

BORONATES ALLYLIQUES, ALLENIQUES ET PROPARGYLIQUES: PREPARATIONS ET PROPRIETES

J. BLAIS, A. L'HONORE, J. SOULIE et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 17 avril 1974)

Summary

An easy synthesis of linear and cyclic 2-unsaturated boronates via organometallic reagents has been achieved. The final structure of the carbon framework is related to the tetracoordinated intermediate. Intermolecular rearrangement, disproportionation and reactions with carbonyl compounds have been studied.

Résumé

La synthèse de boronates insaturés en -2, cycliques ou linéaires, à l'aide d'organométalliques, peut être réalisée aisément. La structure de la chaîne carbonée est fixée au niveau du sel tétracoordonné intermédiaire. La transposition, la dismutation et les réactions avec les dérivés carbonylés ont été examinées pour ces composés.

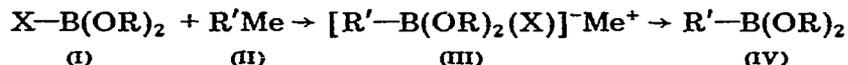
Introduction

Les résultats concernant les dérivés insaturés en -2 de divers éléments sont relativement abondants. Ce n'est pas le cas de ceux du bore et, en particulier, des boronates. Ce travail décrit la préparation, l'isomérisation et la réactivité des boronates propargyliques, alléniques et allyliques.

Préparations des boronates d'alcoyle

En série allylique, avant la publication des premiers résultats de notre laboratoire [2], un seul composé était connu: l'allylboronate de butyle [1, 25]. La préparation d'allényl et propargyl boronates d'alcoyle est aussi récente [1]. Ils sont obtenus par condensation du borate de méthyle sur des réactifs organo-aluminiques ou de Grignard. Aucun boronate cyclique allénique ou propargylique n'avait été décrit avant la publication de nos premiers résultats [10].

Le schéma général de synthèse des boronates, applicable aux boronates insaturés en -2, est le suivant: la première étape consiste en la condensation, à basse température, d'un borate ou d'un halogénoborate I avec un organométallique II, puis décomposition du sel tétracoordonné III formé pour donner le boronate IV.

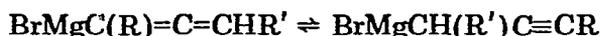


(X = Cl ou OR)

Dans notre cas, le composé R'Me II peut exister sous deux formes isomères, cela pose le problème de la structure de R' pour les composés III et IV. L'étude de chaque étape de cette synthèse permettra de la préciser.

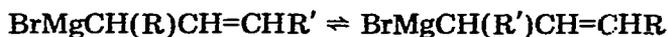
A. Dérivé organométallique II

Des dérivés organomagnésiens ou lithiens ont été employés. Il est généralement admis que les réactifs de Grignard issus de bromures allyliques ou propargyliques sont un mélange de deux formes en équilibre, la position de cet équilibre variant suivant la nature et la position des substituants. Par exemple, en série propargylique, on a l'équilibre suivant [13] :



Pour R = R' = H, la forme allénique domine, alors que pour R = C₆H₅ et R' = H, c'est la forme propargylique.

En série allylique [19] :



si R = CH₃ et R' = H, la forme linéaire domine.

Les organolithiens allyliques sont obtenus à partir d'un éther-oxyde [13], leur structure est uniquement linéaire; les propargyliques à partir d'un carbure acétylénique selon la méthode décrite par Corey et coll. [5] pour le triméthylsilyl-1 propyne. Nous avons déterminé la structure de ces organolithiens par spectrographies infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire: le dérivé lithien du butyne-2 a une structure allénique [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ 1845 cm⁻¹, système A₂X₃ en RMN], celui du diméthyl-2,2 butyne-3 est un mélange 87/13 des formes propargyliques et alléniques [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2010 cm⁻¹ et $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ 1880 cm⁻¹].

B. Sel tétracoordonné III

Les sels de magnésium III sont des composés stables qui ont pu être isolés. Le complexe obtenu à partir du borate de méthyle (I, R = CH₃, X = OCH₃) est insoluble dans les solvants suivants: éther, tétrahydrofurane, diméthylsulfoxyde, nitrobenzène; son étude à l'état solide est rendue difficile par sa rapidité d'hydrolyse; en utilisant le borate de butyle (I, R = C₄H₉, X = OC₄H₉) le complexe est plus stable et est soluble dans l'éther (solution 0.5 M). Certains complexes tétracoordonnés ont été isolés et analysés par spectrographies infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire (Tableau 1).

Dans le dernier cas, on ne peut conclure à la présence unique du complexe allénique, en effet pour le composé propargylique la bande $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ serait peu intense et le signal de CH₂-C≡C serait difficile à localiser s'il était en faible quantité.

TABLEAU 1

DONNEES IR ET RMN DES SELS TETRACOORDONNES $[R'-B(X)(OR)_2]MgBr$

Bromures	IR (cm ⁻¹)	RMN (δ , ppm)
CH ₃ CH=CHCH ₂ Br	B-O 1335 C=CH ₂ 3080, 1630	=CH ₂ : 4.88 2 formes isomères A/B: 73/27
HC≡CCH ₂ Br	B-O 1335 C=C=C 1940	
CH ₃ C≡CCH ₂ Br	B-O 1335 C=C=C 1940	=CH ₂ : 4.40

C. Organoboronate I

Les boronates acyliques saturés se dismutent comme l'a signalé Lappert [6].



