

Oxymercuration intramoléculaire d'alcools γ -éthyléniques.

Synthèse d'alcools spiranniques.

Vincent Spéziale et Armand Lattes

Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. au CNRS No. 264,
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, France

Reçu le 23 Mars 1978

L'hétérocyclisation intramoléculaire, par l'acétate mercurique, d'alcools γ -éthyléniques dont la double liaison est intracyclique et le groupement hydroxyle en γ du cycle, conduit à des éther-oxydes spiranniques. L'action du borohydrure de sodium sur les chloromercuriques en solution dans du *N,N*-diméthylformamide saturé par de l'oxygène, permet d'obtenir les alcools spiranniques correspondants avec de bons rendements.

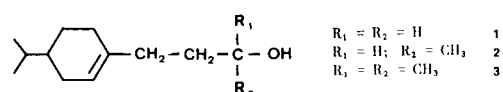
J. Heterocyclic Chem., 16, 465 (1979).

La réaction d'hétérocyclisation intramoléculaire par oxymercuration nous a permis de réaliser la synthèse de tétrahydrofurannes substitués à partir d'alcools γ -éthyl-

éniques du type $\begin{matrix} R \\ | \\ C-(CH_2)_2CH=CH_2 \\ | \\ R' \\ | \\ OH \end{matrix}$ (1). L'étude de la

configuration des hétérocycles a été abordée et nous a amené à isoler les organomercuriques qui se sont avérés stables. Il nous a, alors, paru intéressant d'essayer de fonctionnaliser les hétérocycles mercurés, objectif que nous nous étions proposés d'atteindre lorsque nous avons entrepris ce travail. Ainsi, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à une méthode de fonctionnalisation mise au point par Hill et Whitesides (2) qui, par réaction d'un halogénomercurique avec une solution de borohydrure de sodium, dans du *N,N*-diméthylformamide, saturée par de l'oxygène, permet d'obtenir les alcools correspondants. La fonctionnalisation des tétrahydrofurannes mercurés a, ainsi, été possible permettant la synthèse d'alcools tétrahydrofuranniques avec des rendements convenables (3).

Les résultats obtenus avec les alcools γ -éthyléniques précédents nous ont incités à étendre notre étude à des alcools possédant une double liaison intracyclique et le groupement hydroxyle en γ du cycle.



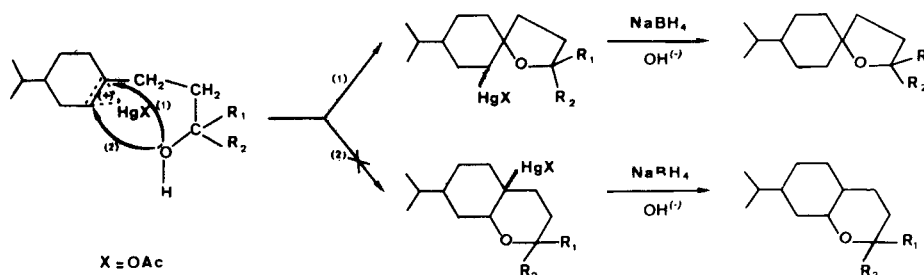
Cyclisation.

Les oxymercurations cyclisantes ont été réalisées, très facilement, à partir des alcools **1**, **2**, **3** en utilisant comme agent électrophile l'acétate mercurique en solution dans un mélange de tétrahydrofuranne-eau 50/50, et, comme agent réducteur le borohydrure de sodium en milieu basique.

La possibilité d'attaque nucléophile du doublet de l'oxygène sur les deux atomes de carbone de la double liaison permet d'envisager la formation de deux formes d'hétérocycles: l'un à cinq chaînons à jonction spiro, l'autre à six chaînons (schéma 1).

