

## SUR LA RÉACTION DE REFORMATSKY

### I. PRÉPARATION ET RÉACTIVITÉ DES ORGANOZINCIQUES ISSUS DE DIVERS CROTONATES D'ALCOYLES

RENÉ COUFFIGNAL et MARCEL GAUDEMAR

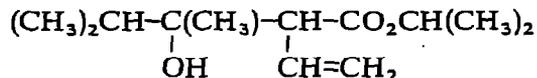
Université de Paris VI, Laboratoire de Synthèse Organométallique, Bâtiment F, 11 Quai Saint-Bernard,  
75005 Paris (France)

(Reçu le 10 février 1973)

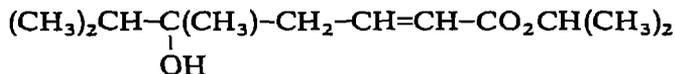
#### SUMMARY

Organozinc compounds derived from isopropyl- $\gamma$ -bromocrotonate or *t*-butyl- $\gamma$ -bromocrotonate yield, after hydrolysis, only isopropyl- or *t*-butyl vinyl acetate; the allylic transposition as regards the original bromo esters is therefore complete.

The one-step condensation of the methyl isopropyl ketone with isopropyl- $\gamma$ -bromocrotonate and zinc, carried out in methylal at 0°, gives only the  $\beta$ -hydroxy ester after hydrolysis:



When the alkoxide corresponding to this hydroxy ester is heated, a state of equilibrium is reached; upon hydrolysis, only the  $\delta$ -hydroxy ester,



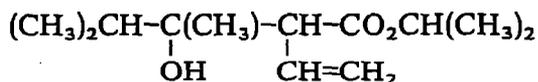
corresponding to the thermodynamically most stable zinc salt, is obtained.

Various properties of the reaction are studied.

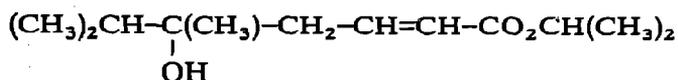
#### RÉSUMÉ

Les organozinciques issus du  $\gamma$ -bromocrotonate d'isopropyle ou du  $\gamma$ -bromocrotonate de tertiobutyle conduisent uniquement, après hydrolyse, aux vinylacétates d'isopropyle ou de tertiobutyle; la transposition allylique est donc totale par rapport aux bromesters de départ.

La condensation en une étape, à 0° et au sein du méthylal, de la méthylisopropylcétone avec le  $\gamma$ -bromocrotonate d'isopropyle en présence de zinc, fournit, après hydrolyse, le seul  $\beta$ -hydroxyester



Le chauffage de l'alcoolate correspondant à cet hydroxyester provoque l'équilibration de la réaction ; ce processus peut se poursuivre jusqu'à ce que l'on isole uniquement, après hydrolyse, le  $\delta$ -hydroxyester.



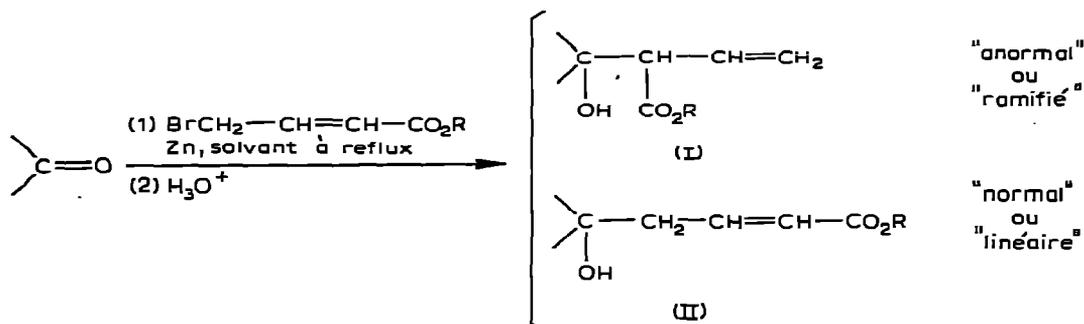
correspondant à l'alcoolate thermodynamiquement le plus stable.

Divers facteurs de la réaction sont étudiés.