Par contre, les boronates dérivant d'un diol 1,3 sont particulièrement stables et ne se prêtent pas à ce type de réarrangement [4, 7].

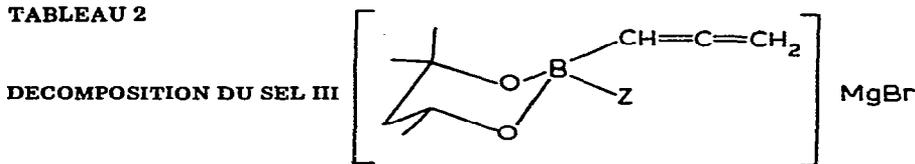
Il semblait donc intéressant d'étudier les boronates cycliques insaturés en -2.

Un autre point important était aussi à envisager: les proportions de boronates isomères étaient-elles identiques pour X = Cl et X = OR, en effet pour les éléments de la colonne IVb [20], il y a une différence notable.

D. Décomposition du sel tétracoordonné III

Jusqu'à maintenant deux méthodes étaient employées: la décomposition thermique qui fournit des rendements assez faibles [4]; elle était difficilement applicable dans le cas présent. L'hydrolyse acide suivie d'une réestérification est un procédé classique qui fournit en général des rendements variant de 30 à 50% [1]. Une des causes principales de ce faible rendement résulte de la sensibilité de la liaison B-C à l'hydrolyse et à l'alkoolyse. La décomposition du sel III peut être réalisée par des acides de Lewis [7] ou des acides protoniques. Une série d'essais a été effectuée sur un boronate cyclique avec deux acides de Lewis: le trichlorure de bore et le chlorure de benzoyle et un acide protonique: l'acide chlorhydrique en solution 2 N dans l'éther anhydre (Tableau 2).

TABLEAU 2



Z	Agent de décomp.	θ (°C)	Temps (h)	Rdt. (%) en boronate ^a
OCH ₃	BCl ₃	-80	1	30
OCH ₃	C ₆ H ₅ COCl	amb.	24	35
OCH ₃	HCl	-80	1	58
OC ₂ H ₅	BCl ₃	-80	1	33
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅ COCl	amb.	24	37
OC ₂ H ₅	HCl	-80	1	50
OC ₄ H ₉	HCl	-80	1	60
Cl	HCl	-80	1	60

^a Le boronate obtenu renferme un certain pourcentage de borate qui ne provient pas du borate de départ il pourrait se former au cours de la décomposition du sel III. Ce point est en cours d'étude.

TABLEAU 3
BORONATES OBTENUS

	Composé insaturé de départ	Métal	Borate	Méthode ^d	Boronates	A/B ^b (%)	E ^c C/mm	Rdt(%)
1	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	Mg	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	E	$\begin{cases} \text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2 \text{ (A)} \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2 \text{ (B)} \end{cases}$	77/23	95-105/1	44
2	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	Mg	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	E	$\begin{cases} \text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2 \text{ (A)} \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2 \text{ (B)} \end{cases}$	86/14	80-85/0.5	48
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Li	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	E	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$		105/1	36
4	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	E	$\text{CH}_2=\text{C}=(\text{CH}_3)\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$		95/0.5	25
5a	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	$\text{Y}-\text{BOC}_2\text{H}_5^c$	F	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{Y}$		39/0.1	50
	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-BCl	F	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{Y}$		39/0.1	63
6	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	$\text{Y}-\text{BOC}_4\text{H}_9$	F	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CHB}-\text{Y}$		30/0.1	60
	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	$\text{Y}-\text{BOC}_2\text{H}_5$	F	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CHB}-\text{Y}$		30/0.1	50
	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-BOCH ₃	F	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHB}-\text{Y}$		30/0.1	58
	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-BCl	F	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHB}-\text{Y}$		30/0.1	60
7	$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{Br}$	Mg	$\text{Y}-\text{BOC}_2\text{H}_5$	F	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHB}-\text{Y}$		60/2.5	60
	$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{Br}$	Mg	Y-BCl	F	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHB}-\text{Y}$		45/0.1	60
8a	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	$\text{Y}-\text{BOC}_2\text{H}_5$	F	$\begin{cases} (\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{B}-\text{Y} \text{ (A)} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{B}-\text{Y} \text{ (B)} \end{cases}$	76/24	72/2.5	76

	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-BCl	F	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{B}-\text{Y} \text{ (A)} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}[\text{Si}(\text{SH}_3)_3] \text{B}-\text{Y} \text{ (B)} \end{array} \right.$	75/25	70/2	70
8b	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_3$	Li	Y-BCl	F	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{B}-\text{Y} \text{ (A)} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3] \text{B}-\text{Y} \text{ (B)} \end{array} \right.$	90/10	70/2	50
9a	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-BOC ₂ H ₅	F	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{B}-\text{Y} \text{ (A)} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_3] \text{B}-\text{Y} \text{ (B)} \end{array} \right.$	80/20	82/0.1	45
	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-BCl	F	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{B}-\text{Y} \text{ (A)} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_3] \text{B}-\text{Y} \text{ (B)} \end{array} \right.$	80/20	90/3	65
9b	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$	Li	Y-BCl	F	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{B}-\text{Y} \text{ (A)} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}[\text{CH}_3)_3] \text{B}-\text{Y} \text{ (B)} \end{array} \right.$	90/10	82/0.1	75
5b	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	Li	Y-BCl	F	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{Y}$		39/0.1	75
11	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	Mg	B(OC ₄ H ₉) ₃	F	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$		70/1	70 ^d
12	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	Mg		F	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{B}$ 		65/1	60
13	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-B-OC ₂ H ₅	F	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{B}-\text{Y}$		60/1	65
14	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	B(OC ₄ H ₉) ₃	F	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$		50/0.1	50
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-B-OC ₂ H ₅	F	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{B}-\text{Y} \text{ (A)} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-\text{Y} \text{ (B)} \end{array} \right.$	95/5	127/0.5	45
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	Mg	Y-BCl	F	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{B}-\text{Y} \text{ (A)} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-\text{Y} \text{ (B)} \end{array} \right.$	95/5	127/0.5	40

