de Lewis como el  $\text{TiCl}_4$  en diferentes condiciones: en tetracloroetano, en acetonitrilo y en nitrometano.

Por último se efectuaron otras reacciones con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. En ningún caso se obtuvo el producto deseado.

La configuración de los centros asimétricos del compuesto no se altera en esta etapa de la reacción.

**d) Adición de cuprato.**— Para la introducción del metilo sobre la posición 4 del sistema bicíclico fue necesario utilizar una reacción que condujera al producto de adición conjugada sobre la enona (5). Para esto se presentaban dos alternativas: la primera consistía en utilizar un reactivo de Grignard en presencia de sales de cobre, y la segunda en el empleo de un cuprato. Se decidió utilizar el segundo método ya que con este reactivo se obtienen usualmente mejores rendimientos que con el primero y, sobre todo, se evitan las reacciones de adición al carbonilo.<sup>13, 14, 15, 16</sup>

El hecho de que en las reacciones de enonas con cupratos solamente se obtenga el producto de adición conjugada se ha explicado mediante el siguiente mecanismo:





El cuprato A se representa tentativamente con una estructura tetraédrica dimérica, análoga a otros complejos "ato". Inicialmente hay una transferencia electrónica del cuprato A al compuesto carbonílico insaturado B para formar un anión intermediario C y un grupo metálico deficiente en electrones D. C y D se reenlazan seguido de una transposición intramolecular de un grupo metilo E del organocuprato al carbono para dar un enolato de litio F, y luego de una redistribución del grupo metálico, un organocompuesto de Cu (I) el cual frecuentemente precipita de la mezcla de reacción como un polímero insoluble.

Un factor determinante para que estas reacciones puedan ser efectuadas, es el estérico. Frecuentemente, enonas con sustituyentes en la posición  $\beta$  suelen ser inertes ante los cupratos.

Con el objeto de predecir la reactividad de una enona en particular, se han descrito<sup>17</sup> reglas empíricas simples basadas en los potenciales de reducción.

A la enona (5) se le calculó el potencial de reducción según las fórmulas empíricas mencionadas y se observó que la reacción con cuprato era factible.

Después de haber efectuado la reacción con el litio dimetil cobre se obtuvo el producto esperado el cual se comparó con una muestra de origen natural, observándose las mismas características físicas y espectroscópicas.

El espectro de RMN (fig. 4) de la cetona bicíclica mostró una señal doble en 1.1 con una  $J = 7$  Hz correspondiente al metilo en C-8, parcialmente sobrepuesta en 2 señales simples en 1.03 y 1.17 que corresponden al grupo gem dimetilo.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión no están corregidos. Cuando se purificaron los compuestos por cromatografía en columna, al decir sílice, se entiende como gel de sílice Merck 60 de 30–70 mallas. Para cromatoplasmas preparativas, cuando se dice sílice, se refiere a cromatoplasmas Merck F–254 (20 × 20 cm). La zona adecuada se detectó con una lámpara UV de longitud de onda corta Mineralight UVS–12 de Ultra-Violet Products, Inc. Para seguir el progreso de las reacciones o la pureza de los compuestos se emplearon cromatoplasmas Merck F–254 (0.25 mm, cortadas en piezas de 2.5 × 5 cm). Las cromatoplasmas se revelaron con sulfato cérico al 1% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N, o con 2,4-dinitrofenilhidrazina,<sup>18</sup> o con yodo. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron hechos en un aparato Varian A–60A usando soluciones de CDCl<sub>3</sub> o CCl<sub>4</sub> con tetrametilsilano (TMS) como referencia interna y están expresados en valores de ppm ( $\delta$ ). Los espectros en el infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 567. Los espectros de masas (EM) se determinaron en un aparato Hitachi Perkin-Elmer RMU–7H.

**Dibromopulegona (2).**- A una solución de 170 g (1.12 mol) de (+)pulegona(1),  $[\alpha]_D = 24.1^\circ$ , en 250 ml de ácido acético glacial enfriada en un baño de hielo-sal, se le agregaron lentamente por goteo y con agitación 160 g (1 mol) de  $\text{Br}_2$ . La adición se completó en aproximadamente 2.5 h y se continuó la agitación por 3 h.

La mezcla de reacción se vertió sobre hielo picado separándose un aceite café, el cual se lavó con agua, solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y agua. La fase acuosa se extrajo con hexano, el cual se agregó al aceite café.

La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtró y evaporó el disolvente en el rotavapor.

El dibromuro no se purificó pues se descompone.

**Acido *trans*-pulegénico (3) (ácido 2-isopropiliden, 5-metil ciclopentan carboxílico)**<sup>19, 20, 21, 22, 23, 24</sup>.- A una solución de  $\text{EtONa}$  en  $\text{EtOH}$ , preparada con 81 g de sodio en 1220 ml de  $\text{EtOH}$ , se agregó lentamente por goteo y con agitación a temperatura ambiente el dibromuro (2).

Una vez agregado todo el dibromuro se continuó la agitación a temperatura ambiente por 5 h. Se tomó una alícuota de 50 ml y se calentó a reflujo durante 12 h después de las cuales se observó que la reacción se había efectuado.

La mezcla de reacción que se había mantenido agitando a temperatura ambiente por 17 h, no había reaccionado y por

lo tanto se calentó a reflujo durante 6 h más, destilándose después el exceso de EtOH.

