N° 384. — Sur la structure des produits formés au cours de l'action de SeO_2 sur l'acide oléique (*),

par Arlette TUBUL-PERETZ, Eugène UCCIANI et Maurice NAUDET.

(Laboratoire de Chimie des Corps Gras, Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Marseille.)

(*Manuscrit reçu le* 6.5.66.)

L'oxydation en phase solvant dans des conditions ménagées de l'acide oléique par l'anhydride sélénieux conduit à un mélange complexe dans lequel on caractérise à côté d'acide oléique non transformé des acides mono- et dihydroxylés allyliques — cétoallyliques — mono- et dihydroxy saturés. La structure de ces divers dérivés est précisée et à partir des résultats obtenus un mécanisme de formation via des complexes π allyliques et oléfiniques est proposé.

Dans le cadre d'une étude consacrée à l'obtention de dérivés hydroxylés allyliques des chaînes grasses monoinsaturées, nous avons récemment étudié (1), dans un but préparatif, l'action de l'anhydride sélénieux SeO_2 sur l'acide oléique (acide *cis* octadécene-9-oïque **1**).

Nous avons montré que vis-à-vis de ce substrat l'anhydride sélénieux est un réactif intéressant, quoique son action soit beaucoup moins spécifique que dans d'autres cas. En effet, dans des conditions opératoires très ménagées, et quel que soit le solvant au sein duquel est effectuée la réaction, le produit obtenu est un mélange relativement complexe. A côté d'acide oléique **1** n'ayant pas réagi, et dont la structure n'est pas altérée, nous avons caractérisé comme constituants principaux des acides hydroxyoctadécénoïques allyliques **2**. Ceux-ci sont toujours accompagnés en quantités plus ou moins importantes d'acides dihydroxylés allyliques **3** et d'acides vic. dihydroxyoctadécanoïques **4**. L'emploi de conditions opératoires moins ménagées entraîne à la fois l'apparition d'acides octadécadiénoïques conjugués **5** et d'acides cétooctadécénoïques **6**; la formation de ces deux types de dérivés est également favorisée par l'emploi de solvants très apolaires. En milieu anhydride-acide acétique (ou simplement acide acétique) dans lesquels les fonctions hydroxyles sont acétylées en totalité (ou presque totalité) on enregistre de plus la formation inéluctable d'acides monohydroxyoctadécanoïques **7**. Par contre, en opposition avec les résultats obtenus par certains auteurs (2), nous n'avons jamais décelé la formation d'acide saturé (ac. octadécanoïque **8**).

$$\underset{\textbf{1}}{\underset{cis}{CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH}}$$

$$\left.\begin{array}{c} CH_3(CH_2)_mCHOH - CH = CH(CH_2)_nCOOH \\ \text{ou} \\ CH_3(CH_2)_mCH = CH - CHOH(CH_2)_nCOOH \\ \textbf{2} \end{array}\right\} m + n = 13$$

$$\underset{\textbf{3}}{CH_3(CH_2)_mCHOH - CH = CH - CHOH(CH_2)_nCOOH} \quad m + n = 12$$

$$\underset{\textbf{4}}{CH_3(CH_2)_mCHOH - CHOH(CH_2)_nCOOH} \quad m + n = 14$$

$$\underset{\textbf{5}}{CH_3(CH_2)_mCH = CH - CH = CH(CH_2)_nCOOH} \quad m + n = 12$$

$$\left.\begin{array}{c} CH_3(CH_2)_mCO - CH = CH(CH_2)_nCOOH \\ \text{ou} \\ CH_3(CH_2)_mCH = CH - CO(CH_2)_nCOOH \\ \textbf{6} \end{array}\right\} m + n = 13$$

$$\underset{\textbf{7}}{CH_3(CH_2)_mCHOH(CH_2)_nCOOH} \quad m + n = 15$$

$$\underset{\textbf{8}}{CH_3(CH_2)_{16}COOH}$$

(*) Ce travail a été réalisé grâce à une subvention du Service des Recherches du Département pour l'Agriculture des États-Unis d'Amérique, que nous sommes heureux de remercier ici pour l'aide apportée.