^a E : déquaternarisation par HCl dilué aqueux et réestérification. ^b Proportions relatives déterminées par RMN. ^c Y =  ^d [1a] Rdt 45 ou 22%; [25] Rdt 46%.

L'examen du Tableau 2 montre que l'acide chlorhydrique anhydre est de loin le meilleur des réactifs étudiés, les rendements variant de 45 à 60% pour les composés préparés par cette méthode (Tableau 3, comparer No. 4 et 5).

Les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau 3.

On constate qu'en série allylique, on obtient un mélange de boronates isomères riche en composé ramifié le moins stable thermodynamiquement. Dans ce cas, la chaîne insaturée de l'isomère dominant correspond à la forme minoritaire du réactif de Grignard mis en oeuvre. Par contre, en série propargylique ou allénique, la structure de l'isomère dominant ou unique du boronate IV correspond à la forme dominante de l'organomagnésien de départ.

Les composés obtenus, à partir de réactifs lithiens, ont une structure identique à celle de l'organométallique par exemple dans le cas des composés No. 8b ou 9b (voir Tableau 3), les proportions sont de 90/10 alors que pour le lithien correspondant elles sont de 87/13.

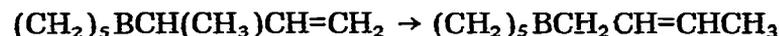
Propriétés

Certains points ont été étudiés systématiquement afin d'améliorer la synthèse des boronates.

A. Réarrangement intermoléculaire et isomérisation de la chaîne carbonée

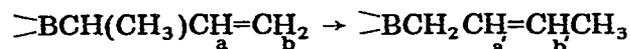
De même que les réactifs de Grignard, les organozinciques et les organolithiens sont en équilibre rapide. Les études effectuées au laboratoire sur les organométalliques propargyliques de l'étain et du plomb [11] montrent que ces composés ne sont pas en équilibre rapide, par synthèse le produit cinétique est le seul obtenu, celui-ci peut s'isomériser en présence d'acide de Lewis ou de solvants basiques, pour donner le composé thermodynamique. Aucune information n'étant connue pour le bore, il était important d'étudier ce phénomène, si toutefois il avait lieu.

En effectuant une réaction d'hydroboration sur le [(méthyl-1)propène-3]-yl-1 boracyclopentane, Mikhailov [9] a remarqué l'existence d'une transposition en composé linéaire:



En série allénique, rien n'a encore été signalé concernant ce sujet.

(a) *Boronates allyliques.* La transposition a été étudiée à l'aide des spectres de résonance magnétique nucléaire des différents mélanges.



La proportion respective des deux formes dans le mélange est mesurée à partir de l'intensité des massifs correspondants aux protons éthyléniques ab et a'b'.

Le chlorure de zinc et le chlorure de mercure, pour des concentrations pondérales inférieures à 5% donnent lieu à une transposition trop rapide pour être suivie par résonance magnétique nucléaire. Le bromure de magnésium, en concentration de 5 à 20% en poids par rapport au boronate, permet d'étudier le phénomène (Tableau 4).

TABLEAU 4
TRANSPOSITION DES BORONATES ALLYLIQUES^a

	5% MgBr ₂				10% MgBr ₂			20% MgBr ₂	
	0	5h	9h	28h	0	3h30	5h40	0	4h45
<i>(C₆H₁₃O)₂BCH(CH₃)CH=CH₂</i>									
$\begin{array}{l} > \text{BCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ > \text{BCHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	27	41	55	100	37	65	77	29	83
	73	59	45	0	63	35	23	71	17
<i>(C₄H₉O)₂BCH(C₃H₇)CH=CH₂</i>									
$\begin{array}{l} > \text{BCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7 \\ > \text{BCHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$					10% MgBr ₂				
					0	3h30	7h30		
				23	57	72			
				77	43	28			

^a Le dérivé du bore est en solution à 25% dans l'éther.

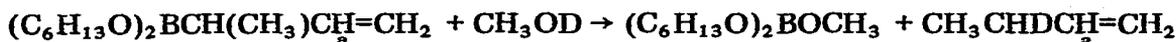
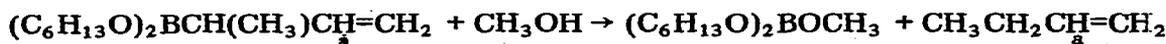
Après 50 h à 55°, des échantillons en solution dans l'éther ne contenant pas de sel de magnésium ne se transposent pas, par contre dans le cas de $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{BCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, sans solvant, on constate une légère transposition en 15 jours à la température ambiante, le pourcentage du produit linéaire passe de 23 à 37%. Au phénomène d'isomérisation de la chaîne allylique s'ajoute la dismutation du boronate comme l'a déjà signalé Lappert [6], en effet lors de la distillation du boronate transposé une quantité appréciable de borate peut être isolée.