A la mezcla de reacción fría se le agregaron 700 ml de H<sub>2</sub>O (pH de la solución básico). La solución acuosa se extrajo con acetato de etilo, se acidificó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido y se volvió a extraer con AcOEt.

La fase orgánica se lavó con agua, se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtró y evaporó el disolvente en el rotavapor.

El residuo se destiló a una presión de 0.1 mmHg entre 98°C y 105°C. Se obtuvieron 46.42 g de un líquido amarillento. (Rendimiento en base a la pulegona 24.7%). IR (fig. 5) (película)  $\nu_{\text{máx}}$ , 3500–2800 (ancha, grupos oxhidrilo) y 1700 (carbonilo); RMN (fig. 1), 1.1 (doble, J = 6 Hz, metilo en C–5), 1.65 (simple, metilos del isopropilideno), señal a campo bajo del protón del ácido la cual desaparece con D<sub>2</sub>O; EM, M<sup>+</sup> 168, 81 (100%).

$\gamma$ -Lactona (4)<sup>21, 22, 24</sup>.– 45 g del ácido *trans*-pulegénico (3) se disolvieron en 240 ml de MeOH. A la solución se le agregó, con agitación, 84 ml de HCl concentrado (aproximadamente 12 N). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 60 h. Como no hubo reacción, se calentó a reflujo durante 48 h después de las cuales se evaporó el disolvente.

A la mezcla de reacción se le agregaron 100 ml de agua y luego se extrajo con AcOEt. La fase orgánica se lavó con sol.

sat. de  $\text{NaHCO}_3$  y luego con sol. sat. de  $\text{NaCl}$ . Se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtró y evaporó el disolvente en el rotavapor.

El residuo se destiló en una columna de destilación de banda a 0.1 mmHg. Se separaron 5 fracciones.

Se obtuvieron 40 g de  $\gamma$ -lactona, líquido amarillo pálido (fracción que destiló entre  $70^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ ). Rendimiento: 89%. IR (fig. 6) (película)  $\nu_{\text{máx}}$ , 1760 ( $\gamma$ -lactona) y 1380 (gem dimetilo); RMN (fig. 2), 1.2 (doble,  $J = 6$  Hz, metilo en C-5) y 1.45 (gem dimetilo); EM,  $M^+$  168,81 (100%).

**4,8-Dimetil-biciclo[3.3.0] oct-3-en-2-ona (5)<sup>10</sup>.**- En un matraz redondo de 500 ml con entrada lateral para gases y termopozo, se colocaron 64.6 g de ácido fosfórico. Al ác. fosfórico, en atmósfera inerte de argón y con agitación magnética, se le fueron agregando lentamente 68 g de pentóxido de fósforo. Conforme se fue agregando más  $\text{P}_2\text{O}_5$  se tuvo que calentar a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  para lograr disolverlo.

El matraz con el ácido polifosfórico, provisto de un refrigerante de aire y protegido con una trampa de hielo seco, se calentó a  $135^\circ\text{C}$  y luego se agregaron lentamente por goteo durante 20 min, con agitación magnética y atmósfera inerte, 11.49 g de  $\gamma$ -lactona (4). La mezcla de reacción se mantuvo a  $130^\circ\text{C}$  durante 1 hora y luego se vertió sobre hielo picado obteniéndose una solución amarillo canario.

Esta solución se arrastró con vapor recogiendo 3 fracciones de 700 ml cada una. Las fracciones se saturaron con

NaCl y se extrajeron con AcOEt. El producto deseado se encontró solamente en las 2 primeras fracciones las cuales se juntaron, evaporándose el disolvente en el rotavapor.

El residuo se cromatografió en una columna de gel de sílice (30–70 mallas, 300 g). El producto buscado se encontró en las fracciones eluidas con benceno-AcOEt 4:1. Estas se juntaron y se evaporó el disolvente en el rotavapor.

El residuo se destiló a 8 mmHg a 105°C. Se obtuvieron 2.95 g de un líquido amarillo pálido que corresponde a la enona bicíclica. (Rendimiento: 28.8%). IR (fig. 7) (película)  $\nu_{\text{máx}}$ , 1690 (carbonilo conjugado) y 1620 (doble ligadura conjugada); RMN (fig. 3), 1.1 (doble,  $J = 7$  Hz, metilo en C-8), 2.1 (triple, metilo vinílico), 5.8 (múltiple, protón vinílico); EM,  $M^+$  150, 108 (100%); UV,  $\lambda_{\text{máx}}^{\text{EtOH}}$  229 nm ( $\epsilon = 12,000$ );  $[\alpha]_{\text{D}} = + 60.86^\circ$  (c 2.51,  $\text{CHCl}_3$ ).

**4,4,8-Trimetil-biciclo[3.3.0]octan-2-ona (6).**— En un matraz redondo de 1 lt. con entrada lateral para gases, termopozo y septum, se preparó una suspensión de 2.1 g (0.011 mol) de CuI (preparado según<sup>25</sup>) en éter anhidro recién destilado. A esta suspensión, enfriada a  $-15^\circ\text{C}$  con un baño de hielo-sal, con atmósfera inerte de argón y agitación magnética, se le inyectaron poco a poco 34.7 ml de solución etérea de metil-litio (conc. 5.07%). Al agregar los primeros mililitros de metil-litio la solución tomó una coloración amarilla. Después de haber agregado todo el metil-litio la coloración pasó a blanca.