L'étude des spectres de rmn des organomercuriques et des produits de réduction montre que cette réaction d'oxymercuration, plus ou moins rapide selon la nature de l'alcool utilisé, conduit uniquement à l'hétérocycle à cinq chaînons à jonction spiro avec d'excellents rendements, d'où l'intérêt de cette méthode de synthèse. Ce résultat est logique puisque la formation de cycle à cinq chaînons est préférentielle et en accord avec celui obtenu par

SCHEMA 1



cyclisation intramoléculaire des alcools **1**, **2** et **3** en milieu acide minéral ou en présence d'iode (**4**) et par aminomércuration intramoléculaire sur des composés analogues (**5**).

L'analyse chromatographique en phase gazeuse du milieu réactionnel, après démercuration, met en évidence l'existence de deux produits séparés par chromatographie préparative et identifiés comme étant les deux formes isomères *cis* et *trans* de l'hétérocycle spiro suivant la position relative du groupement isopropyle et de la liaison C-O.

La détermination des configurations a été possible grâce à l'étude infrarouge réalisée par Moulines (**6**) sur ces éther-oxydes obtenus par une voie différente: cyclisation de doils isomères par le chlorure de tosylo en présence de pyridine, méthode déjà utilisée par Reynolds et Kenyon (**7**). Cette étude relative à la bande de vibration C-O-C, bande intense dans la région 1000-1100 cm^{-1} , a été réalisée dans le sulfure de carbone et le chloroforme, solvant donneur de protons. Ainsi, la bande de vibration C-O-C attribuée à l'éther-oxyde *trans* se trouve à une fréquence plus élevée que celle du *cis*. D'autre part, étant donné la préférence conformationnelle du groupement isopropyle en position équatoriale, l'isomère *cis* possède une liaison C-O de nature axiale alors que pour l'isomère *trans* elle est équatoriale (schéma 2).

Schéma 2

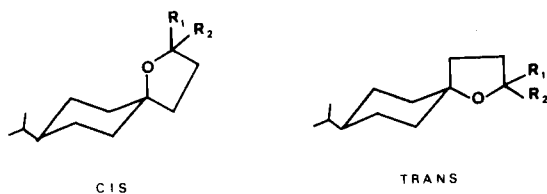


TABLEAU 1

Alcool éthylénique	Ether-oxyde		Rdt %
	% Cis	% Trans	
1	 7a	 7b	65
2	 8a	 8b	85
3	 9a	 9b	80

Les proportions relatives des hétérocycles *cis* et *trans* ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Ucon polar, l'isomère *trans* ayant la polarité la plus forte, et rassemblées dans le tableau 1.

Les pourcentages indiqués sont des valeurs moyennes résultant de plusieurs expériences, et relativement constants lorsqu'on effectue la réaction de réduction directement dans le milieu réactionnel ("in situ") ou à partir de l'organomercurique isolé.

Le stéréoisomère *trans* est prépondérant pour l'alcool **1** alors que c'est l'inverse pour **2** et **3**: dans ce dernier cas l'éther-oxyde est presque exclusivement le *cis*.

Les spectres de rmn des hétérocycles ont sensiblement même allure, les déplacements chimiques sont très peu différents d'une forme d'éther-oxyde à l'autre, c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu déterminer les proportions des deux diastéréoisomères sur les organomercuriques afin de les comparer à celles des produits de réduction.

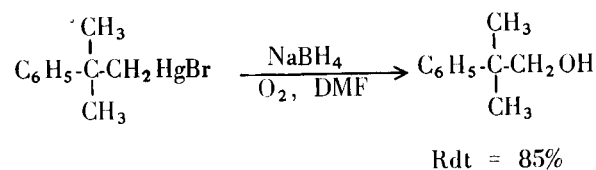
Les acétoxymercuriques sont stables et se présentent sous forme cristallisée **4** ou d'huile **5** et **6**.

Synthèse des alcools spiranniques.