## INTRODUCTION

La condensation d'un dérivé carbonylé avec un  $\gamma$ -bromocrotonate d'alcoyle, au reflux du solvant et en présence de zinc, est susceptible de conduire à deux hydroxyesters éthyléniques (I) et (II) :

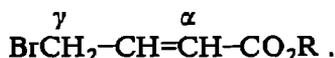
### SCHÉMA 1



R = CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Solvants : benzène, benzène + éther, éther

L'hydroxyester (I), qualifié d'"anormal" par différents auteurs, résulte d'une transposition allylique par rapport à la structure du bromester de départ ; l'hydroxyester (II) est considéré comme le produit "normal" de la réaction<sup>1-9</sup>. Nous préférons substituer respectivement aux termes d'"anormal" et de "normal" ceux de "ramifié" et de "linéaire", suivant que la réaction s'effectue par le carbone  $\alpha$  ou le carbone  $\gamma$  du bromester :



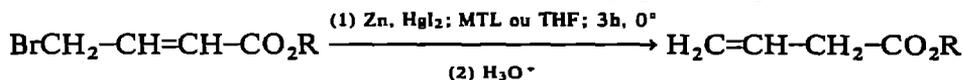
D'autre part, on ne sait pas si les synthèses précédentes sont sous contrôle cinétique ou sous contrôle thermodynamique. En effet, au reflux du solvant, l'un des hydroxyesters peut se déduire de l'autre par équilibration éventuelle de la réaction au stade alcoolate, comme cela a été montré en série saturée<sup>10,11</sup>.

La vérification de cette hypothèse, déjà émise antérieurement<sup>12</sup>, nécessitait

par conséquent des condensations à température aussi basses que possible. A priori, deux voies pouvaient être envisagées pour atteindre ce but : soit l'emploi de la méthode en deux temps avec préparation de l'organozincique intermédiaire<sup>13-16</sup>, soit l'utilisation de la méthode en une étape avec choix d'un solvant adéquat, technique proche de la synthèse originelle de Reformatsky. Cette dernière voie a été retenue, comme nous le verrons plus loin.

## I. PRÉPARATION DES ORGANOZINCIQUES ISSUS DES $\gamma$ -BROMOCROTONATES D'ALCOYLES

Au sein du méthylal (MTL) ou du tétrahydrofurane (THF), les  $\gamma$ -bromocrotonates d'éthyle, d'isopropyle ou de tertiobutyle attaquent le zinc en présence d'une quantité catalytique d'iodure mercurique. Après hydrolyse et distillation, seuls les deux derniers bromesters conduisent à l'ester non conjugué correspondant\* :



R = i-Pr ou t-Bu

Les crotonates d'isopropyle ou de tertiobutyle ne se forment pas dans ces conditions, contrairement à ce qui est observé à partir de l'énolate lithien issu de  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{Et}$ <sup>17</sup>. Les rendements en organométallique apparaissent très moyens, malgré les changements de solvant et l'abaissement de la température (Tableau 1). L'hypothèse de l'évolution de l'organozincique au cours de la synthèse est retenue. Aussi, les condensations ultérieures avec les composés carbonylés ont toutes été réalisées en un temps.

## II. RÉACTIVITÉ DES ORGANOZINCIQUES ISSUS DES $\gamma$ -BROMOCROTONATES D'ALCOYLES DANS LA RÉACTION DE REFORMATSKY

### 1. Mise en évidence de l'équilibration

Au sein du méthylal et à 0°, le  $\gamma$ -bromocrotonate d'isopropyle attaque le zinc