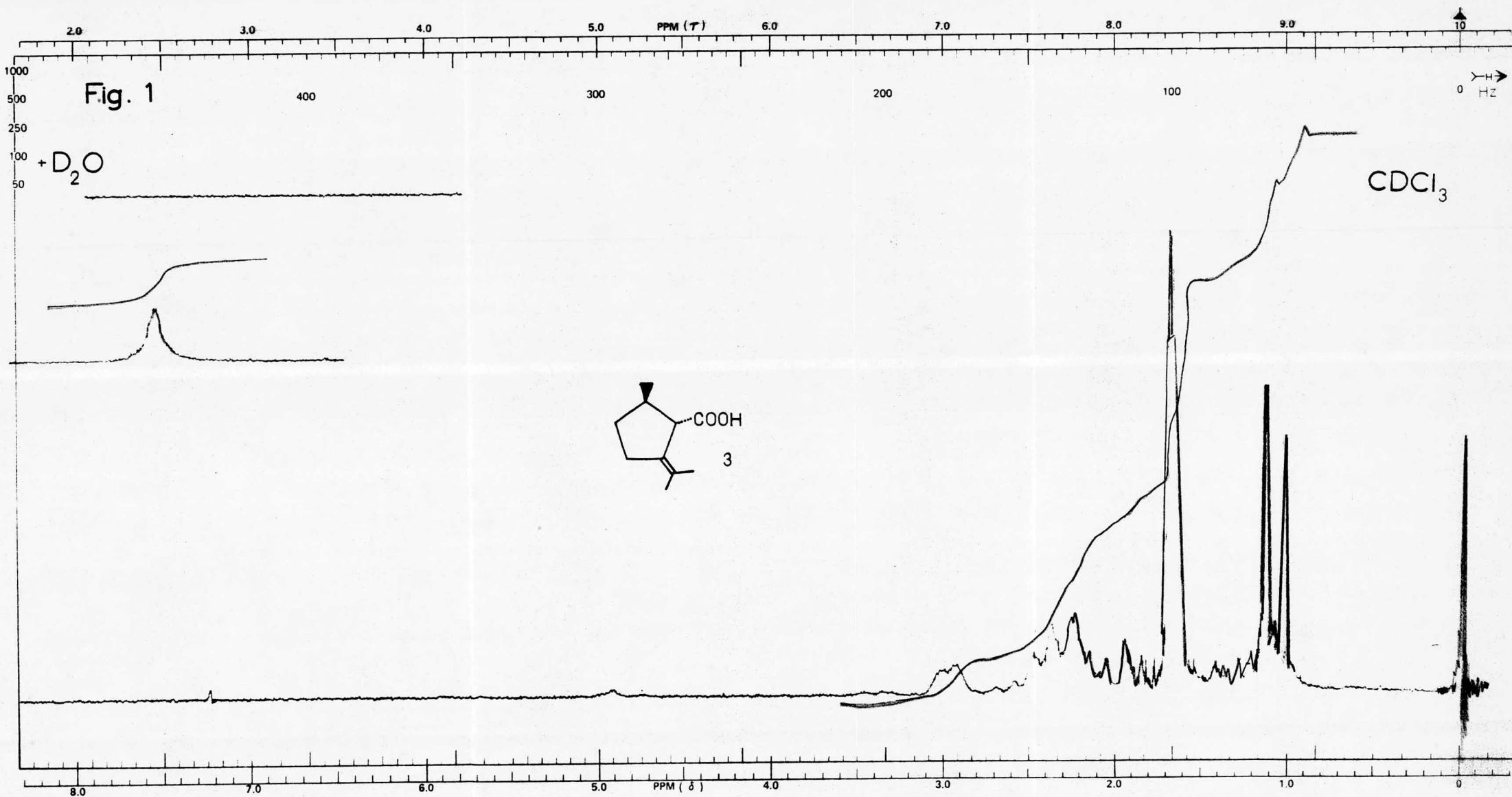
A esta mezcla se le agregaron, con agitación magnética y bajo atmósfera de argón, con un embudo de adición, 1.5 g (0.01 mol) de la enona bicíclica (5) disueltos en 50 ml de éter etílico anhidro recién destilado. La coloración seguía blanca. A los 20 min de agitación a  $-15^{\circ}\text{C}$  la coloración pasó repentinamente a amarilla. Se continuó la agitación durante 10 min y luego se agregaron a la mezcla 120 ml de sol. sat. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Una vez separadas las fases se extrajo la fase acuosa con  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se juntaron las fases etéreas y se lavaron con sol. sat. de  $\text{NaCl}$ . Se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtró y evaporó el disolvente en el rotavapor.

El residuo se cromatografió en una columna de gel de sílice (30–70 mallas, 300 g). El producto se encontró en las fracciones eluidas con benceno, las cuales se juntaron evaporándose el disolvente en el rotavapor.

El residuo se destiló a 25 mmHg entre  $90^{\circ}\text{C}$  y  $95^{\circ}\text{C}$  obteniéndose 0.8 g de un líquido incoloro con fuerte olor alcanforoso correspondiente a la cetona bicíclica. (Rendimiento: 48.2%). IR (fig. 8) (película)  $\nu_{\text{máx}}$ , 1740 (ciclopentanona); RMN (fig. 4), 1.1 (doble,  $J = 7$  Hz, metilo en C–8) parcialmente sobrepuesto en dos singuletes en 1.03 y 1.17 (grupo gem dimetilo); EM,  $M^+$  166, 43 (100%)  $[\alpha]_{\text{D}} = +175.9^{\circ}$  (c 2.46,  $\text{CHCl}_3$ ).





