

## 150. Nouvelle méthode de préparation d'éthers vinyliques à partir d'acétals

par Francis Barbot et Philippe Miginiac

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers, France

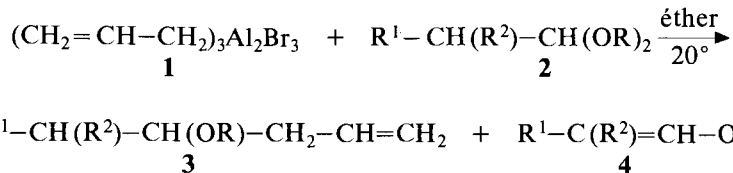
(27. III. 79)

### A new way to vinylic ethers from acetals

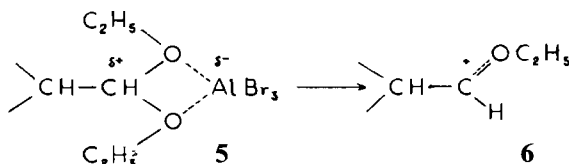
#### Summary

Acetals react at low temperatures in presence of a *Lewis* acid (aluminium chloride or magnesium bromide) with tertiary amine to give in good yields the vinylic ethers corresponding to the elimination of one molecule of alcohol.

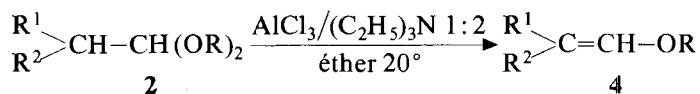
Nous avons précédemment observé, lors de l'action d'un organoaluminique  $\alpha$ -éthylénique (1) sur un acétal (2), la formation d'un mélange d'un éther de substitution (3) et d'un éther vinylique (4) [1].



Ce résultat peut s'interpréter en tenant compte de la présence d'entités fortement électrophiles au sein de l'aluminique, notamment de bromure d'aluminium. Le complexe 5, formé dans un premier temps à partir de l'acétal, conduit à un ion carboxonium 6. Puis une attaque nucléophile de l'aluminique donne l'éther 3, ou bien la perte d'un proton donne l'éther vinylique 4. Un acétal peut donc conduire, à température ambiante, à un éther vinylique. Nous avons cherché les conditions opératoires favorisant cette seule réaction.



A cet effet, nous avons mis un acétal en présence d'un acide de *Lewis* afin de faciliter la formation d'un ion carboxonium, et d'une base aussi peu nucléophile que possible afin de faciliter l'expulsion d'un proton. Les meilleurs résultats ont été



obtenus en introduisant un acétal dans un mélange de chlorure d'aluminium et de triéthylamine 1:2, au sein de l'éther, à température ambiante.

Les résultats (*Tabl. 1*) appellent un certain nombre de remarques.

Le diéthylacétal de l'éthoxyacétaldéhyde ne réagit pas (rdt. en **4c** 0%): cette inertie peut s'expliquer par la difficulté de former un ion carboxonium substitué en  $\alpha$  par un groupement attracteur d'électrons.

Avec les acétals disubstitués en  $\alpha$  par des groupements alkyles, les éthers vinyliques correspondants (**4e-4q**) sont obtenus avec de bons rendements. Le faible rendement signalé dans le cas de l'acétal dibutylique de l'aldéhyde isobutyrique est dû à l'impossibilité de séparer par distillation l'éther vinylique correspondant **4d** du butanol-1-formé par élimination (voir partie expérimentale).

La réaction se fait également bien à partir de l'acétal diéthylique de la cyclohexanone: l'éthoxy-1-cyclohexène est obtenu avec un rendement de 80%. Par contre, avec les acétals monosubstitués en  $\alpha$  (type  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ), les éthers vinyliques correspondants (**4a** et **4b**) ne sont obtenus qu'avec un faible rendement: l'acétal initial est entièrement consommé mais on obtient une majorité de produits lourds qui proviennent vraisemblablement de l'addition d'une partie de l'acétal sur l'éther vinylique initialement formé.