La réaction de réduction d'un organomercurique par le borohydure de sodium a été très étudiée et de nombreux auteurs (**8-11**) ont pu mettre en évidence la présence de radicaux comme intermédiaires réactionnels.

Hill et Whitesides (**2**) utilisant ces résultats, ont mis au point une méthode de préparation d'alcools, à partir d'organomercuriques, basée sur le piégeage de ces radicaux par de l'oxygène. Ainsi, en faisant réagir des halogénomercures alkylés avec une solution de borohydure de sodium dans du *N,N*-diméthylformamide saturé par de l'oxygène, ces auteurs ont obtenu les alcools correspondants avec de bons rendements.

Exemple:



L'oxygène est une molécule très réactive vis à vis des radicaux alkylés (**12**) mais relativement sans action sur les organomercuriques (**13**) et l'ion borohydure. Le rendement en alcool dépend du débit d'oxygène qui est de l'ordre de 300 ml/mn. Le solvant doit être chimiquement inerte vis à vis des organomercuriques et de l'hydruure: le *N,N*-diméthylformamide a été choisi plutôt que le diméthylsulfoxyde ou l'hexaméthylphosphotriamide en raison de son faible coût et de sa facile purification et élimination.

Schéma 3

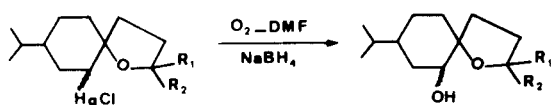
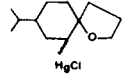
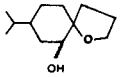
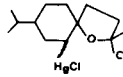
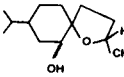
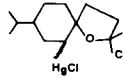
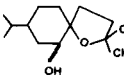


TABLEAU 2

Organo-mercureurique	Alcool spirannique	Rdt %
 10	 13	45
 11	 14	85
 12	 15	80

Nous avons appliqué cette méthode de synthèse aux organomercuriques que nous avons préparés afin d'accéder à des hétérocycles fonctionnalisés (schéma 3 et tableau 2).

Les chloromercuriques ont été préparés à partir des acétoxymercuriques par réaction d'échange avec une solution aqueuse de chlorure de potassium à 10%.

Les alcools spiranniques correspondants ont été obtenus avec de bons rendements et se présentent sous forme de liquides visqueux. Leur structure a été vérifiée par l'étude des spectres ir et rmn. Ces derniers, ainsi que la cpv, montrent qu'ils constituent des mélanges de diastérisomères.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés au banc chauffant Kofler. Les chromatographies en phase vapeur ont été réalisées: -dans un but analytique au moyen d'un appareil Varian Aérograph 1200 sur colonne Ucon polar (Ucon 3%, potasse 6%, 15 pieds), -dans un but préparatif au moyen d'un appareil Varian Autoprep A 705 sur colonne Ucon polar (Ucon 6%, potasse 6%, 20 pieds). Les spectres ir ont été enregistrés sur un spectrographe Beckman IR 20. Les spectres de rmn ont été effectués à l'aide d'un appareil Varian A 60 en solution dans le deutériochloroforme. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne, et les constantes de couplage en Hz. La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet.

Hétérocyclisation par oxymercuration.

1) Préparation de l'organomercurique.

A une solution de 10^{-2} mole d'acétate mercurique dans 16 ml d'un mélange tétrahydrofurane-eau 50/50 est ajoutée, à tem-

pérature ambiante, lentement et en agitant, 10^{-2} mole d'alcool éthylénique. La réaction est contrôlée par un test à la soude à 10% (test négatif = absence d'ion mercurique). Après évaporation du solvant, on dissout l'organomercurique obtenu dans du chloroforme, lave plusieurs fois cette solution à l'eau distillée, puis, sèche sur sulfate de sodium anhydre. L'évaporation du chloroforme permet d'obtenir l'organomercurique pur.

Acétoxymercuriques préparés.