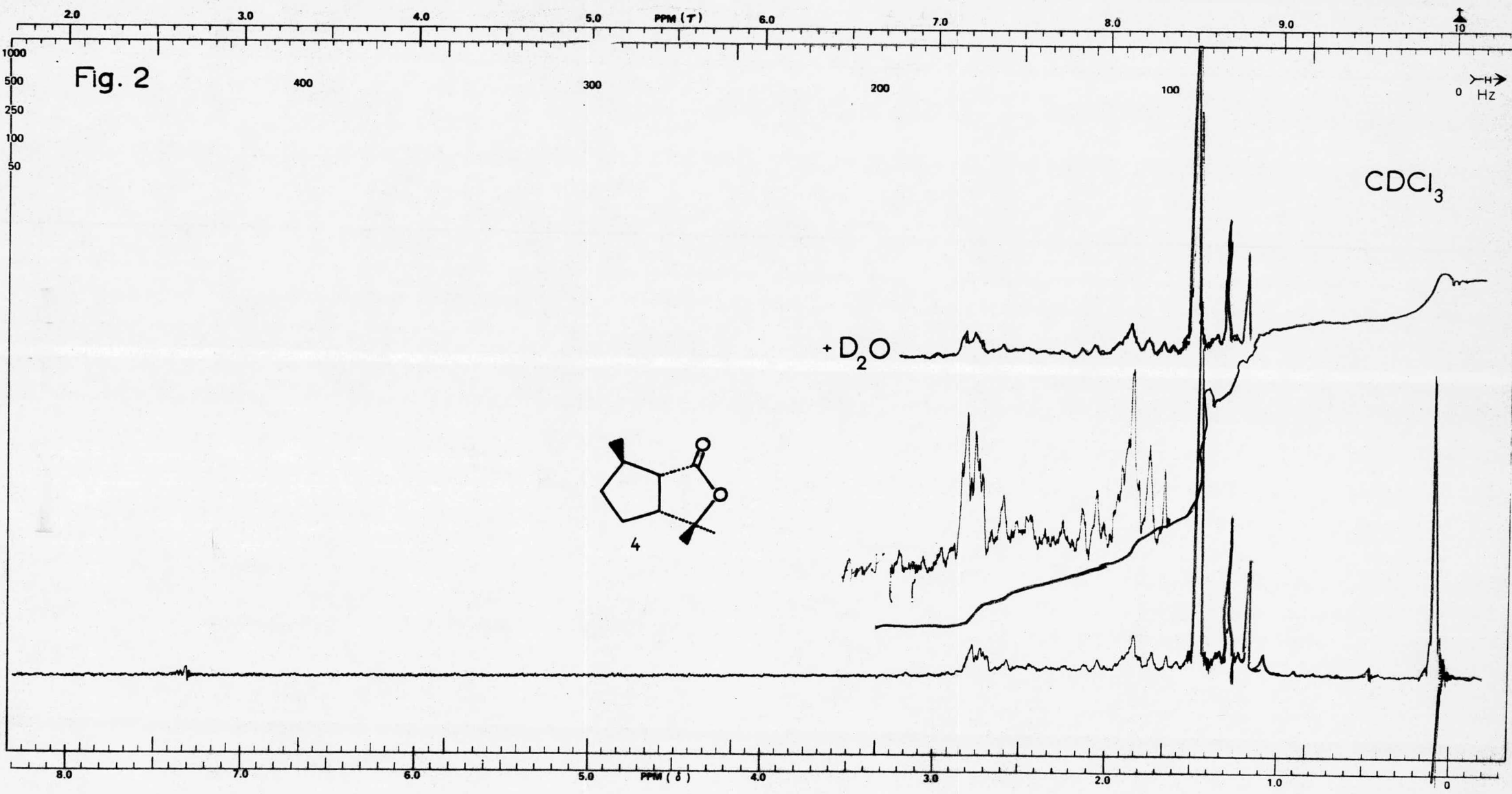
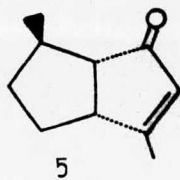