Nous avons alors remplacé le chlorure d'aluminium par du bromure de magnésium, en opérant non plus à température ambiante mais à 80° au sein du benzène. En effet un organomagnésien agit sur un acétal au reflux du benzène pour conduire

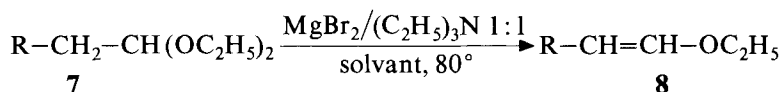
Tableau 1. *Ethers vinyliques*  $\text{R}^1-(\text{R}^2)\text{C}=\text{CH}-\text{OR}$  préparés à partir d'acétals

Composé	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	Rdt. %	Eb./ Torr	E/Z	n <sub>D</sub> <sup>20a)</sup>	Lit.
<b>4a</b>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	45/47	20/80	1,4139	[11]
<b>4b</b>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20	57/13	15/85	1,4260	[11]
<b>4c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0				[12]
<b>4d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	30	50/25		1,4204	[13]
<b>4e</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	74/70	35/65 <sup>b)</sup>	1,4222	[14]
<b>4f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	65/60		1,4230	[15]
<b>4g</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	73/18	40/60 <sup>b)</sup>	1,4305	[16]
<b>4h</b>	CH <sub>2</sub> =CH	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	58/45	55/45	1,4689	[17][18]
<b>4i</b>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	60	52/13	40/60 <sup>b)</sup>	1,4390	
<b>4l</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	65	51/14		1,4402	
<b>4m</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	70	78/11	40/60 <sup>b)</sup>	1,4445	
<b>4n</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	60	80/20		1,4477	
<b>4o</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	60	73/20		1,4431	
<b>4p</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	50	67/20		1,4360	
<b>4q</b>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	67/15		1,4613	[19]

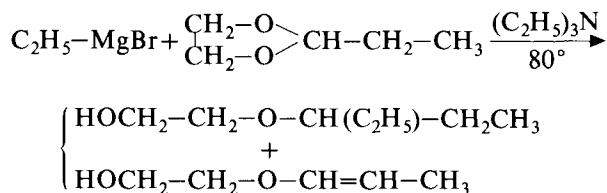
a) Relatif au mélange des stéréoisomères.

b) Rapport des aires des deux pics, dans leur ordre d'éluion, qui apparaissent par CG. sur phase SE 30.

à un éther [2-5], ce qui semble indiquer qu'à cette température et en présence d'entités électrophiles telles R-MgX ou MgX<sub>2</sub>, l'acétal donne naissance à un ion carboxonium ensuite attaqué par le magnésien. En utilisant un mélange de bromure de magnésium et de triéthylamine 1:1, à 80°, il est effectivement possible de préparer des éthers vinyliques dérivant d'acétals monosubstitués en *a*. Lorsque l'éther vinylique formé a un point d'ébullition voisin de celui du benzène, il faut remplacer ce solvant par un hydrocarbure à point d'ébullition plus élevé, tel la tétraline (Tabl. 2).



En accord avec cette réaction réalisée en présence de bromure de magnésium, *Blomberg* [6] a récemment signalé que l'action sur un dioxolanne-1,3, du bromure d'éthylmagnésium préparé au sein du benzène, conduit, en opérant à chaud et en présence de triéthylamine, non seulement à l'éther de substitution normalement attendu mais également à un hydroxy-2-éther vinylique.



Les éliminations que nous avons réalisées à partir d'acétals ne sont pas stéréospécifiques et conduisent systématiquement aux mélanges d'éthers vinyliques stéréoisomères.

Contrairement aux méthodes de préparation d'un éther vinylique à partir d'un acétal [7-9], les méthodes que nous avons mises au point demandent des températures peu élevées. Nous avons pu ainsi obtenir dans de bonnes conditions des éthers allyl-vinyliques (Tabl. 1, composés **4i-4p**), thermiquement instables, conduisant par transposition à des dérivés carbonyles  $\gamma$ -éthyléniques [10]. Par simple chauffage à 150° de **9** et **10** nous avons obtenu les aldéhydes **11** et **12** (rdt. 80%).