TABLEAU 1

### PRÉPARATION DES ORGANOZINCIQUES ISSUS DES $\gamma$ -BROMOCROTONATES

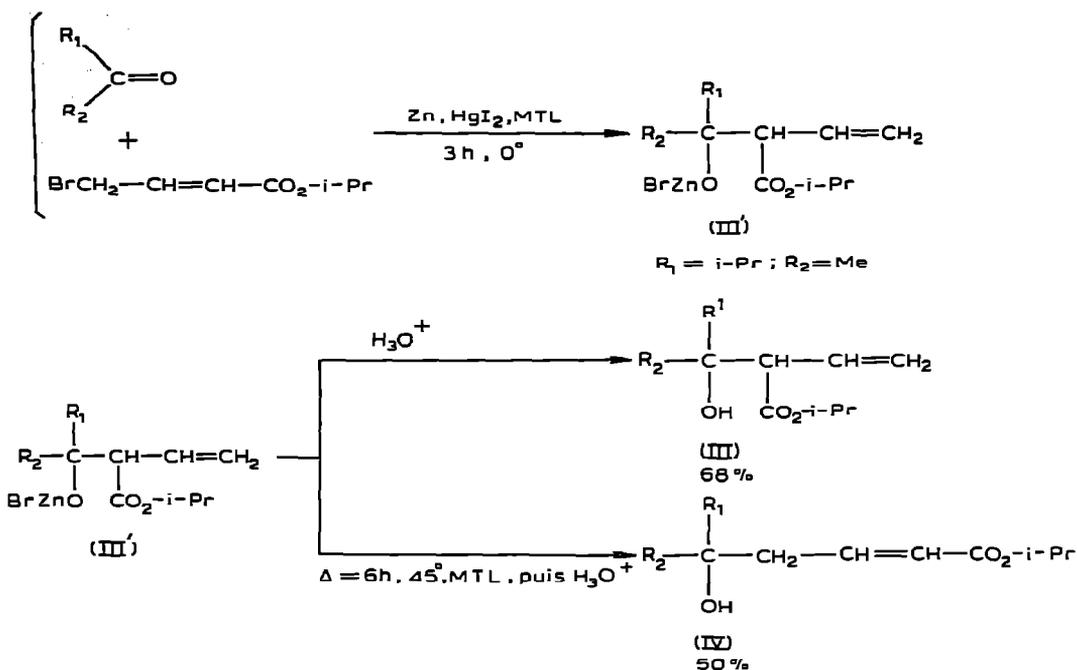
$\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{R}$

R	Solvant	Température (°C)	Rdt. <sup>a</sup> (%)
$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	MTL	0, +3	0
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	THF	-15, -20	32
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	MTL	0-5	50
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	THF	+20	10
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	THF	-15	42
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	THF	-30	37
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	MTL	0, +5	46

<sup>a</sup> Le rendement est calculé sur la quantité de butène-3 oate d'alcoyle distillé.

\* L'organozincique issu du  $\gamma$ -bromocrotonate d'éthyle ne conduit qu'à des produits de polycondensation.

## SCHÉMA 2



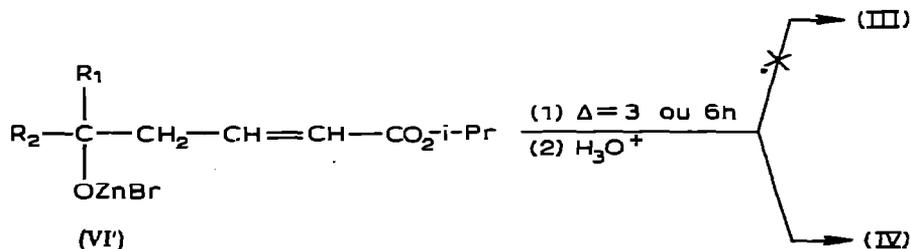
en présence de méthylisopropylcétone pour conduire, après les traitements classiques, au seul  $\beta$ -hydroxyester "ramifié" (III) avec un rendement de 68 % (Schéma 2).

Par contre, le chauffage de l'alcoolate (III') dans le méthylal pendant 6 h à 45° est responsable de la formation, après hydrolyse, de l'unique  $\delta$ -hydroxyester "linéaire" (IV) (50%).

Cette équilibration de la réaction a de nouveau été démontrée de la manière suivante: reprise de la synthèse précédente, mais à 20°, puis partage en deux parties égales des produits de la réaction: (a) la première fraction, hydrolysée après 3 h de contact, donne 67% d'hydroxyesters (III) et (IV), se répartissant en 94% de (III) pour 6% de (IV); (b) la seconde fraction n'est hydrolysée qu'après être restée 26 jours à 20°: seul l'hydroxyester (IV) est alors présent avec un rendement de 42%.

La réaction de Reformatsky à partir des  $\gamma$ -bromocrotonates d'alcoyles peut donc être équilibrée. L'exemple ci-dessus montre, d'autre part, que l'hydroxyester (III) est le produit cinétique de la condensation, alors que l'isomère "linéaire" (IV) représente le produit thermodynamique.