A titre d'exemple la composition de deux produits caractéristiques obtenus dans des conditions opératoires identiques, l'un au sein du mélange acétylant (et étudié après totale saponification), l'autre au sein du tétrachlorure de carbone, est rapportée dans le tableau I.

TABLEAU I

Oxydation de l'acide oléique par SeO_2.

(4 h à 70°, solvant : 6 cm^3/g ac. oléique, 0,35 mole SeO_2/mole ac. oléique).

Nature des composants	Composition des mélanges obtenus (g %) dans	
	$AcOH/Ac_2O$ (*)	CCl_4
Acide octadécénoïque **1**	36,8	54,2
Acide hydroxyoctadécénoïque **2**	38,3	22,8
Acide dihydroxyoctadécénoïque **3**	5,0	2,3
Acide dihydroxyoctadécanoïque **4**	9,4	7,9
Acide octadécadiénoïque **5**	3,6	4,7
Acide cétooctadécénoïque **6**	≃ 0	8,1
Acide hydroxyoctadécanoïque **7**	6,9	0
Constante de vitesse globale de la réaction ($\times 10^{-3}$ l $mole^{-1}$ s^{-1})	2,59	0,62

(*) Après saponification totale.

Des essais d'oxydation en fonction du temps ont montré que la formation des diverses chaînes hydroxylées (**2**, **3**, **4** et en présence d'acide acétique **7**) est concomitante, tandis que la formation de cétones et celle de diènes conjugués n'intervient que lorsqu'une quantité suffisante d'hydroxyles est déjà apparue dans le milieu (1).

Aussi bien dans le mélange anhydride/acide acétique que dans le tétrachlorure de carbone, la réaction globale d'utilisation du SeO_2 a pu être suivie par l'augmentation de la teneur en hydroxyles éventuellement corrigée pour la teneur en carbonyles et en diènes conjugués. Dans ces deux solvants, et vraisemblablement dans tous les autres, la réaction globale est du deuxième ordre, la vitesse de réaction variant d'un solvant à l'autre.

Il convient enfin de préciser que dans tous nos essais, l'anhydride sélénieux quelle qu'en soit la proportion utilisée qu'il soit introduit en une seule fois au début de la réaction ou progressivement par petites fractions successives, se dissout intégralement. Les solutions finales dont la teinte varie du jaune orangé au rouge brun ne laissent jamais précipiter de sélénium même au cours de l'évaporation du solvant. Un précipité partiel de sélénium, sous forme monoclinique α (rouge) apparaît à la suite d'une saponification lors de l'acidification. La totalité du sélénium, ou ce qu'il en reste après saponification, est par contre très facilement éliminée par agitation en présence de mercure selon Jacques et Ourisson (3).

Les divers composés formés pouvant exister sous plusieurs formes isomères, nous avons jugé utile de déterminer avec plus de précision leur structure et leur configuration, celles-ci pouvant éventuellement nous conduire à une interprétation du mécanisme, encore mal connu, d'action de SeO_2 sur les chaînes grasses monoinsaturées. Les résultats de ces études de structure et les hypothèses qu'elles nous ont suggérées font l'objet du présent mémoire.

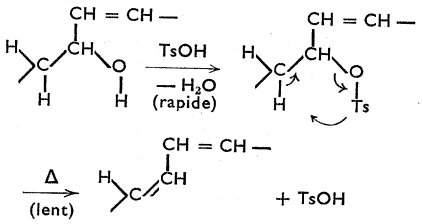
Études de structure.

Isolement des différents constituants. — Nous avons pris comme matériaux d'étude des produits d'oxydation de l'acide oléique par SeO_2 au sein du mélange anhydride/acide acétique (produit saponifié) et au sein de CCl_4. Les déterminations de structure ne purent évidemment être faites ni sur les produits bruts, ni même sur les fractions obtenues par chromatographie selon Naudet et coll. (4), et utilisées pour l'étude analytique. Afin d'isoler dans un état de pureté aussi élevée que possible les dérivés à étudier, nous avons eu recours à des cristallisations à basse température au sein de divers solvants. Nous avons ainsi isolé dans les conditions sommairement décrites dans la partie expérimentale, d'une part une fraction (F_3 ou F'_3) dont les caractéristiques analytiques sont celles de l'acide alcool éthylénique **2**, d'autre part des fractions (P_4 ou P'_3) renfermant uniquement les acides alcools saturés (**4** et éventuellement **7**). Les acides cétoniques **6** furent quant à eux sélectivement extraits de produits bruts d'oxydation par le réactif T de Girard.