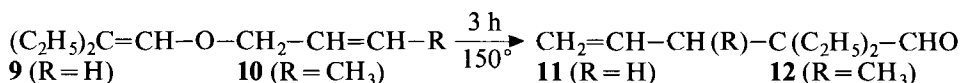


Tableau 2. Ethers vinyliques R-CH=CH-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**8**) préparés à partir d'acétals

Composé	R	Solvant	Rdt. %	Eb./Torr	E/Z	n <sub>D</sub> <sup>20a</sup> )	Lit.
<b>8a</b>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Benzène	65	61/16	20/80	1,4260	[11]
<b>8b</b>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Tétraline	50	46/46	30/70	1,4154	[11]
<b>8c</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Tétraline	60	37/48	30/70	1,4070	[20]

a) Relatif au mélange des stéréoisomères.

Tableau 3. Préparation d'acétals  $R^1-CH(R^2)-CH(OR)_2$ 

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	Rdt. %	Eb./Torr	Méthode
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65	66/20	D
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	93/15	C
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	56/18	D
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75	94/13	B
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	67/15	C
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	67/17	C
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	98/19	C
CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	46/12	D
CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	60	90/12	B
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	55	91/12	B
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	40	110/11	A
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	50	97/0,5	A
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	60	85/0,5	A
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	20	50/0,05	A
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65	97/17	D

**Conclusion.** - En traitant un acétal par un acide de *Lewis* (chlorure d'aluminium ou bromure de magnésium) et une amine tertiaire, il est possible de préparer, à température ambiante ou peu élevée, l'éther vinylique correspondant à l'élimination d'une molécule d'alcool.

#### Partie expérimentale

**Généralités.** Les chromatographies en phase gazeuse (CG.) ont été effectuées avec un appareil 90 P 3 *Aerograph* (détecteur à conductibilité thermique). Les spectres RMN. ont été enregistrés en solution dans CCl<sub>4</sub> à 60 MHz sur un appareil *Perkin-Elmer* R-24 A. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au TMS. Les spectres IR. ont été enregistrés avec les produits à l'état pur entre lames de NaCl avec un appareil IR. 8 *Beckman*.

**Préparation des acétals.** - *Méthodes générales:* action d'un aldéhyde sur un alcool en présence de CaCl<sub>2</sub> (méthode A) [21] [22]; action d'un aldéhyde sur un alcool en présence d'acide *p*-toluène-sulfonique, avec élimination de l'eau formée par azeotropie (méthode B) [23]; action d'un aldéhyde sur l'orthoformiate d'éthyle en présence d'éthanol et de NH<sub>4</sub>Cl (méthode C) [24] [25]; action d'un magnésien sur l'orthoformiate d'éthyle au reflux de l'éther (méthode D) [26-28] (voir *Tabl. 3*).

Le diéthylacétal de l'éthoxyacétaldéhyde et le diéthylacétal de la cyclohexanone ont été préparés selon les méthodes décrites dans [12] resp. [29].

**Réactions en présence de chlorure d'aluminium.** - *Mode opératoire.* On dissout progressivement AlCl<sub>3</sub> (13,3 g, 0,1 mol) dans de l'éther anhydre (100 ml) puis on additionne une solution de triéthylamine (20,2 g, 0,2 mol) dans de l'éther (20 ml). Après 2 h d'agitation, on observe un précipité floconneux; on introduit alors goutte à goutte l'acétal (0,05 mol) dilué de son volume d'éther. La réaction est très légèrement exothermique. On agite à température ambiante durant 24 h puis jette sur NaOH 5N (200 ml). Après extraction à l'éther et séchage (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), l'éther vinylique correspondant est distillé. - IR.: 1670 cm<sup>-1</sup> (C=C). - RMN.: 5,7 (*m*, 1 H, =CHO). Les caractéristiques spectrales des éthers allyl-vinyls **4i-4p** sont rassemblées dans le *Tableau 4*.