Comme il fallait s'y attendre, l'étude de l'équilibration à partir de l'alcoolate



(IV') ne permet de retrouver, après hydrolyse, que l'hydroxyester "linéaire" (IV) avec des rendements de 85 à 89%. L'hydroxyester "ramifié" (III) n'est pas décelé dans ces conditions.

## 2. Influence de la nature du solvant et de la nature du dérivé carbonyle sur l'équilibration

Le passage d'un hydroxyester "ramifié" à son isomère "linéaire" correspondant dépend, entre autres, des natures du dérivé carbonyle de départ et du solvant réactionnel.

L'influence de ce dernier a été étudiée de la façon suivante : obtention de l'alcoolate (III') comme indiqué au Schéma 2, introduction à 0° du solvant choisi, puis chauffage à 45° pendant 1 h. Précisons que pour le méthylal (MTL), le tétrahydrofuranne (THF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO), il s'agit davantage d'un changement de solvation que d'un changement de solvant (cas du benzène). Pour les trois premiers solvants, les résultats (Tableau 2) montrent que l'équilibration est de plus en plus facile lorsque croît la basicité du solvant.

TABLEAU 2

EQUILIBRATION DE LA RÉACTION EN FONCTION DE LA NATURE DU SOLVANT. CONDENSATION EN PRÉSENCE DE ZINC DE LA MÉTHYLISOPROPYLCÉTONE AVEC LE  $\gamma$ -BROMOCROTONATE D'ISOPROPYLE

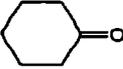
Solvant	Rdt. (%) hydroxyesters	Proportion des hydroxyesters	
		Ramifié (III)	Linéaire (IV)
MTL	65	71	29
THF	57	47	53
DMSO	45	0	100

Le cas du benzène a été traité non pas par comparaison avec les solvants précédents, mais par comparaison avec les résultats obtenus par Colonge et Varagnat<sup>6</sup>. Ces auteurs, condensant en présence de zinc la propanone avec le  $\gamma$ -bromocrotonate d'éthyle dans le benzène, constatent des rendements nuls en hydroxyesters à 40° et à l'ébullition, et un rendement de 23% à 60°. En ce qui nous concerne, nous savons que la condensation en présence de zinc de la méthylisopropylcétone avec le  $\gamma$ -bromocrotonate d'isopropyle, à 0° et dans le méthylal, conduit à l'alcoolate "ramifié" (III'). Si l'on procède alors au changement de solvant, le benzène étant substitué au méthylal, et si l'on chauffe pendant 1 h à 85°, l'hydroxyester "linéaire" (IV) est isolé, après hydrolyse, avec 32% de rendement. La rapidité de l'évolution de la réaction dépend donc à la fois de la nature du solvant et de la température à laquelle s'effectue l'équilibration.

Cette dernière est de plus influencée par la nature du dérivé carbonyle de départ. L'étude systématique, non exhaustive, permet de tirer les trois conclusions suivantes (Tableau 3) : à 0°, la nature du dérivé carbonyle conditionne l'obtention soit d'un seul, soit de deux hydroxyesters ; au cours du chauffage au stade alcoolate, elle détermine, d'une part, l'équilibration possible de la réaction, et d'autre part, elle influe sur la vitesse de cette équilibration.

TABLEAU 3

## INFLUENCE DE LA NATURE DU DÉRIVÉ CARBONYLÉ SUR L'ÉQUILIBRATION

$\text{>C=O}$	Conditions <sup>a</sup> expérimentales	Rdt. (%) hydroxyesters	Proportion hydroxyesters <sup>b</sup>	
			Ramifié	Linéaire
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	1	69	100	0
	2	60	100	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CHO}$	1	74	68	32
	2	68	68	32
	1	75	88	12
	2	64	80	20
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-CH}_3$	1	68	100	0
	2	50	0	100

<sup>a</sup> 1 : synthèse à 0° pendant 3 h (solvant, MTL); 2 : comme 1, puis chauffage pendant 6 h à 45° (solvant, MTL).

<sup>b</sup> Le passage d'un hydroxyester "ramifié" à son isomère "linéaire" n'a donc pas systématiquement lieu.

Les conclusions des paragraphes précédents recourent celles déjà faites à propos des  $\beta$ -hydroxyesters saturés<sup>10,11</sup>.