Fig. 3



+D<sub>2</sub>O

CDCl<sub>3</sub>

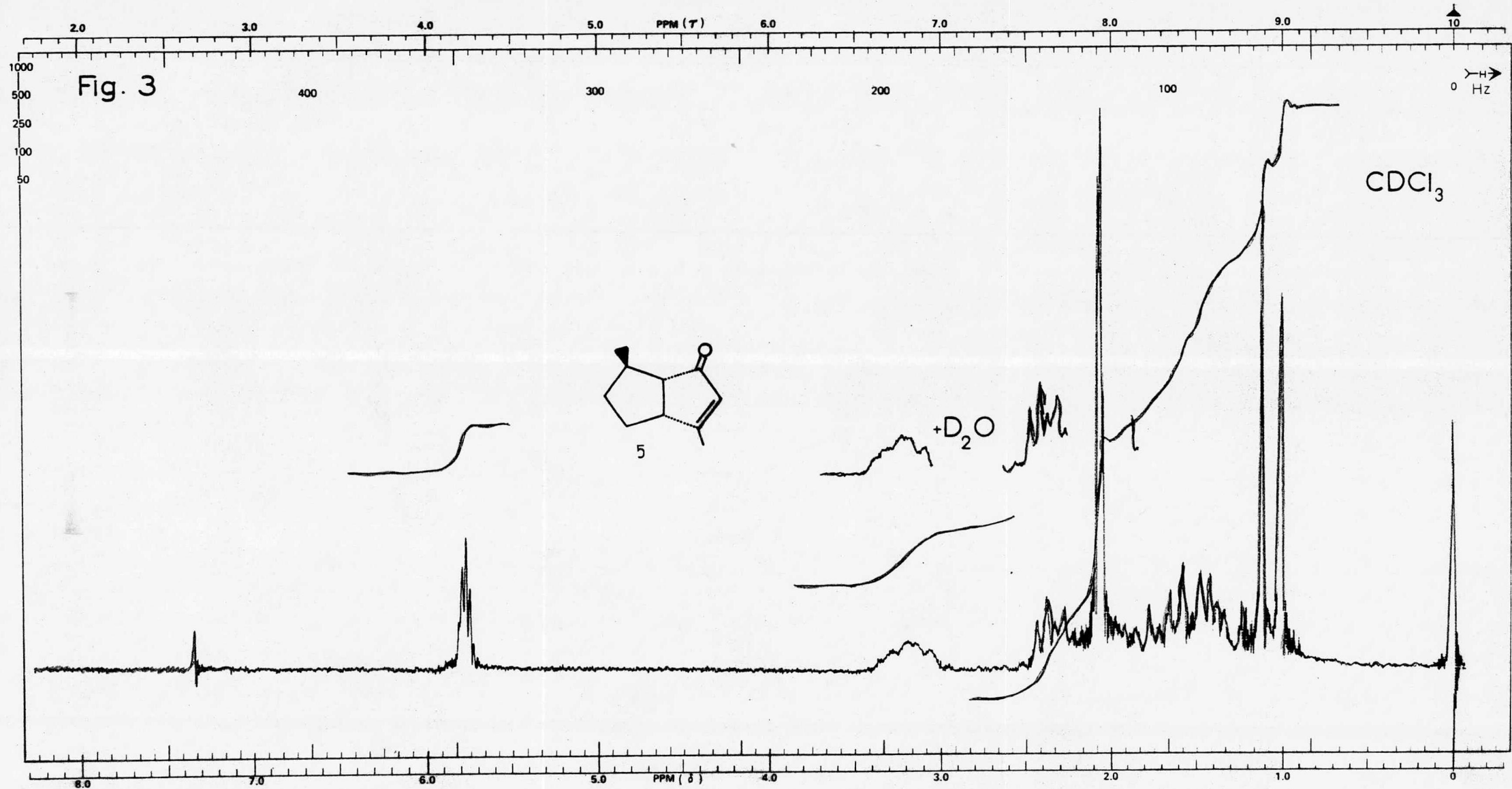
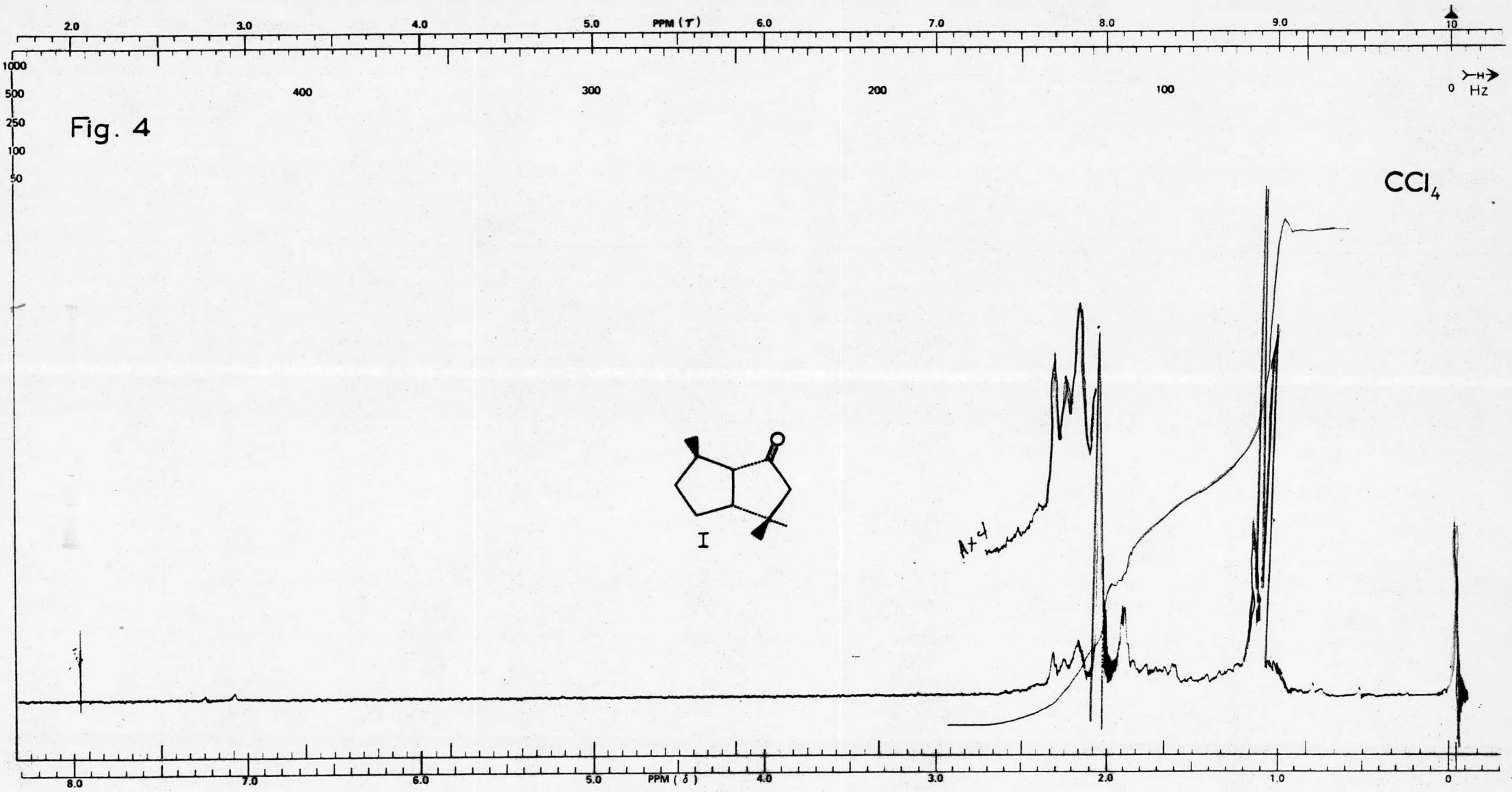
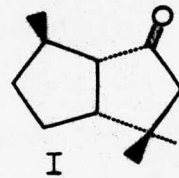