Acides alcools éthyléniques **2**. — Les fractions F_3 et F'_3 sont déshydratées au sein du benzène en présence d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluène sulfonique (TsOH) dans les conditions utilisées pour leur transformation en diènes conjugués en vue de leur détermination quantitative (5, 1).

Cette déshydratation se fait grâce à l'estérification rapide des hydroxyles allyliques par TsOH suivie d'une pyrolyse plus lente du tosylate formé. La formation intermédiaire de ce dernier est prouvée par l'existence dans le spectre infrarouge de produits de déshydratation partielle des bandes caractéristiques à 1 083, 1 180 et 1 370 cm^{-1} (6).

La nouvelle double liaison, créée par pyrolyse, apparaît vraisemblablement entre le carbone portant la fonction alcool et le méthylène voisin.



La détermination (par oxydation disruptive et chromatographie en phase gazeuse des produits de coupure) de la position dans la chaîne carbonée du système diénique conjugué formé, permet par suite de localiser la liaison éthylénique et la fonction hydroxyle de la chaîne hydroxy-insaturée.

Dans le cas de la fraction F_3 (acides hydroxy-insaturés obtenus en milieu acétylant) les produits d'oxydation disruptive sont les trois monoacides et les trois diacides en C_7, C_8 et C_9, les proportions molaires respectives dans chaque groupe étant 1, 2, 1. L'acide **2** est donc dans ce cas un mélange équimoléculaire des 4 isomères de position possibles :

$CH_3(CH_2)_7CH = CH - CHOH(CH_2)_6COOH$ **2a**

$CH_3(CH_2)_7CHOH - CH = CH(CH_2)_6COOH$ **2b**

$CH_3(CH_2)_6CHOH - CH = CH(CH_2)_7COOH$ **2c**

$CH_3(CH_2)_6CH = CH - CHOH(CH_2)_7COOH$ **2d**

Par contre les produits d'oxydation disruptive provenant de la fraction F'_3 (acides hydroxy-insaturés obtenus en milieu CCl_4) sont uniquement le monoacide et le diacide en C_8 à l'exclusion de tout autre terme. Il faut alors conclure dans ce cas à la seule présence des deux isomères **2** *b* et **2** *d*.

Indiquons ici qu'une fraction F'_3 (mélange de deux isomères seulement) après traitement dans le mélange anhydride/acide acétique dans des conditions de tempéra-

ture et de durée identiques à celles de l'oxydation par SeO_2 puis saponification, est transformée en mélange équimoléculaire des 4 isomères **2** *a* à **2** *d*.

La structure *trans* précédemment adoptée pour ces acides (1) est confirmée par examen infrarouge direct et après déshydratation. Le spectre du produit hydroxylé présente une bande intense à 967 cm^{-1} tandis que le diène obtenu par déshydratation absorbe à 982 cm^{-1} et n'absorbe pas à 947 cm^{-1} (7).

Acides diols éthyléniques **3**. — Ces acides présents en très faibles quantités dans les mélanges bruts n'ont pu être isolés. On peut néanmoins penser, en raison de résultats précédemment obtenus, qu'il s'agit, dans le cas de produits obtenus au sein de l'acide acétique, d'un mélange en proportions 1,2,1 des trois isomères,

$$CH_3(CH_2)_6CHOH - CH = CH - CHOH(CH_2)_6COOH$$
3a

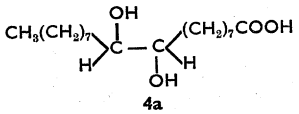
$$CH_3(CH_2)_7CHOH - CH = CH - CHOH(CH_2)_5COOH$$
3b

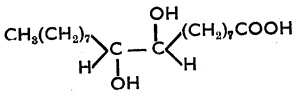
$$CH_3(CH_2)_5CHOH - CH = CH - CHOH(CH_2)_7COOH$$
3c

tandis que dans les produits obtenus dans le tétrachlorure de carbone seuls les isomères **3** *b* et **3** *c* sont présents en quantités égales.