(b) *Boronates alléniques et propargyliques.* Dans le cas de $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{BC}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$, l'étude du spectre de résonance magnétique nucléaire (solution à 25% dans l'éther avec 20% de bromure de magnésium maintenue à 55°) permet de constater la disparition lente des signaux alléniques [$\delta(=\text{CH}_2) = 4.4$ ppm]. On ne peut mettre en évidence l'apparition du composé propargylique; il y a polymérisation.

Les boronates cycliques $\text{Y}-\text{BCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ et $\text{Y}-\text{BCH}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ sont stables thermiquement. Après 250 h à 80°, leurs spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire ne sont pas modifiés. L'élévation de température ne permet donc pas d'observer une transposition de la chaîne insaturée: Cela confirme la stabilité des boronates cycliques déjà observée par Strong et coll. [8b]. En présence de bromure de magnésium anhydre dans des conditions identiques aux précédentes (5 à 20% en poids d'acide de Lewis), il n'y a pas transposition de la chaîne insaturée.

B. Substitution de la chaîne insaturée à l'aide d'un alcool

L'étude a été faite par spectrographie de résonance magnétique nucléaire, en tube scellé, sur un mélange d'isomères allyliques contenant 54% de la forme $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{BCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. La substitution est effectuée par le méthanol, puis le méthanol deutérié: CH_3OD .



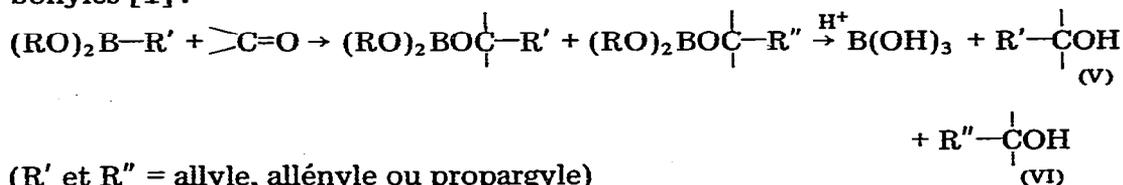
Le proton H_a apparaît entre 5.45 et 6.20 ppm; l'addition de 10 moles de méthanol pour une mole de boronate à froid permet de constater l'apparition de nouveaux signaux dans la même région du spectre. Après 5 h à 55° , les signaux du butène-1 sont apparus. En utilisant 20 moles de méthanol pour une mole de boronate, il y a 50% de boronate transformé en 45 minutes à froid, à 55° en 4 h, la transformation est totale. En travaillant avec du méthanol deutérié, on constate que le proton H_a conserve sa multiplicité de 7 signaux comportant les structures fines du deutérium. Ces résultats montrent bien la rapidité du phénomène et explique certains rendements faibles obtenus dans la préparation des boronates insaturés en -2.

C. Additions des boronates insaturés en -2 sur les dérivés carbonylés

De très nombreuses études ont été consacrées à l'action des réactifs organométalliques insaturés en -2: magnésiens, zinciques, aluminiques [18, 19] et lithiens [18] sur les dérivés carbonylés. Cependant l'existence d'un équilibre rapide entre deux structures pour ces organométalliques rend très difficile l'étude du mécanisme de ces additions. De nombreuses études physiques ont été faites afin de déterminer les structures en présence et éventuellement leurs proportions.

Les différents résultats déjà publiés tendent à conclure à un retournement sinon total, du moins prépondérant, de la structure de la chaîne carbonée de l'organométallique [16, 19]. Ces transpositions ont été interprétées en impliquant des mécanismes SE'_2 , SE'_1 , SE_2 ; ce dernier mécanisme serait à écarter dans le cas de composés propargyliques ou alléniques.

Les boronates insaturés en -2 réagissent facilement avec les dérivés carbonylés [1]:



(R' et R'' = allyle, allényle ou propargyle)

(a) *Boronates allyliques.* Les alcools isomères obtenus V et VI ont été étudiés par spectrographies et chromatographie en phase vapeur. Les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau 5.

L'examen de ces résultats permet de constater qu'un boronate à chaîne carbonée linéaire donne un seul alcool à chaîne ramifiée, que les proportions relatives des boronates isomères de départ et celles des alcools isomères obtenus sont voisines. La réaction s'effectue donc par un mécanisme faisant intervenir un retournement de la chaîne, l'attaque du dérivé carbonylé se faisant en γ de la chaîne de l'organométallique. L'isomérisation préalable de l'organométallique avant l'acte réactionnel pourrait être envisagée. Pour vérifier cette hypothèse, les réactions de condensation ont été effectuées dans des conditions isomérisantes: tétrahydrofurane au reflux +10% de bromure de magnésium.

Dans le cas du butyraldéhyde, le rendement global et les proportions relatives des alcools isomères obtenus ne sont pratiquement pas affectés; par contre pour la cyclohexanone, la quantité d'alcool ramifié augmente mais le rendement global diminue de 75 à 40%; ce dernier résultat n'est donc pas significatif.