Tableau 4. Caractéristiques spectrales des éthers allyl-vinylés 4i-4p

Composé	IR. (film liq., $\bar{\nu}$ max. (cm <sup>-1</sup> ))	<sup>1</sup> H-RMN. (CCl <sub>4</sub> /TMS), $\delta$ (ppm)
4i	3090, 990 et 920 (H-C=) 1680 et 1645 (C=C) 1160 (C-O)	0,6-1,0/m/3 H (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) 1,0-2,2/m/7 H (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> -C=, CH <sub>2</sub> -C=) 4,0-4,2/m/2 H (CH <sub>2</sub> -O-) 4,9-6,2/m/4 H (H-C=)
4l	3090, 990 et 920 (H-C=) 1675 et 1645 (C=C) 1160 (C-O)	0,8-1,2/l/6 H (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) 1,7-2,4/m/4 H (CH <sub>2</sub> -C=) 4,0-4,3/m/2 H (CH <sub>2</sub> -O-) 5,0-6,3/m/4 H (H-C=)
4m	3100, 990 et 925 (H-C=) 1680 et 1650 (C=C) 1165 (C-O)	0,7-1,6/m/10 H (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) 1,6-2,3/m/4 H (CH <sub>2</sub> -C=) 4,0-4,2/m/2 H (CH <sub>2</sub> -O-) 4,9-6,2/m/4 H (H-C=)
4n	3020 et 960 <sup>a)</sup> (H-C=) 1670 (C=C) 1150 (C-O)	0,7-1,1/l/6 H (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -) 1,5-2,3/m/7 H (CH <sub>2</sub> -C=, CH <sub>3</sub> -C=) 3,9-4,1/m/2 H (CH <sub>2</sub> -O-) 5,4-5,9/m/3 H (H-C=)
4o	3090 et 895 (CH <sub>2</sub> =) 1680 (C=C) 1160 (C-O)	0,8-1,2/l/6 H (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) 1,7/sl/3 H (CH <sub>3</sub> -C=) 1,7-2,4/m/4 H (CH <sub>2</sub> -C=) 4,1/s app./2 H (CH <sub>2</sub> -O-) 4,8-5,1/m/2 H (CH <sub>2</sub> =) 5,8/s app./1 H (H-C=)
4p	3090, 990 et 920 (H-C=) 1680 et 1640 (C=C) 1160 (C-O)	0,7-1,1/l/6 H (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) 1,4-1,5/d/3 H (CH <sub>3</sub> -CH) 1,6-2,3/m/4 H (CH <sub>2</sub> -C=) 3,8-4,3/m/1 H (O-CH-) 4,9-6,1/m/4 H (H-C=)

<sup>a)</sup> La bande à 960 cm<sup>-1</sup> montre que la double liaison -CH=CH- est essentiellement *trans*, ce qui est en accord avec le fait que l'acétal de départ a été préparé à partir d'alcool crotylique *trans* provenant de la réduction du crotonal par l'hydrure LiAlH<sub>4</sub>.

*Butoxy-1-méthyl-2-propène-1 (4d)*. Par distillation du produit de réaction on obtient un mélange de **4d** et de butanol; Eb. 58-70°/70 Torr. Ce mélange est introduit dans un excès de bromure d'éthylmagnésium préparé dans l'éther. Par léger chauffage sous vide (0,03 Torr), on recueille, dans un piège refroidi à l'azote liquide, un mélange d'éther et d'éther vinylique. Par distillation on obtient l'éther vinylique pur.

*Ethoxy-1-méthyl-2-butadiène-1,3 (4h)*. IR.: bande forte et large à 1655 cm<sup>-1</sup>. - RMN. de l'isomère E: 6,2 (qa, HC(3)); 6,1 (m, HC(1)); 1,65 (d, CH<sub>3</sub>); RMN. de l'isomère Z: 6,9 (qa, HC(3)); 5,85 (m, HC(1)); 1,55 (d, CH<sub>3</sub>). - E/Z = 55/45, évalué par intégration des signaux des groupes méthyle [17] [30] [31]<sup>1)</sup>.