Acides vic. diols **4**. — Les fractions P_4 et P'_3 sont traitées par le mélange permangano-periodique et les produits d'oxydation disruptive étudiés par chromatographie en phase gazeuse après méthylation. Dans l'un et l'autre cas sont seuls caractérisés comme produits de coupure le monoacide en C_9 et le diacide de même condensation en carbone. L'acide **4** formé est donc, quel que soit le solvant, l'acide dihydroxy-9,10 octadécanoïque.

Isolé par chromatographie à partir d'un produit d'oxydation dans le tétrachlorure de carbone, cet acide présente un point de fusion de 94° (litt. acide dihydroxystéarique : forme thréo : 132° forme érythro : 95°). Il s'agit donc du mélange de diastéréoisomères racémiques :


4a


4b

Acides alcools **7**. — La fraction P_4 est d'abord soumise à une oxydation permangano-periodique afin de dégrader les vic. diols, puis les acides monohydroxylés qui n'ont pas réagi sont précipités sous forme de phénylurethanes. Ceux-ci après recristallisation ont un point de fusion de 199°. Il faut en déduire que les acides **7** sont un mélange en proportions égales des acides hydroxy-9 et hydroxy-10 octadécanoïques

$$CH_3(CH_2)_5CHOH(CH_2)_7COOH$$
7a

$$CH_3(CH_2)_7CHOH(CH_2)_8COOH$$
7b

Acides cétoniques **6**. — Un produit brut d'oxydation dans CCl_4 est traité par le réactif T de Girard, puis les hydrazones complexes que l'on isole sont décomposées. Le produit récupéré renferme en moyenne une fonction carbonyle et une liaison éthylénique par chaîne. Son spectre UV présente une bande unique à 228 mμ (E_1^1 : 475) attribuable au système $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{|}{C}=\underset{|}{C}-$, dont l'existence est confirmée par la présence dans le spectre IR des bandes classiques des cétones α éthyléniques *trans* à 975 cm^{-1} [γ(CH)], 1 680 cm^{-1} [ν(C = O)] et 1 625 cm^{-1} [ν(C = C)]. Un produit d'oxydation au sein du mélange acétylant obtenu dans des conditions brutales conduit à une fraction cétonique identique.

La structure énone conjuguée *trans* est confirmée par comparaison entre les deux acides cétoniques précédemment obtenus et un acide cétonique pur préparé par oxydation chromique des acides alcools éthyléniques **2** *b* et **2** *c* isolés de la fraction F'_3. L'étude des conformations *s-cis* et *s-trans* n'a pas été abordée.

Il s'agit donc principalement sinon en totalité de cétones α éthyléniques, vraisemblablement présentes sous la forme d'un mélange d'isomères correspondant aux acides alcools éthyléniques **2** précédemment caractérisés. La présence possible à l'état de traces de cétones saturées ou d'acyloïnes saturées ou insaturées n'a pas pu être vérifiée.

Acides diéniques **5**. — Ces acides présents à l'état de traces ont été antérieurement étudiés lors de la séparation analytique en fractions hydroxylée et non hydroxylée (1). Il s'agit exclusivement de diènes conjugués *trans-trans*.

Mécanisme d'oxydation.

En dépit de l'emploi assez fréquent de SeO_2 comme agent d'hydroxylation, le mécanisme d'action de ce réactif est assez mal connu.

On peut dès l'abord affirmer que ce mécanisme n'est certainement pas radicalaire, car la vitesse d'hydroxylation, ainsi que l'ont indiqué différents chercheurs (8) et ainsi que nous avons pu le vérifier nous-mêmes, n'est affectée ni par les accélérateurs ni par les inhibiteurs classiques de ce type de réaction.