Acétoxymercuri-10 isopropyl-8 oxa-1 spiro[4,5]décane (4).

Ce composé, qui se présente sous forme d'huile, a été obtenu avec un rendement de 3,1 g (70%); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,85 (m, 2H, CH₂-O), 2,92 (m, 1H, CH-HgOAc), 1,95 (s, 3H, CH₃COO), 0,88 [d, 6H, J = 6 Hz, (CH₃)₂CH].

Anal. Calculé pour C₁₄H₂₄HgO₃: C, 38,1; H, 5,4; O, 10,8. Trouvé: C, 38,2; H, 5,5; O, 10,9.

Acétoxymercuri-10 isopropyl-8 méthyl-2 oxa-1 spiro[4,5]décane (5).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 3,85 g (85%), F = 88-90° (hexane); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,33 (m, 1H, CH-CH₃), 3,05 (m, 1H, CH-HgOAc), 1,98 (s, 3H, CH₃COO), 1,20 (d, 3H, J = 6 Hz, CH₃), 0,88 [d, 6H, J = 6 Hz, (CH₃)₂CH].

Anal. Calculé pour C₁₅H₂₆HgO₃: C, 39,6; H, 5,7; O, 10,5. Trouvé: C, 39,7; H, 5,7; O, 10,6.

Acétoxymercuri-10 diméthyl-2,2 isopropyl-8 oxa-1 spiro[4,5]décane (6).

Ce composé, qui se présente sous forme d'huile, a été obtenu avec un rendement de 3,75 g (80%); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,08 (m, 1H, CH-HgOAc), 2,0 (s, 3H, CH₃COO), 1,24 [s, 6H, (CH₃)₂C], 0,90 [d, 6H, J = 6 Hz, (CH₃)₂CH].

Anal. Calculé pour C₁₆H₂₈HgO₃: C, 40,9; H, 5,9; O, 10,2. Trouvé: C, 41,0; H, 6,0; O, 10,2.

2) Réduction de l'organomercurique.

a) A partir de l'organomercurique isolé.

A 10^{-2} mole d'organomercurique, en solution dans 16 ml d'un mélange tétrahydrofurane-eau 50/50, est ajoutée, lentement, en agitant et en refroidissant par de la glace, $0,75 \cdot 10^{-2}$ mole de borohydrure de sodium en solution dans le minimum de soude à 10%. L'agitation est maintenue jusqu'à l'obtention de mercure métallique. Deux phases apparaissent: la phase organique est recueillie, la phase aqueuse extraite plusieurs fois au tétrahydrofurane, les solutions ainsi obtenues sont séchées sur sulfate de sodium anhydre puis chromatographiées.

b) Réduction de l'organomercurique "in situ".

Avant d'effectuer la réduction, directement, dans le milieu réactionnel, il est nécessaire d'y ajouter une solution de soude à 10%, lentement, en agitant et en refroidissant par de la glace, jusqu'à un pH neutre ou légèrement basique de la solution afin de neutraliser l'acide formé. La réduction s'effectue, ensuite, dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites précédemment.

Ether-oxydes spiranniques obtenus.

Les produits démercures ont été séparés par cpv préparative. Les rendements n'ont pas été déterminés, ils sont identiques à ceux des organomercuriques correspondants car nous n'obtenons pas ici d'alcool de départ par ouverture de l'hétérocycle au moment de la réaction de réduction mais uniquement les éther-oxydes spiranniques.

Isopropyl-8 oxa-1 spiro[4,5]décane *cis* (7a).

Ce composé avait ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1049 (C-O-C); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 0,88 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$: C, 79,1; H, 12,0. Trouvé: C, 79,2; H, 12,1.

Isopropyl-8 oxa-1 spiro[4,5]décane *trans* (7b).

Ce composé avait ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1076 (C-O-C); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,78 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 0,87 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$: C, 79,1; H, 12,0. Trouvé: C, 79,1; H, 12,1.