*Ethoxy-1-cyclohexène-1*. Eb. 55°/17 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4591. - IR.: 1670 cm<sup>-1</sup> (C=C). - RMN.: 4,45 (m, 1 H, =CH) [33].

**Réactions en présence de bromure de magnésium.** - *Mode opératoire.* On prépare une solution de MgBr<sub>2</sub> à partir de Mg (2,7 g, 0,11 mol) et de dibromo-1,2-éthane (18,8 g, 0,1 mol) au sein de l'éther (50 ml). Après décantation pour éliminer l'excès de Mg, on ajoute du benzène (ou de la tétraline) anhydre (60 ml), puis distille l'éther jusqu'à ce que la température interne soit de 80°. Après refroidissement à température ambiante, on ajoute de la triéthylamine (10,1 g, 0,1 mol). Après 30 min d'agitation, on introduit goutte à goutte l'acétal (0,05 mol) dilué de son volume de benzène (ou de tétraline). On chauffe ensuite à 80° et on maintient cette température durant 24 h. Après refroidissement, on jette sur une solution glacée de NH<sub>4</sub>Cl, puis extrait rapidement à l'éther. Après séchage (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), l'éther vinylique est distillé. - IR.: 1670 cm<sup>-1</sup>, bande renfermant deux raies mal séparées [34-36].

*Ethoxy-1-heptène-1 (8a)* et *éthoxy-1-pentène-1 (8b)*. - RMN.: 6,15 (E), 5,8 (Z) (2 t, 1 H, =CHO); 4,6 (E), 4,25 (Z) (2 t, J<sub>E</sub> = 13 Hz, J<sub>Z</sub> = 6 Hz, 1 H, CH=CHO). Voir [37].

*Ethoxy-1-méthyl-3-butène-1 (8c)*. - RMN.: 6,1 (E), 5,7 (Z) (2 d, 1 H, =CHO); 4,55 (E), 4,05 (Z) (2 d, J<sub>E</sub> = 13 Hz, J<sub>Z</sub> = 6,5 Hz, 1 H, CH=CHO).

**Aldéhydes γ-éthyléniques.** - *Mode opératoire.* Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on place l'éther allyl-vinylique (5 g) puis on maintient à 150° pendant 3 h. Après disparition de l'éther (CG.), l'aldéhyde est distillé directement.

*Diéthyl-2,2-pentène-4-al (11)*. Eb. 66°/16 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4395. - IR.: 1735 cm<sup>-1</sup> (C=O). - RMN.: 9,35 (s, 1 H, CHO); 5,7 (m, 1 H, CH=CH<sub>2</sub>); 5 (m, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>); 2,2 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>CH=) [38].

*Diéthyl-2,2-méthyl-3-pentène-4-al (12)*. Eb. 88°/24 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4503. - IR.: 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O). - RMN.: 9,5 (s, 1 H, CHO); 5,8 (m, 1 H, CH=CH<sub>2</sub>); 5 (m, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>); 2,4 (m, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)). [39].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Barbot & Ph. Miginiac, *J. organometal. Chemistry* 170, 1 (1979).
- [2] M.S. Kharasch & O. Reinmuth, 'Grignard reactions of non-metallic substances', Prentice Hall Inc., New York, 1041 (1954).
- [3] K. Nützel, dans Ed. Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Vol. 13/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, quatrième Auflage, 329, 1973.
- [4] S.T. Ioffe & A.N. Nesmeyanov, dans Eds. A.N. Nesmeyanov et K.A. Kocheshkov, 'The organic compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium', North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 461, 1967.
- [5] B.A. Trofimov & S.E. Korostova, *Russ. chem. Reviews* 44, 41 (1975).
- [6] G. Westera, C. Blomberg & F. Bickelhaupt, *J. organometal. Chemistry* 144, 291 (1978).
- [7] H. Meerwein, dans Ed. Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Vol. 6/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, quatrième Auflage, 90, 1965.
- [8] G. Hesse, dans Ed. Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Vol. 6/1d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, quatrième Auflage 136, 1978.