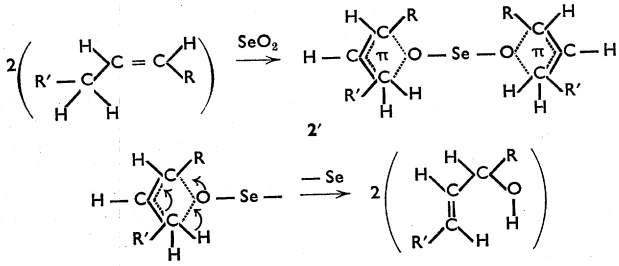
Divers auteurs, en particulier Zacharewicz (9) et Guillemonat (10) ont fait mention de la formation intermédiaire de combinaisons covalentes du sélénium et ont même isolé ces dérivés. Plus récemment Schaefer et Horvath (8) ont suggéré, en milieu acide, un mécanisme faisant intervenir un dérivé sélénié oxygéné cationique. D'autres auteurs (11, 12) enfin ont montré que l'oxydation en carbonyle des hydroxyles primaires passait par le stade sélénite d'alcoyle.

Ces différents mécanismes, plausibles dans les cas particuliers auxquels ils se rapportent, nous paraissent peu compatibles avec les résultats que nous avons obtenus.

En effet les diséléniures isolés par Guillemonat conduisent à des produits différents selon qu'ils sont traités par l'acide acétique (auquel cas ils donnent à la fois des alcools et des carbures) ou qu'ils sont pyrolysés (ce qui ne conduit qu'à des carbures). Quant à la formation de dérivés sélénié oxygénés cationiques, elles nécessite l'apport de protons par le solvant et n'est pas compatible avec des réactions en milieu aprotique.

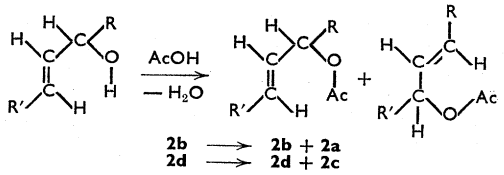
La formation intermédiaire, par contre, de complexes π allyliques et oléfiniques, parfaitement possible étant donné le faible encombrement de la liaison éthylénique des chaînes grasses, rend assez bien compte des résultats que nous avons obtenus tant sur le plan analytique que structural.

Nous pensons que les acides alcools éthyléniques **2** résultent de la formation d'un complexe π allylique **2'** puis d'un

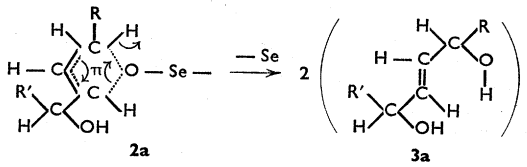


réarrangement de ce complexe provoquant une transposition totale. On aboutit ainsi dans tous les cas aux deux isomères **2** *b* et **2** *d*.

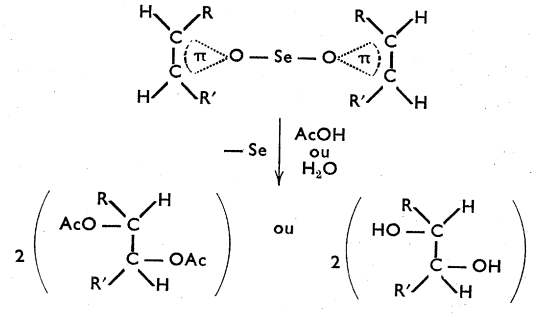
En milieu acétique, l'estérification des hydroxyles allyliques est rapide et accompagnée d'une transposition partielle, ce qui provoque l'apparition des 4 isomères **2** *a* à **2** *d*:



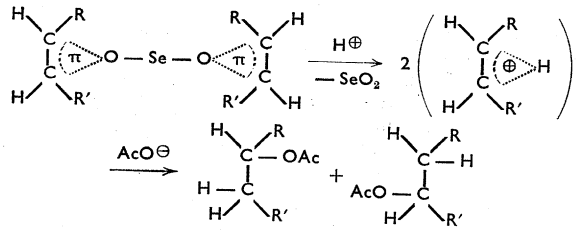
Il est peu vraisemblable que les acides diols éthyléniques résultent d'une attaque simultanée des deux méthylènes allyliques d'une même chaîne. Il paraît plus logique de penser qu'ils proviennent d'une hydroxylation ultérieure des acides alcools éthyléniques **2** (ou de leurs acétates). Ici encore un complexe π allylique, se décomposant cette fois sans transposition, peut rendre parfaitement compte des phénomènes observés :



Dans tous les cas des complexes π oléfiniques peuvent être à l'origine des acides alcools saturés; les diols **4** (ou leurs diacétates) résultant d'une attaque nucléophile du complexe **4'** par l'eau (ou par l'acide acétique),

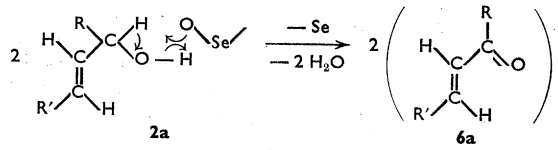


tandis que les acétates d'acides alcools saturés **7** formés uniquement en milieu acétique proviennent d'une attaque électrophile de ce même complexe.



Ce dernier mécanisme implique une régénération partielle de SeO_2. Il nous semble d'autant plus probable qu'en milieu acétique nous avons systématiquement trouvé que le bilan d'utilisation du SeO_2 est supérieur à 100 %. Nous avions dans nos premiers essais attribué cet excédent de fonctions à des erreurs inévitables d'analyse et ne lui avions pas attaché grande attention. Mais la répétition systématique de ce phénomène en milieu acétique et son absence en milieu aprotique nous incite à l'attribuer à la régénération de SeO_2 que nous venons de postuler.

La formation des cétones qui résulte d'une attaque des hydroxyles allyliques postérieurement à leur formation et qui est favorisée par les solvants apolaires, n'implique certainement pas l'intervention d'un nucléophile quelconque au niveau du complexe π allylique **2'**. Elle s'explique aisément au contraire par un simple transfert concerté :



Enfin il est certain que les diènes conjugués résultent d'une pyrolyse spontanée des hydroxyles allyliques ou de leurs acétates.

On voit donc ainsi qu'il est possible par la formation intermédiaire de complexes π allyliques et oléfiniques d'expliquer la structure et la configuration de tous les composés que nous avons identifiés à la suite de l'action de SeO_2 sur la chaîne oléique, modèle de chaîne oléfinique secondaire peu encombrée.

Partie expérimentale.

1° *Fractionnement préliminaire des produits bruts.*

a) Caractéristiques (millifonctions/g) du produit brut préparé en milieu anhydride/acide acétique puis saponifié et des fractions obtenues selon le schéma I :

	Produit brut	Fraction P_4	Fraction F_3
Doubles liaisons	2,15	—	3,18
OH totaux.....	2,48	3,68	3,25
OH des α diols	0,58	2,27	—

b) Caractéristiques (millifonctions/g) du produit brut préparé en milieu CCl_4 et des fractions obtenues selon le schéma II :

	Produit brut	Fraction P'_3	Fraction F_3'
Doubles liaisons	2,40	—	3,29
OH totaux.....	1,57	3,39	3,48
OH des α diols	0,68	3,22	—
Carbonyles.....	0,28	—	—

2° *Étude des fractions* F_3 *et* F'_3.

Ces fractions ont été déshydratées par TsOH selon (1), puis le produit de déshydratation a été soumis à une oxydation permangano-periodique suivie d'une analyse quantitative par CPV après méthylation (13, 14).

3° *Étude des fractions* P_4 *et* P'_3.

4,5 g de chaque fraction sont traités dans les mêmes conditions que ci-dessus par le mélange permanganate/periodate puis le produit brut d'oxydation est récupéré.

Une partie est méthylée puis analysée par CPV ce qui permet de caractériser les produits de coupure des α diols.