Fig. 4



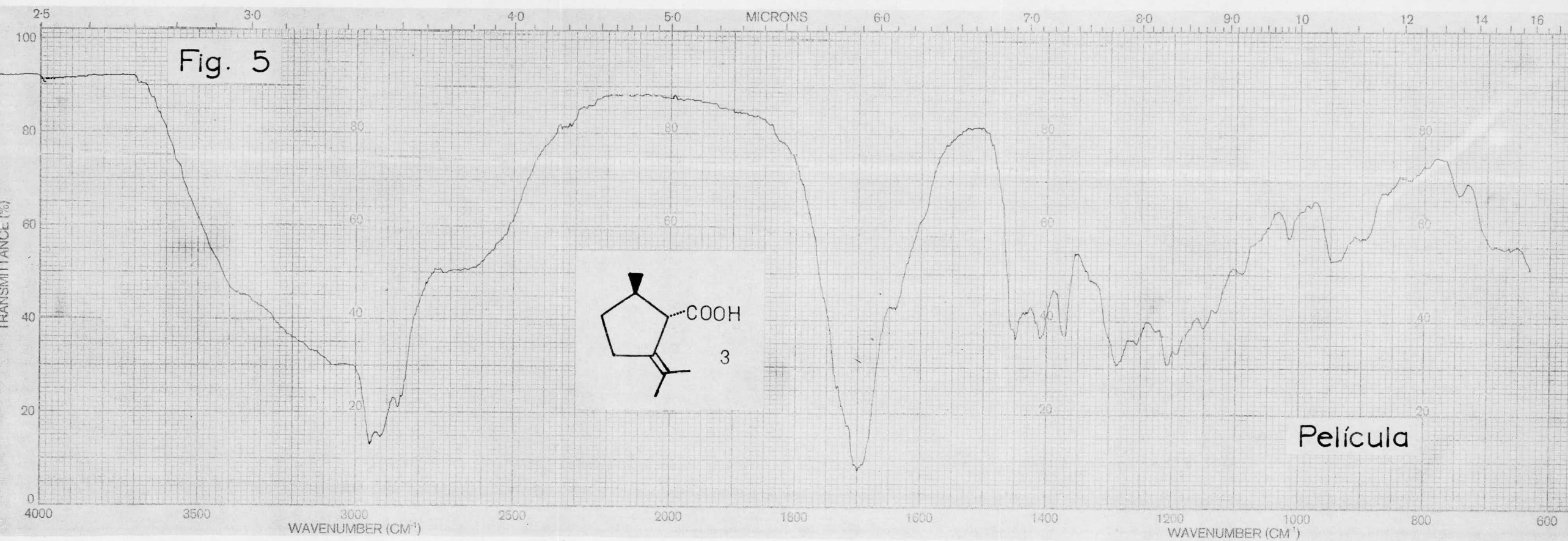
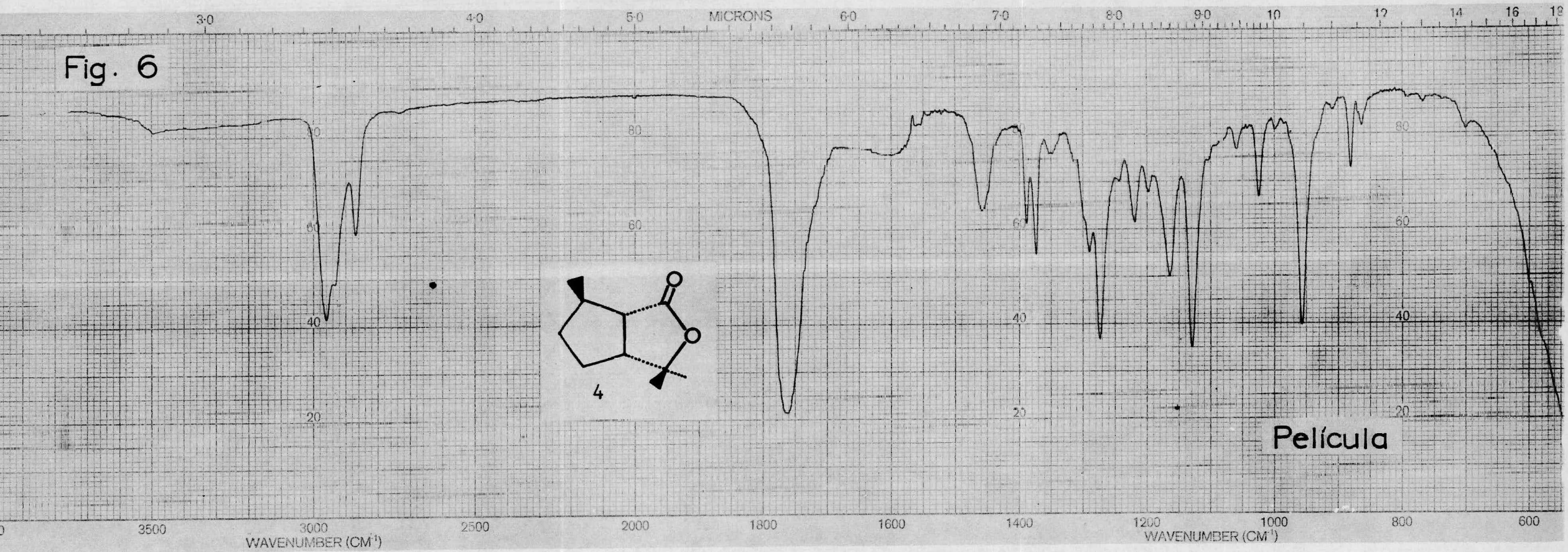