TABLEAU 5

RESULTATS DE LA REACTION DES BORONATES SUR LES DERIVES CARBONYLES
Condensation à température ambiante dans l'éther anhydre

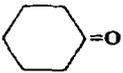
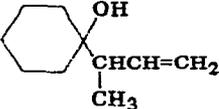
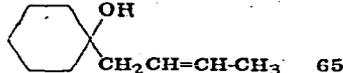
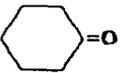
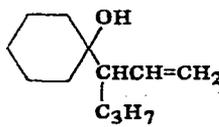
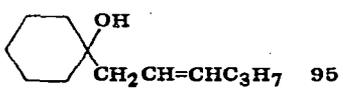
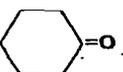
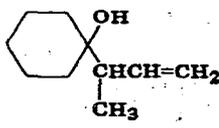
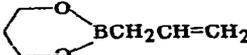
Boronates de départ	A/B(%)	Dérivé carbo-nylé	Rdt (%)	Alcools	% isomères
$(C_6H_{13}O)_2B\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}HCH=CH_2$ (A)	69/31	C_3H_7CHO	81	$C_3H_7\underset{\text{HO}}{\underset{ }{\text{C}}H}\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}H}CH=CH_2$	26
				$C_3H_7\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}H}CH_2CH=CHCH_3$	74
$(C_6H_{13}O)_2BCH_2CH=CHCH_3$ (B)		 =O	75		35
					65
$(C_4H_9O)_2B\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\underset{ }{\text{C}}HCH=CH_2$ (A)	86/14	C_3H_7CHO	80	$C_3H_7\underset{\text{HO}}{\underset{ }{\text{C}}H}\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\underset{ }{\text{C}}H}CH=CH_2$	5
				$C_3H_7\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}H}CH_2CH=CHC_3H_7$	95
$(C_4H_9O)_2BCH_2CH=CHC_3H_7$ (B)		 =O	80		5
					95
$(C_6H_{13}O)_2BCH_2CH=CHCH_3$		 =O	78	$C_3H_7\underset{\text{HO}}{\underset{ }{\text{C}}H}\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}H}CH=CH_2$	100
					100

TABLEAU 6
DONNEES IR DE LA REACTION DES BORONATES SUR LE BUTYRALDEHYDE

Boronates	Temps (h)	Bandes observées		
		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
14 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{BCH}=\text{C}=\text{CH}_2$	6	2120	3300	
6 $\text{Y}-\text{BCH}=\text{C}=\text{CH}_2$	> 150	2120	3300	
5 $\text{Y}-\text{BC}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$	24	2180		
7 $\text{Y}-\text{BCH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$	> 150	2100	3300	
4 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{BC}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$	2	2180		
11 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{BCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.5			1620
12 	12			1620
13 $\text{Y}-\text{BCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	24			1620

(b) *Boronates alléniques et propargyliques.* L'étude a été faite sur un mélange équimoléculaire de boronate et de butyraldéhyde en solution dans l'octane, en suivant la disparition du composé carbonyle par spectrographie infra-rouge (Tableau 6).

La structure du boronate influence fortement la vitesse de la réaction: composés 14 et 6 ou 11 et 13, il en est de même pour la structure de la chaîne carbonée: composés 5 et 7. Ces premiers résultats ne permettent pas de choisir entre un mécanisme SE'_2 et SE'_i , ni expliquer la différence de réactivité des boronates acyliques par rapport aux cycliques.

Partie expérimentale

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur spectrographes Perkin-Elmer 457 et 237, les spectres de résonance magnétique nucléaire sur appareil Varian A60, les spectres de masse sur appareil Varian CH7. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées sur appareils Aerograph Autoprep (colonne 20 pieds, 3/8" remplissage Carbowax 20 M 30%) et Perkin-Elmer F 20 (colonne 5 pieds, 1/8" remplissage silicone SE30 10%). Les noms des produits sont suivis d'un numéro correspondant aux formules figurant dans les différents tableaux.

Toutes les réactions sont faites sous atmosphère inerte (azote ou argon).

Les bromures allyliques sont commerciaux sauf le bromo-1 hexène-2 obtenu par action du tribromure de phosphore sur l'hexène-1 ol-3, Eb = 45°/15 mm (Rdt. 71%). Le phénoxy-1 butène-2 est préparé selon réf. 22 par action du phénol sur le bromo-1 butène-2 en présence de carbonate de potassium dans l'acétone anhydre, Eb = 125°/15 mm (Rdt. 78%). Les bromures propargyliques et leurs dérivés magnésiens sont obtenus selon Gaudemar [21]. Les carbures acétyléniques sont synthétisés selon les méthodes usuelles $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, Eb = 32°/760 mm; $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, Eb = 99°/760 mm; $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$, Eb = 83°/760 mm.

Le butyllithium (en solution 20% dans l'hexane) commercial est utilisé.

Pour les rendements et les points d'ébullition des composés 1-15 voir le Tableau 3.

(Méthyl-1 propène-2)yl-1 boronate d'hexyle (1)

Le bromure de crotyle magnésium est préparé selon la méthode classique à partir de 0.2 mole (27 g) de bromure de crotyle, de 0.2 mole (4.36 g) de magnésium et 250 ml d'éther anhydre à 10°. Le réactif organométallique est ajouté à une solution de 0.2 mole (21.8 g) de borate de méthyle en solution dans 80 ml d'éther anhydre. La température du milieu réactionnel est maintenue entre -60° et -70°. A la fin de l'introduction, on laisse remonter progressivement la température jusqu'à -10° en maintenant l'agitation pendant 4 h. Ensuite on ajoute, à -60°, 0.2 mole d'acide chlorhydrique en solution dans l'éther, 150 ml de solution saturée de chlorure de sodium et 50 ml d'eau. Après décantation, la phase aqueuse est extraite par 3 fois 15 ml d'hexanol. Séchage sur sulfate de magnésium, on recueille 23.8 g de mélange d'isomère.