Dans le cas de la fraction P_4 une autre partie (1,5 g) est dissoute dans l'essence F. On ajoute à la solution 0,75 g d'isocyanate de phényle et agite en chauffant à 70-80° pendant 4 h. Après refroidissement le précipité formé est séparé, puis recristallisé du mélange éther de pétrole/acétone 9/1 vol/vol. F=199°. Un échantillon authentique d'acide hydroxy 9 (10) stéarique préparé selon (15) donne un phénylurethane de F = 201°.

SCHÉMA I

Fractionnement par cristallisation du produit résultant de l'oxydation de l'acide oléique par SeO_2 *en milieu acétique.*

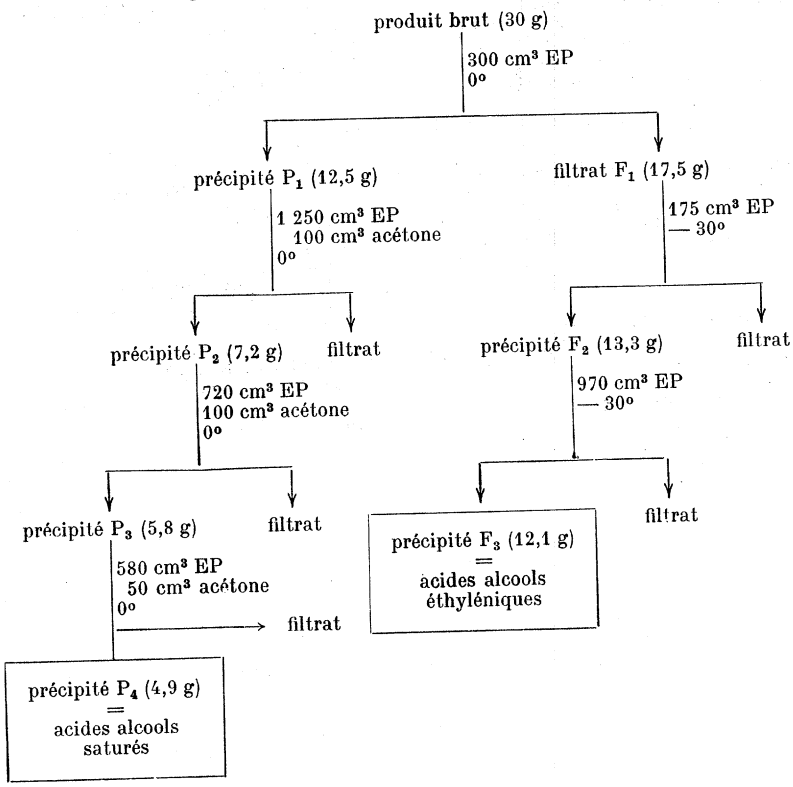
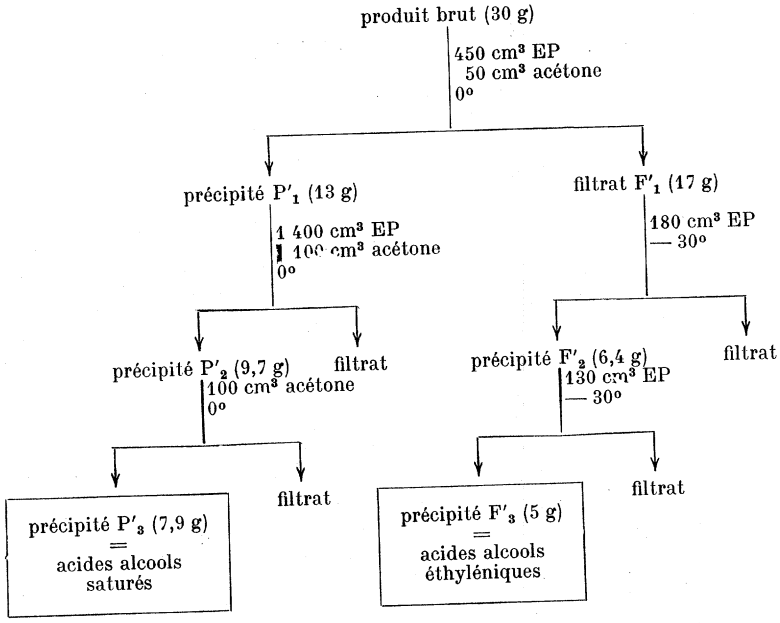


SCHÉMA II

Fractionnement par cristallisation du produit résultant de l'oxydation de l'acide oléique par SeO_2 *dans* CCl_4.