Fig. 6



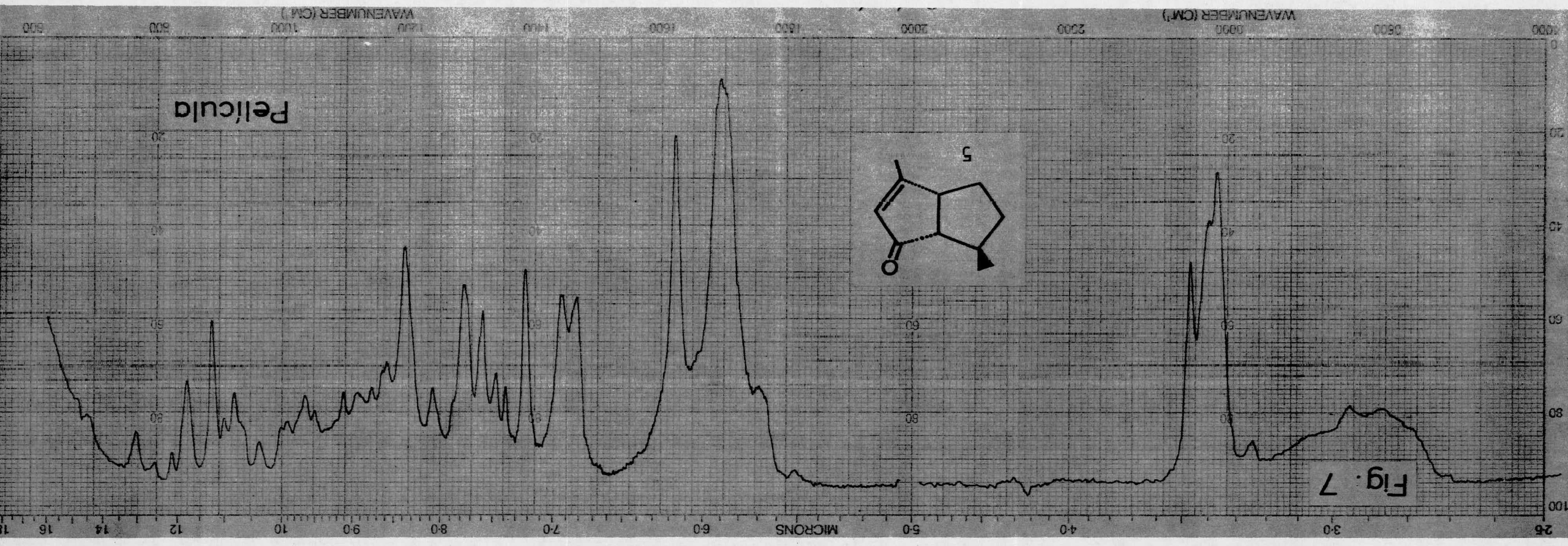
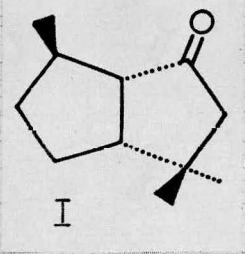
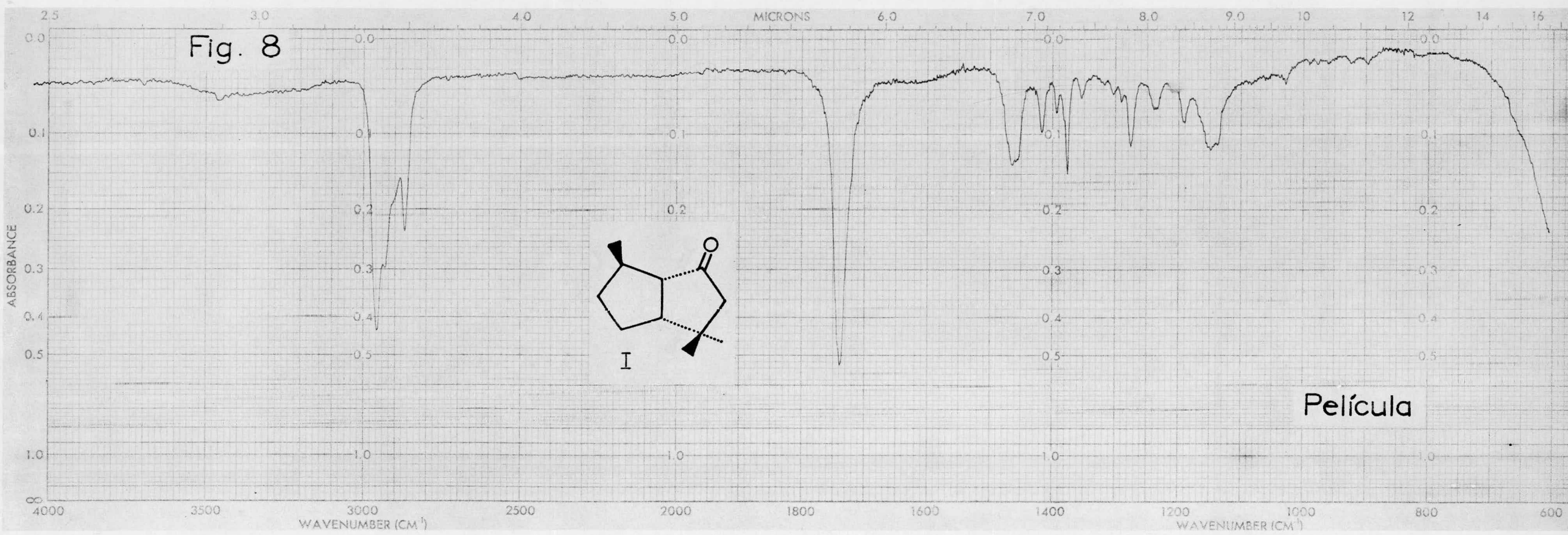