### 3. Influence de la nature du dérivé carbonyle et de la nature du groupe alcoyle de l'ester sur le résultat des condensations à 0°

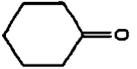
Dans les conditions de synthèse résumées dans le Schéma 2, le résultat cinétique de chaque condensation dépend des facteurs ci-dessus. En général, l'encombrement autour du groupe fonctionnel du dérivé carbonyle entraîne, tout du moins en ce qui concerne les cétones, une augmentation corrélative de la proportion en hydroxyester "linéaire" dans le mélange (Tableau 4). Il en est de même, bien que de façon moins nette, lorsque l'encombrement du groupe ester du  $\gamma$ -bromocrotonate d'alcoyle devient de plus en plus important (Tableau 5).

TABLEAU 4

## INFLUENCE DE LA NATURE DU DÉRIVÉ CARBONYLÉ. BROMESTER DE DÉPART:

 $\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{-i-Pr}$ 

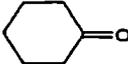
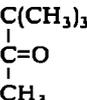
Conditions: MTL, 0°, 3h.

$\text{>C=O}$	Rdt. (%) hydroxyesters	Éb (°C/mm Hg)		Proportion	
		Ramifié	Linéaire	Ramifié	Linéaire
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	69	85-87/13		100	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-CH}_3$	68	37-40/0.02	76-79/0.02 <sup>a</sup>	100	0
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH}_3$	62	49-52/0.04	88-89/0.04	14	86
	75	56-58/0.02	93-96/0.02	88	12
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CHO}$	74	54-57/0.04	89-92/0.04	68	32

<sup>a</sup> Le point d'ébullition de l'hydroxyester correspondant, obtenu dans d'autres conditions opératoires, est indiqué sur ce tableau.

TABLEAU 5

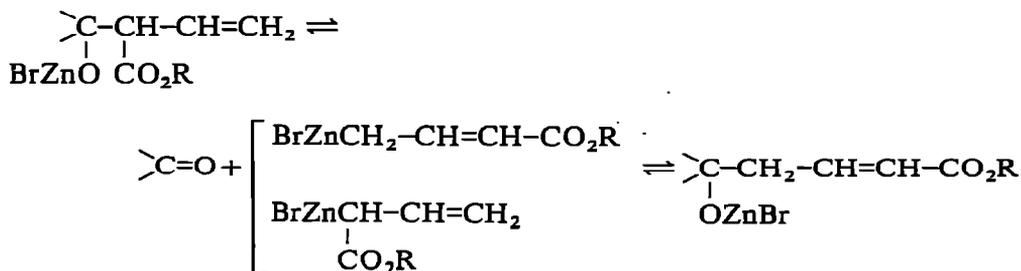
INFLUENCE DE L'ENCOMBREMENT DU GROUPE R DU BROMESTER  $\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{R}$   
Conditions: MTL, 0°, 3h.

$\text{>C=O}$	R	Rdt. (%) <sup>a</sup>	Éb (°C/mm Hg)		Proportion	
			Ramifié	Linéaire	Ramifié	Linéaire
	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	64	57-61/0.02		~100	traces
	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	75	56-58/0.02	93-96/0.02	88	12
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	70	61-65/0.02	98-103/0.02	72	28
	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	65	43-45/0.03	81-84/0.02	20	80
	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	62	49-52/0.04	88-89/0.04	14	86
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	62	43-47/0.02	85-88/0.02	19	81

<sup>a</sup> Rdt. (%) en hydroxyesters

## CONCLUSION

La condensation à température peu élevée d'un dérivé carbonyle avec l'organozincique issu d'un  $\gamma$ -bromocrotonate d'alcoyle peut donc s'effectuer sous contrôle cinétique. Cependant, le chauffage de "l'alcoolate cinétique", ou le maintien de celui-ci au sein du solvant réactionnel pendant un temps prolongé, peut provoquer son évolution vers l'isomère "linéaire", thermodynamiquement plus stable:



mais ce résultat n'est pas systématique.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### I. Préparation des $\gamma$ -bromocrotonates d'alcoyles

#### 1. Obtention des crotonates d'alcoyles

(a) Les crotonates d'éthyle et d'isopropyle ont été préparés par estérification classique de l'acide crotonique:  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (Éb<sub>68</sub> 66-68°) et  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (Éb<sub>67</sub> 75-76°).