Isopropyl-8 méthyl-2 oxa-1 spiro[4,5]décane *cis* (8a).

Ce composé avait ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1088 (C-O-C); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,98 (m, 1H, CH-CH_3), 1,20 (d, 3H, $J = 6$ Hz, CH_3), 0,87 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$: C, 79,5; H, 12,2. Trouvé: C, 79,5; H, 12,3.

Isopropyl-8 méthyl-2 oxa-1 spiro[4,5]décane *trans* (8b).

Ce composé avait ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1095 (C-O-C); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 4,02 (m, 1H, CH-CH_3), 1,20 (d, 3H, $J = 6$ Hz, CH_3), 0,85 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$: C, 79,5; H, 12,2. Trouvé: C, 79,6; H, 12,3.

Diméthyl-2,2 isopropyl-8 oxa-1 spiro[4,5]décane *cis* (9a).

Ce composé avait ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1057 (C-O-C); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 1,21 [s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 0,86 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$: C, 80,0; H, 12,3. Trouvé: C, 80,1; H, 12,4.

Diméthyl-2,2 isopropyl-8 oxa-1 spiro[4,5]décane *trans* (9b).

Ce composé avait ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1064 (C-O-C); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 1,23 [s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 0,86 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$: C, 80,0; H, 12,3. Trouvé: C, 79,9; H, 12,4.

Fonctionnalisation.

1) Préparation des chloromercuriques.

Les chloromercuriques ont été obtenus à partir des acétoxymercuriques, préparés dans un mélange tétrahydrofurane-eau 50/50, par réaction d'échange avec une solution de chlorure de potassium à 10%. Ainsi, 17 ml d'une solution de chlorure de potassium à 10%, fraîchement préparée, sont ajoutés, à froid (glace), lentement et sous vive agitation, à une solution d'acétoxymercurique ($0,5 \cdot 10^{-2}$ mole dissoute dans 17 ml de chloroforme). L'addition terminée, l'agitation est maintenue pendant 24 heures à température ambiante. La phase chloroformique est alors recueillie, la phase aqueuse extraite au chloroforme. Les phases organiques sont réunies et séchées sur sulfate de sodium anhydre. L'évaporation du solvant permet d'obtenir le chloromercurique pur.

Chloromercuriques préparés.

Chloromercuri-10 isopropyl-8 oxa-1 spiro[4,5]décane (10).

Ce composé, qui se présente sous forme d'huile, a été obtenu

avec un rendement de 1,65 g (80%); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,86 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,00 (m, 1H, CH-HgCl), 0,88 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{HgClO}$: C, 34,5; H, 5,0; Cl, 8,5. Trouvé: C, 34,5; H, 5,1; Cl, 8,5.

Chloromercuri-10 isopropyl-8 méthyl-2 oxa-1 spiro[4,5]décane (11).

Ce composé, qui se présente sous forme d'huile, a été obtenu avec un rendement de 1,95 g (90%); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 4,08 (m, 1H, CH-CH_3), 3,16 (m, 1H, CH-HgCl), 1,2 (d, 3H, $J = 6$ Hz, CH_3), 0,88 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{HgClO}$: C, 36,1; H, 5,3; Cl, 8,2. Trouvé: C, 36,2; H, 5,3; Cl, 8,3.

Chloromercuri-10 diméthyl-2,2 isopropyl-8 oxa-1 spiro[4,5]décane (12).

Ce composé, qui se présente sous forme d'huile, a été obtenu avec un rendement de 1,65 g (75%); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,13 (m, 1H, CH-HgCl), 1,20 [s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 0,86 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{HgClO}$: C, 37,7; H, 5,6; Cl, 7,9. Trouvé: C, 37,8; H, 5,6; Cl, 7,9.

2) Préparation des alcools spiranniques.