Fig. 7

Fig. 8



Película



## CONCLUSIONES

Se sintetizó un compuesto que hasta la fecha solamente se había obtenido por degradación de un producto natural.

Se obtuvieron en el producto sintetizado las configuraciones requeridas en cada uno de los centros asimétricos.

El rendimiento en algunas etapas de la síntesis fue regular, pero se puede mejorar en lo futuro buscando las condiciones de reacción óptimas.

## BIBLIOGRAFIA

1. F. Walls, J. Padilla, P. Joseph-Nathan, F. Giral, M. Escobar y J. Romo, *Tetrahedron*, **22**, 2387 (1966).
2. A.S. Kende, *Org. Reactions*, **11**, 261 (1960).
3. Favorskii, *J. Prak. Chem.*, **88**, 641 (1913).  
J.G. Aston and R.B. Greenburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2590 (1940).  
J.G. Aston et al, *ibid*, **64**, 300 (1942).
4. Richard, *Compt. Rend.*, **197**, 1432 (1933).
5. Tschoubar, *ibid*, **223**, 580 (1948).  
Tschoubar and Sackur, *ibid*, **208**, 1020 (1939).
6. W.D. McPhee and E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1132 (1944).
7. R.B. Loftfield, *ibid*, **72**, 632 (1950).  
R.B. Loftfield, *ibid*, **73**, 4707 (1951).
8. M.F. Ansell and M.H. Palmer, *Quart. Rev.*, **18**, 211 (1964).
9. J. March, "Advanced Organic Chemistry", Pag. 586.
10. S.A. Achmad, G.W.K. Cavill, *Austr. J. Chem.*, **18**, 1989 (1965).
11. PPA as a Reagent, "Advances in Organic Chemistry", Vol. I, 35 (1960).
12. P.E. Eaton, G.R. Carlson, J.T. Lee, *J. Org. Chem.*, **38**, 4071 (1973).
13. J.F. Normant, *Synthesis*, **63**, (1972).

14. H.O. House et al, *J. Org. Chem.*, **31**, 3128 (1966).
15. H. Gilman et al, *J. Org. Chem.*, **17**, 1630 (1952).
16. H.O. House and M.J. Umen, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5495 (1972).
17. H.O. House, L.E. Huber and M.J. Umen, *ibid*, **94**, 8471 (1972).
18. R.C. Shriner, R.C. Fuson, D.Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", 5th Ed., 1964.
19. O. Wallach, *Annalen*, **414**, 233 (1918).
20. H. Rupe, K. Schafer, *Helv. Chim. Acta*, **11**, 463 (1928).
21. S.A. Achmad, G.W.K. Cavill, *Austr. J. Chem.*, **16**, 858 (1963).
22. J. Wolinsky, H. Wolf, T. Gibson, *J. Org. Chem.*, **28**, 274 (1963).
23. J. Wolinsky, H. Wolf, T. Gibson, *ibid*, **30**, 41 (1965).
24. S.A. Achmad, G.W.K. Cavill, *Proc. Chem. Soc.*, **166**, (1963).
25. G.B. Kauffman, R.P. Pinnell, *Inorganic Syntheses*, Vol. VI, 3, (1960).
26. R. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 3rd Ed., 1974.