(b) Le crotonate de tertiobutyle résulte de l'action du chlorure de crotonyle  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COCl}$ <sup>18</sup> sur l'alcool tertiobutylique, soit selon la technique décrite dans Organic Syntheses<sup>19</sup> (Rdt. 22%), soit selon la méthode de Normant et Deshayes<sup>20</sup>,

mais en présence de diméthylaniline (Rdt. 40%)  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{C(CH}_3)_3$  (Éb<sub>43</sub> 70–73°).

## 2. Obtention des $\gamma$ -bromocrotonates d'alcoyles

La bromation a été réalisée dans un ballon de 2 l au sein du tétrachlorure de carbone, à raison de 400 ml de solvant pour une mole de *N*-bromosuccinimide (NBS) et une mole de crotonate d'alcoyle. Le contenu du récipient est chauffé plusieurs h par une lampe UV ; la réaction est terminée lorsqu'il ne reste plus de NBS au fond du ballon.  $\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (Éb<sub>1,2</sub> 93–96°, Rdt. 70%),  $\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{CH(CH}_3)_2$  (Éb<sub>1,2</sub> 96–98°, Rdt. 63%),  $\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{C(CH}_3)_3$  (Éb<sub>0,06</sub> 52–54°, Rdt. 70%).

Les analyses de carbone, hydrogène et brome sont correctes. Les spectres de RMN, enregistrés sur appareil Perkin-Elmer R 12 (solvant :  $\text{CCl}_4$ , référence interne :  $\text{Si(CH}_3)_4$ ), indiquent la nette prépondérance de l'isomère  $\text{trans}(J(\overset{\text{H}}{\text{>C}}=\overset{\text{H}}{\text{<C}}) \approx 15 \text{ Hz})$  (traces d'isomère *cis*).  $J(\text{-CH}_2\text{-CH=C}) \approx 7.2 \text{ Hz}$ ;  $J(\text{-CH}_2\text{-C=CH-}) \approx 1.2 \text{ Hz}$ . IR spectres sont enregistrés sur appareil "HITACHI EPI-G2" étalonné suivant les tables de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée.  $\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ ,  $\nu(\overset{\text{>}}{\text{C}}=\overset{\text{<}}{\text{O}})$  1721,  $\nu(\overset{\text{>}}{\text{C}}=\overset{\text{<}}{\text{C}})$  1654  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{CH(CH}_3)_2$ ,  $\nu(\overset{\text{>}}{\text{C}}=\overset{\text{<}}{\text{O}})$  1717,  $\nu(\overset{\text{>}}{\text{C}}=\overset{\text{<}}{\text{C}})$  1655  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{BrCH}_2\text{-CH=CH-CO}_2\text{C(CH}_3)_3$ ,  $\nu(\overset{\text{>}}{\text{C}}=\overset{\text{<}}{\text{O}})$  1716,  $\nu(\overset{\text{>}}{\text{C}}=\overset{\text{<}}{\text{C}})$  1653  $\text{cm}^{-1}$ .

## II. Préparation des organozinciques issus des $\gamma$ -bromocrotonates d'alcoyles

Ils sont obtenus à partir de 0.075 mole de  $\gamma$ -bromocrotonate d'isopropyle ou de tertiobutyle, 4.9 g de Zn (0.075 at-g), d'une quantité catalytique d'iodure mercurique et de 45 ml de méthylal (MTL) ou de tétrahydrofuranne (THF). Au zinc, recouvert par 10 ml de solvant, nous ajoutons 1–2 ml de bromure pur et chauffons à reflux jusqu'à ce que le métal soit vigoureusement attaqué. Le milieu réactionnel est alors refroidi à la température indiquée dans le Tableau 1 et le reste du mélange bromester-solvant est additionné goutte à goutte en 2 h environ. Le temps de contact total des réactifs est maintenu pendant 3 h.

Après les traitements usuels, nous isolons les esters :  $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH(CH}_3)_2$  (Éb<sub>67</sub> 64–65°) et  $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-CO}_2\text{C(CH}_3)_3$  (Éb<sub>68</sub> 69–71°). Rdts. : voir Tableau 1. Les spectres IR et de RMN sont en accord avec les structures proposées.