<sup>1)</sup> Pour une revue sur les alcoxy-1-diènes, voir [32].

- [9] E. Schmitz & I. Eichhorn, dans Ed. S. Patai, 'The Chemistry of the Ether Linkage', Interscience Publ., London 337, 1967.
- [10] S.J. Rhoads & N.R. Raulins, dans Ed. W.G. Dauben, 'Organic Reactions', Vol. 22, John Wiley, New York, 1, 1975.
- [11] R. Quélet, P. Berçot & J. d'Angélo, Bull. Soc. chim. France 1966, 3258.
- [12] S.M. McElvain & C.H. Stammer, J. Amer. chem. Soc. 73, 915 (1951).
- [13] A.J. Birch, J. chem. Soc. 1947, 1642.
- [14] R. Quélet & J. d'Angélo, Bull. Soc. chim. France 1967, 1503.
- [15] F. Nerdel, J. Buddrus, W. Brodowski, P. Hentschel, D. Klamann & P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chemie 710, 36 (1967).
- [16] P. Groenewegen, H. Kallenberg & A. Van Der Gen, Tetrahedron Letters 1978, 491.
- [17] A.F. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 91, 3281 (1969).
- [18] H. Normant & G. Martin, Bull. Soc. chim. France 1963, 1646.
- [19] M.S. Newman & A.O.M. Okorududu, J. org. Chemistry 34, 1220 (1969).
- [20] L.A. Yanovskaya, S.S. Yufit & V.F. Kucherov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1246 (1960); Chem. Abstr. 54, 22452g (1960).
- [21] C.D. Hurd & M.A. Pollack, J. Amer. chem. Soc. 60, 1905 (1938).
- [22] E. Wenkert & J.R. de Sousa, Synthetic Commun. 7, 457 (1977).
- [23] R.H. Hall, A.R. Philpotts, E.S. Stern & W. Thain, J. chem. Soc. 1951, 3341.
- [24] L. Claisen, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 3903 (1907).
- [25] F.M. Hamer & R.J. Rathbone, J. chem. Soc. 1945, 595.
- [26] G. Bryant Bachman, dans Ed. A.H. Blatt, 'Organic Syntheses', Vol. 2, John Wiley, New York, 323, 1963.
- [27] S.M. McElvain, R.L. Clarke & G.D. Jones, J. Amer. chem. Soc. 64, 1966 (1942).
- [28] W.G. Young & J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 68, 649 (1946).
- [29] 'Organicum', Ed. P.A. Ongley, Pergamon Press, Oxford, 412, 1973.
- [30] G.J. Martin & M.L. Martin, dans Eds. J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, 'Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy', Vol. 8/3, Pergamon Press, Oxford, 163, 1972.
- [31] G.J. Martin, J.P. Gouesnard & M. Martin, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. [C] 264, 794 (1967).
- [32] S.M. Makin, Russ. chem. Reviews 38, 237 (1969).
- [33] 'Organicum', Ed. P.A. Ongley, Pergamon Press, Oxford, 245, 1972.
- [34] W.H.T. Davison & G.R. Bates, J. chem. Soc. 1953, 2607.
- [35] M.L. Brey & P. Tarrant, J. Amer. chem. Soc. 79, 6533 (1957).
- [36] A. Kirmann & P. Chancel, Bull. Soc. chim. France 1954, 1338.
- [37] W. Kirmse & M. Buschhoff, Chem. Ber. 100, 1491 (1967).
- [38] G. Opitz & H. Mildenerger, Angew. Chemie 72, 169 (1960).
- [39] G. Opitz & H. Mildenerger, Liebigs Ann. Chem. 649, 26 (1961).