(Propyl-1 propène-2)yl-1 boronate de butyle (2)

Mode opératoire analogue au précédent — 0.1 mole (16.3 g) de bromo-1 hexène-2, 0.1 mole (2.4 g) de magnésium, 0.1 mole (10.4 g) de borate de méthyle. 11.6 g de mélange des 2 isomères.

(Butadiène-2,3)yl-2 boronate d'hexyle (4)

Mode opératoire analogue au précédent — 0.1 mole (13 g) de bromo-1 butyne-2, 0.1 mole (2.4 g) de magnésium, 0.1 mole (10.4 g) de borate de méthyle, 6.2 g de boronate.

(Butène-2)yl-1 boronate d'hexyle (3)

Le crotyl lithium est préparé à partir de 2.1 g de lithium et 0.1 mole (14.8 g) de phénoxy-1 butène-2 dans 100 ml d'éther et 15 ml de tétrahydrofurane. Après addition de 100 ml d'hexane anhydre, on élimine une partie des solvants sous vide jusqu'à 30 mmHg afin de précipiter en grande partie le phénate de lithium. Le réactif organométallique filtré est ajouté à une solution de 0.1 mole (10.4 g) de borate de méthyle dans 60 ml d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est maintenu à -10°. Après 4 heures d'agitation, hydrolyse par 100 ml d'acide chlorhydrique à 10%, la phase aqueuse est décantée et extraite par 3 fois 15 ml d'hexanol. Après traitements habituels, on obtient 9.2 g de boronate.

Complexes tétracoordonnés

Le mode opératoire étant identique pour chacun des complexes, il ne sera décrit que pour le premier.

$CH_3CH=CHCH_2MgBr + B(OC_4H_9)_3$. Le magnésien du bromure de crotyle est préparé à partir de 0.05 mole (6.7 g) de bromure de crotyle, 0.05 mole (1.3 g) de magnésium dans 70 ml d'éther anhydre.

Le réactif organométallique est ajouté à une solution de 0.05 mole (11.5 g) de borate de butyle dans 40 ml d'éther anhydre en maintenant la température à -60°. Le mélange est agité pendant 4 h et la température revient progressivement à 25°. Les solvants sont alors évaporés sous vide. Le sel obtenu est lavé par 3 fois 30 ml de pentane anhydre, puis séché sous vide (0.5 mmHg) et pesé, une fraction est hydrolysée puis dosée en retour par acidimétrie. 17.9 g de sel (Rdt. 92%); dosage (Rdt.: 81%).

$HC\equiv CCH_2MgBr + (C_4H_9O)_3B$. 0.05 mole de bromure de propargyle (5.95 g)

0.05 mole de magnésium (1.3 g), 0.05 mole (11.5 g) de borate de butyle. 17.4 g de sel (Rdt. 93.5%); dosage (Rdt. 87.5%).

$CH_3C\equiv CCH_2MgBr + (C_4H_9O)_3B$. 0.05 mole de bromo-1 butyne-2 (4.75 ml), 0.05 mole de magnésium (1.3 g), 0.05 mole (11.5 g) de borate de butyle. 18.8 g de sel (Rdt. 97%); dosage (Rdt. 84%).

Méthoxy-2 triméthyl-4,4,6-dioxa-1,3 bora-2 cyclohexane

Estérification azéotropique de 1 mole (62 g) d'acide borique, 1 mole (118 g) de méthyl-2 pentanediol-2,4 et 1 mole (32 g) de méthanol dans 500 ml de chlorure de méthylène. Eb = 70°/20 mm (Lit. [7] 71°/20 mm) (Rdt. 75%).

Ethoxy-2 triméthyl-4,4,6 dioxa-1,3 bora-2 cyclohexane;

Mode opératoire identique au précédent — 1 mole (62 g) d'acide, 1 mole (118 g) de méthyl-2 pentanediol-2,4 et 1 mole (45 g) d'éthanol dans 500 ml de benzène. Eb = 182°/760 mm (Lit. [23] 30/0.1 mm) (Rdt. 85%).

Butoxy-2 triméthyl-4,4,6 dioxa-1,3 bora-2 cyclohexane

Mode opératoire analogue au précédent — 1 mole (62 g) d'acide borique, 1 mole (118 g) de méthyl-2 pentanediol-2,4 et 1 mole (74 g) de butanol dans 500 ml de benzène. Eb = 54°/0.1 mm (Rdt. 80%).

Chloro-2 triméthyl-4,4,6 dioxa-1,3 bora-2 cyclohexane

0.62 mole (230 g) de bis borate de tri(méthyl-2 pentanediol-2,4) sont introduits sous vive agitation dans 0.62 mole (53 ml) de trichlorure de bore en solution dans 150 ml de chlorure de méthylène à 0° en 30 minutes. Eb = 40°/0.1 mm (Lit. [24] 45°/0.1 mm) (Rdt. 45%).

Le mode opératoire étant identique pour chacun des composés que l'on utilise un borate mixte ou le dérivé chloré, il ne sera décrit que pour le premier d'entre eux.