## III. Réactivité des organozinciques issus des $\gamma$ -bromocrotonates d'alcoyles

### 1. Mode opératoire type pour les condensations à 0°

4.9 g de Zn (0.075 at-g) additionnés d'une quantité catalytique d' $\text{HgI}_2$ , sont recouverts par 10 ml de MTL. 1–2 ml de bromester pur (sur 0.075 mole) sont ajoutés, et le contenu du ballon réactionnel est chauffé pour réaliser une attaque vigoureuse du métal. Le milieu est alors refroidi à 0–5°, et le mélange bromester restant-dérivé carbonyle (0.075 mole), dilué dans 35 ml de MTL, est additionné goutte à goutte en 2–3 h. Le temps total de contact des réactifs est de 3 h à 0–5°.

Après hydrolyse acide, extraction à l'éther, lavage jusqu'à pH 7 et séchage sur  $\text{MgSO}_4$ , les  $\beta$ -hydroxyesters sont distillés rapidement, puis rectifiés. Les points d'ébullition et les rendements (condensations mole à mole) sont donnés dans les tableaux.

2. *Equilibration inverse*

L'alcoolate "linéaire" (IV') est obtenu par action de  $\text{BrZnCH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$  (solvant MTL)<sup>11</sup> sur l'hydroxyester (IV).

3. *Influence de la nature du solvant*

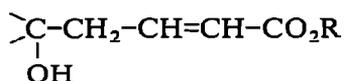
(a) La condensation de la méthylisopropylcétone avec l'organozincique issu du  $\gamma$ -bromocrotonate d'isopropyle est réalisée comme indiquée au III, 1.

30 ml de solvant (MTL, THF ou DMSO) sont alors ajoutés à 0°, puis le milieu réactionnel est porté à 45° pendant 1 h. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2. Les proportions en hydroxyesters ramifié et linéaire sont calculées à partir des quantités de produits distillés.

(b) Cas du benzène: la synthèse est réalisée comme indiquée en III, 1., 60 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  sont ajoutés. Le contenu est progressivement porté à 85°: durée 30 min (au cours de laquelle le MTL est chassé), puis chauffage pendant 1 h à 85°.

IV. *Caractéristiques physiques des  $\beta$ -hydroxyesters décrits*

Les analyses carbone-hydrogène sont correctes. Les spectres IR et de RMN sont en accord avec les structures proposées. Les spectres de RMN des  $\beta$ -hydroxyesters linéaires



montrent tous un couplage  $J(-\text{CH}=\text{CH}-)$  de l'ordre de 15 Hz, attribuable à une position *trans* des hydrogènes éthyléniques. Le couplage  $J(-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{C}}=\text{CH}-)$  est d'environ 1.2 Hz.

Les points d'ébullition sont indiqués dans les Tableaux 4 et 5.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. R. H. Jones, D. G. O'Sullivan et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1949) 1415.
- 2 J. English, J. D. Gregory et J. R. Trowbridge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 615.
- 3 A. S. Dreiding et R. J. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3717.
- 4 R. D. Schuetz et W. H. Houff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1839.
- 5 F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1519.
- 6 J. Colonge et J. Varagnat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 234.
- 7 J. Colonge et J. Varagnat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1453.
- 8 J. Colonge et J. P. Cayrel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3596.
- 9 L. Mangoni et M. Belardini, *Gazz. Chim. Ital.*, 91 (1961) 390.
- 10 B. Kurtev, M. Mladenova et B. Blagoev, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 271 (1970) 871.
- 11 M. Bellassoued, R. Couffignal et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 272 (1971) 1686.
- 12 (a) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, Benjamin, New York, 1965, p. 244; (b) M. Gaudemar, *Organometal. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 183.
- 13 J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3244.
- 14 F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2088.
- 15 J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2471.
- 16 N. Goasdoue et M. Gaudemar, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 17.
- 17 M. W. Rathke et D. Sullivan, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4249.
- 18 D. Biquard et P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1939) 1612.
- 19 *Organic Syntheses, Coll. Vol. 3*, Wiley, New York, 1955, p. 142.
- 20 J. F. Normant et H. Deshayes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2854.