4° *Caractérisation des diols* **4.**

Le produit brut d'oxydation dans CCl_4 d'abord traité par le réactif T de GIRARD (V. *infra*), puis déshydraté est chromatographié selon (4). La fraction hydroxylée qui représente 9,5 % de la prise d'essai est recristallisée du chloroforme, F = 94°.

5° *Caractérisation des cétones* **6.**

30 g de produits bruts d'oxydation (0,35 mole de SeO_2/mole d'acide oléique dans CCl_4 ou 0,50 mole/mole dans le mélange acétylant) sont méthylés par $MeOH/BF_3$ puis dissous dans 100 cm³ d'un mélange EtOH/AcOH 9/1 vol/vol. La solution est additionnée

de 3 g de réactif T de GIRARD (16) puis portée 1 h au reflux. Après refroidissement elle est diluée par 300 cm³ d'eau et 300 g de glace pilée. 90 % environ de l'acide acétique est neutralisé par NaOH en pastilles puis la phase grasse non combinée au réactif de GIRARD éliminée par extraction à l'éther-oxyde. La phase aqueuse contenant les hydrazones complexes est franchement acidifiée par HCl concentré. Après 1 h de repos les esters cétoniques libérés sont réunis dans de l'éther et récupérés dans les conditions habituelles.

Poids obtenu : 2,8 g (calculé à partir de la teneur en fonctions carbonyles : 2,6).

$>$CO (millifonctions/g) : 3,10 (calculé pour $C_{19}H_{34}O_3$: 3,23) doubles liaisons (milli Δ/g) : 3,19 (calculé pour $C_{19}H_{34}O_3$: 3,23).

Les spectres IR et UV sont identiques à ceux d'un échantillon authentique préparé par oxydation chromique d'un acide hydroxylé allylique pur.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) A. TUBUL-PERETZ, M. NAUDET et E. UCCIANI, *Rev. Franç. Corps Gras*, 1966, **13**, 155.

(2) Y. WATANABÉ, Y. ITO et T. MATSUURA, *J. Sci. Hiroshima Univ.* Ser A., 1957, **20**, 203.

(3) J. JACQUES, G. OURISSON et C. SANDRIS, *Bull. Soc. chim.*, 1955, p. 1293.

(4) M. NAUDET, A. CHECK el KAR, S. BIASINI et J. PASERO, *Rev. Franç. Corps Gras*, 1965, **12**, 455.

(5) E. F. JENNER et C. A. GROB, *Helv. chim. Acta*, 1953, **36**, 1936.

(6) L. J. BELLAMY, *The Infrared spectra of complex molecules*, 2e ed., Methuen and Co, London, 1964, p. 364.

(7) R. T. O'CONNOR, *J. Am. Oil Chemists' Soc*, 1955, **32**, 624.

(8) J. P. SCHAEFER et B. HORVATH, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2023.

(9) W. ZACHAREWICZ, *Roczniki Chem.*, 1936, **16**, 290.

(10) A. GUILLEMONAT, *Thèse*, Paris, 1938.

(11) N. RABJOHN, *Organic reactions*, vol. V, J. Wiley and Sons, New York, 1949, chap. 8.

(12) N. N. MELNIKOV et M. S. ROKISTKAYA, *J. gen. Chem.* (U.R.S.S.), 1946, **16**, 1025.

(13) E. UCCIANI, J. PASERO et M. NAUDET, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1209.

(14) E. UCCIANI et M. NAUDET, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 28.

(15) H. B. KNIGHT, R. E. KOOSET et D. SWERN, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 1954, **31**, 5.

(16) A. GIRARD et G. SANDULESCO, *Helv. chim. Acta*, 1936, **19**, 1095.