(Propadiène-1,2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxa-1,3 bora-2 cyclohexane (6)

0.1 mole de magnésien de bromure de propargyle en solution (0.75 N) dans l'éther est ajouté à -80° à une solution de 0.1 mole (20 g) de butoxy-2 triméthyl-4,4,6 dioxa-1,3 bora-2 cyclohexane en solution normale dans l'éther en une 1/2 heure sous vive agitation.

Le sel tétracoordonné est insoluble dans le milieu. L'éther est éliminé par siphonnage afin de le remplacer par un volume identique de pentane anhydre. Le sel tétracoordonné peut être isolé et caractérisé à ce stade après évaporation du pentane.

La décomposition du complexe est effectuée à -80° par une quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique en solution 2.5 N, dans l'éther anhydre sous vive agitation. On laisse remonter la température 1/2 heure après la fin de l'introduction. La solution est siphonnée et le résidu lavé par trois fois 50 ml de pentane. Après évaporation du solvant, le résidu est distillé sous vide poussé. *m/e* 176 ($C_9H_{15}BO_2$).

(Butadiène-2,3)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxa-1,3 bora-2 cyclohexane (5a)

0.05 mole de magnésien du bromo-1 butyne-2 et 0.05 mole (8.6 g) d'éthoxy-2

triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane. m/e 180 ($C_{10}H_{17}BO_2$).

(Butadiène-1,2)yl-1 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane (7)

0.025 mole du magnésien du bromo-2 butyne-1 et 0.025 mole (4.3 g) d'éthoxy-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane. m/e 180 ($C_{10}H_{17}BO_2$).

(Triméthylsilyl-3 propyne-2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane et (triméthylsilyl-1 propadiène-1,2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane (8a)

0.05 mole du magnésien du bromo-3 triméthylsilyl-1 propyne-2 et 0.05 mole (8.6 g) d'éthoxy-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane.

(Diméthyl-4,4 pentyne-2)yl-1 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane et (diméthyl-2,2 pentadiène-3,4)yl-3 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane (9a)

0.025 mole de magnésien du bromo-1 diméthyl-4,4 pentyne-2 et 0.025 mole (4.3 g) d'éthoxy-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane.

(Phényl-3 propyne-2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane et (phényl-1 propadiène-1,2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane (15)

0.025 mole de magnésien du bromo-1 phényl-3 propyne et 0.025 mole (4.3 g) d'éthoxy-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane.

Mode opératoire général pour les composés 8b, 9b, 5b

(a) Préparation des dérivés lithiens. L'hexane du butyllithium commercial est évaporé et remplacé de l'éther afin d'obtenir une solution 2N environ. Vers 0°, sous agitation, on ajoute une solution de bis diméthylamino-1,2 éthane 3 N dans l'éther, puis une solution du dérivé propynylique dans le minimum d'éther. La solution est agitée une heure à 0°.

(b) Condensation de l'halogénure. A la précédente solution, on ajoute la quantité stoechiométrique du dérivé chloré du bore à 0°. Après précipitation des sels de lithium (environ 15 min), on les filtre sous argon après avoir ajouté un volume de pentane identique à celui de la solution réactionnelle. La phase organique est distillée sous vide secondaire après évaporation des solvants.

(Butadiényl-2,3)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane (5b)

0.02 mole de butyllithium, 0.02 mole (2.16 g) de TMEDA, 0.02 mole (1.08 g) de butyne-2 et 0.02 mole (3.24 g) de chloro-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane.

(Triméthylsilyl-3 propyne-2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane et (triméthylsilyl-1 propadiène-1,2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane (8b)

0.02 mole de butyllithium, 0.02 mole (2.16 g) de TMEDA, 0.02 mole (2.24 g) de propynyl-2 yl triméthylsilane et 0.02 mole (3.24 g) de chloro-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane.

(Diméthyl-4,4 pentyne-2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane et (diméthyl-4,4 pentyne-2)yl-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane (9b)
 0.02 mole de butyllithium, 0.02 mole (2.16 g) de TMEDA, 0.02 mole (1.96 g) de diméthyl-4,4 pentyne-2 et 0.02 mole (3.24 g) de chloro-2 triméthyl-4,4,6 dioxo-1,3 bora-2 cyclohexane.

Condensations des composés insaturés en -2 du bore sur le butyraldéhyde et la cyclohexanone

Le mode opératoire des condensations étant le même dans chaque cas, il ne sera détaillé que dans un seul cas.

Addition sur le mélange $(C_6H_{13}O)_2BCH(CH_3)CH=CH_2 + (C_6H_{13}O)_2BCH_2CH=CHCH_3$

(1) *Butanal*

(a) 0.01 mole (2.68 g) de mélange en solution dans 20 ml d'éther anhydre et 0.01 mole (0.72 g) de butanal dans 10 ml d'éther anhydre. Faible effet thermique ($\approx 2^\circ$). Agitation 1 h. Hydrolyse par une solution d'acide chlorhydrique à 10%. Extraction par 10 fois 1 ml d'éther. Produit brut étudié en CPV (Rdt. 81%). On obtient $C_3H_7CH(OH)CH_2CH=CHCH_3$ (74%) isolé par CPV et $C_3H_7CH(OH)CH(CH_3)CH=CH_2$ (26%) identifié par comparaison avec un échantillon de produit authentique.