Une solution de chloromercurique ($0,5 \cdot 10^{-2}$ mole dissoute dans 100 ml de *N,N*-diméthylformamide) est ajoutée, lentement, et en agitant, à une solution de borohydrure de sodium ($0,7 \cdot 10^{-2}$ mole dissoute dans 30 ml de *N,N*-diméthylformamide) saturée par un courant d'oxygène (débit = 300 ml/mn). La démercuration de l'organomercurique est visible au bout de quelques instants. L'addition terminée, le milieu réactionnel est agité pendant environ 2 heures. Le courant d'oxygène est alors arrêté et l'hydrolyse est effectuée, à froid (glace), par 60 ml d'une solution normale d'acide sulfurique. La solution obtenue est extraite plusieurs fois à l'éther. Les solutions étherées sont réunies et séchées sur sulfate de sodium anhydre. L'évaporation de l'éther et l'élimination du *N,N*-diméthylformamide par distillation sous pression réduite permet d'obtenir l'alcool attendu pur sous forme d'un liquide visqueux.

Alcools spiranniques préparés.

Isopropyl-8 ol-10 oxa-1 spiro[4,5]décane (13).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 0,45 g (45%); ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3440 (OH); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,9 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{-O}$, CH-OH), 0,88 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C, 72,7; H, 11,1. Trouvé: C, 72,8; H, 11,1.

Isopropyl-8 méthyl-2 ol-10 oxa-1 spiro[4,5]décane (14).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 0,7 g (65%); ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3410 (OH); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 4,06 (m, 1H, CH-CH_3), 3,63 (m, 1H, CH-OH), 1,2 (d, 3H, CH_3), 0,88 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 73,5; H, 11,3. Trouvé: C, 73,6; H, 11,3.

Diméthyl-2,2 isopropyl-8 ol-10 oxa-1 spiro[4,5]décane (15).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 0,68 g (60%); ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3440 (OH); δ ppm (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,6 (m, 1H, CH-OH), 1,2 [s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 0,86 [d, 6H, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{26}O_2$: C, 74,3; H, 11,5. Trouvé: C, 74,4; H, 11,6.

Remerciements.

Nous remercions Monsieur Cazaux de l'Université de Bordeaux, France de nous avoir fourni les alcools éthyléniques nécessaires à cette réaction.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) V. Spéziale, J. Roussel et A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 771, (1974).
- (2) C. L. Hill et G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 870 (1974).
- (3) Mme M. C. Benhamou, Mlle G. Etemad-Moghadam, V. Spéziale et A. Lattes, travaux en cours de publication.
- (4) N. Laurençon, Thèse de spécialité, No. 1062, Bordeaux (1973).
- (5) J. J. Périé, Thèse d'Etat, No. 445, Toulouse (1971).
- (6) J. Moulines et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 1075 (1971); P. Picard et J. Moulines, *ibid.*, **12**, 3377 (1973).
- (7) D. D. Reynolds et W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1593 (1950).
- (8) G. M. Whitesides et J. San Philippo Jr., *ibid.*, **92**, 6611 (1970).
- (9) G. A. Gray et W. R. Jackson, *ibid.*, **91**, 6205 (1969).
- (10) D. J. Pasto et J. Gontarz, *ibid.*, **91**, 719 (1969).
- (11) F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Cristol, R. S. Beckley, *J. Org. Chem.*, **37**, 4341 (1972).
- (12) B. Smaller, J. R. Remko et E. C. Avery, *J. Chem. Phys.*, **48**, 5174 (1968); A. A. Miller et F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1017 (1956); C. M. Bamford et M. J. S. Dewar, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **198**, 252 (1949).
- (13) L. G. Makarova et A. N. Nesmeyanov, "Methods of Elemento-organic Chemistry", Vol. 4, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967; L. G. Makarova, "Organometallic Reactions", Vol. 1, E. I. Becker et M. Tsutsui, Ed. Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1970, p. 119; Vol. 2, p. 335.