(b) Condensation dans le tétrahydrofuranne à reflux. 0.005 mole (1.34 g) de boronate dans 10 ml de tétrahydrofuranne et 0.005 mole (0.36 g) de butanal dans 5 ml de tétrahydrofuranne. Reflux 2 h. Hydrolyse par 20 ml FCl 10%. (Rdt. 79%; alcool linéaire 72%, alcool ramifié 28%).

(c) Condensation dans le tétrahydrofuranne en présence de $MgBr_2$. 0.005 mole (1.34 g) de boronate dans 10 ml de tétrahydrofuranne, 0.13 g de $MgBr_2$, 0.005 mole (0.36 g) de butanal dans 5 ml de THF. Reflux 2 h. (Rdt. 80%; alcool linéaire 71%, alcool ramifié 29%).

(2) *Cyclohexanone*

(a) 0.005 mole (1.34 g) de boronate dans 10 ml d'éther, 0.005 mole (0.49 g) de cyclohexanone dans 5 ml d'éther.

(b) Condensation dans le tétrahydrofuranne à reflux en présence de $MgBr_2$. 0.005 mole (1.34 g) de boronate dans 10 ml de THF, 0.13 g de $MgBr_2$ et 0.005 mole (0.49 g) de cyclohexanone dans 5 ml de THF. (Rdt. 40%; alcool linéaire 49%, alcool ramifié 51%).

Addition sur le (butène-2)yl-1 boronate d'hexyle

(1) *Butanal*

0.005 mole (1.34 g) de boronate, 0.005 mole (0.36 g) de butanal. (Rdt. 80%; alcool ramifié 100%).

(2) *Cyclohexanone*

0.005 mole (1.34 g) de boronate, 0.005 mole (0.4 g) de cyclohexanone. (Rdt. 80%; alcool ramifié 100%).

Addition sur le mélange $(C_4H_9O)_2BCH(C_3H_7)CH=CH_2$ et $(C_4H_9O)_2BCH_2CH=CHC_3H_7$

(1) *Butanal*

0.0025 mole (0.6 g) de boronate, 0.0025 mole (0.18 g) de butanal. (Rdt. 85%; alcool linéaire 95%; alcool ramifié 5%.)

(2) Cyclohexanone

0.0025 mole (0.6 g) de boronate, 0.0025 mole (0.25 g) de cyclohexanone. (Rdt. 84%; alcool linéaire 95%, alcool ramifié 5%.)

Addition sur le (méthyl-3 propadiène-1,2)yl-1 boronate d'hexyle

Butanal

0.0025 mole (0.66 g) de boronate, 0.0025 mole (0.18 g) de butanal. (Rdt. 70%; alcool propargylique 93%, alcool allénique 7%.)

Bibliographie

- 1 a. E Favre et M. Gaudemar, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 262 (1966) 1332; b. C.R. Acad. Sci. Sér. C, 263 (1966) 1543; c. C.R. Acad. Sci. Sér. C, 272 (1971) 111; d. Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 3724.
- 2 J. Blais, J. Soulié et P. Cadiot, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 271 (1970) 589.
- 3 Ph. Miginiac et C. Bouchoule, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 4136.
- 4 W.G. Woods et P.L. Strong, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 371.
- 5 E.J. Corey, H.A. Kirst et J.A. Katzenellenbogen, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 6314.
- 6 W. Gerrard et M.F. Lappert, J. Chem. Soc., (1955) 3084.
- 7 E.C. Hughes, Can. Pat. 603708 (1961); U.S. Pat. 884547 (1960).
- 8 a. W.G. Woods, I.S. Bengelsdorf et D.L. Hunter, J. Org. Chem., 31 (1966) 2677;
b. W.G. Woods, et P.L. Strong, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 4667;
c. R.H. Fish, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1970) 4435;
d. H.D. Smith Jr. et R.J. Brotherton, Inorg. Chem., 9 (1970) 2443.
- 9 B.M. Miskhallov, A.Y. Bezmenov et L.S. Vasil'ev, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 167 (1966) 590.
- 10 A. L'Honoré, J. Soulié et P. Cadiot, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 275 (1972) 229.
- 11 G. Guillermin, Thèse d'Etat Paris, 1971.
- 12 C. Charrier, Thèse d'Etat Paris, 1968.
- 13 J. Bénaim, Thèse d'Etat Paris, 1968.
- 14 J. Blais, Thèse 3ème Cycle Paris, 1970.
- 15 Ch. Prevost, M. Gaudemar, F. Gaudemar, L. Miginiac et M. Andrac, Bull. Soc. Chim. Fr., (1959) 679.
- 16 M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 1475; Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 979.
- 17 K.W. Wilson, J.D. Roberts et W.G. Young, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 218.
- 18 Ph. Miginiac, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 1077.
- 19 H. Felkin et C. Frajerman, Tetrahedron Lett., (1970) 1045; J.E. Norlander, W.G. Young et J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 494.
- 20 A. Jean, Thèse d'Etat Paris, 1972.
- 21 M. Gaudemar, Ann. Chim., (1956) 937.
- 22 D.A. Tarbell, Organic Reactions, Wiley, New York, 1944, Vol. 2, 22.
- 23 P.J. Garner, Brit. Pat. 630708 (1961).
- 24 G.H. Birum et J.L. Dever, U.S. Pat. 3064032 (1962).
- 25 B.M. Mikhailov et F.B. Tutorskaya, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 123 (1958) 479.