

Journal of Organometallic Chemistry, 82 (1974) 103–111
© Elsevier Sequoia S.A. Lausanne — Printed in The Netherlands

STEREOCHIMIE DE LA REDUCTION DE CETONES ACYCLIQUES PAR L'HYDRURE DE TRIBUTYLETAIN

JEAN-PAUL QUINTARD et MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, Associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 6 juin 1974)

Summary

The stereochemistry of reduction of acyclic ketones with tributyltin hydride under ionic or free-radical conditions has been established. The results are discussed using the usual models of asymmetric induction. The stereochemistry of the products is little affected by the hydrostannation mechanism and the stereoselectivity in both cases is minor.

Résumé

La stéréochimie de la réduction, ionique ou radicalaire, de quelques cétones acycliques par l'hydrure de tributylétain a été établie. Les résultats sont interprétés à l'aide des modèles classiques d'induction asymétrique. On constate d'une manière générale peu de différences stéréochimiques en fonction du mécanisme d'hydrostannation et des stéréosélectivités relativement faibles.

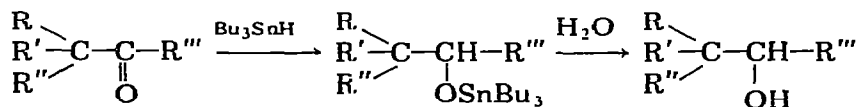
I. Introduction

Dans une publication précédente, consacrée à la stéréochimie de la réduction des cyclohexanones par l'hydrure de tributylétain [1], nous rappelions que peu de travaux avaient été consacrés, jusque là, à l'aspect stéréochimique de ce type de réduction [2,3,4]. Depuis, et malgré une meilleure connaissance des mécanismes d'hydrostannation [1,5,6], seule une étude concernant les acylferrocènes [7] a été publiée.

Nous rapportons ici, les résultats relatifs à la réduction de quelques cétones non cycliques. Nous tenterons de les interpréter tant sur le plan de la réactivité, que de la stéréochimie.

II. Résultats et discussion

L'hydrostannation de cétones possédant un centre asymétrique en α du carbonyle, conduit à deux alcoxyétains diastéréoisomères, qui, par hydrolyse, donnent les alcools secondaires correspondants, généralement dosables par chromatographie en phase gazeuse:



L'étude de la stéréochimie de la réduction sera en fait celle de l'hydrostannation, puisque l'hydrolyse ne fait intervenir que la rupture de la liaison Sn—O.

On sait que le mécanisme de l'hydrostannation dépend essentiellement des conditions expérimentales [1,8]: mécanisme ionique au reflux du méthanol; réaction radicalaire en présence d'initiateur (irradiation ultraviolette ou azobisisobutyronitrile (AIBN)). Cette dualité du mécanisme ayant entraîné des différences stéréochimiques notables dans le cas des cyclohexanones substituées [1], nous avons poursuivi cette étude dans le cas des cétones acycliques.

Chaque composé carbonylé a été mis à réagir avec l'hydrure de tributylétain en quantité équimoléculaire dans deux types de conditions expérimentales: reflux du méthanol en excès pendant 20 h et chauffage des réactifs à 80°C en présence d'AIBN pendant 4 h.

Il faut rappeler que dans le cas des cyclohexanones, nous n'avons remarqué aucune influence notable des proportions relatives de réactants et que les alcoxyétains intermédiaires ne s'isomérisent pas en cours de réaction [1], ce qui implique un contrôle cinétique pour ces réductions*.

Les résultats que nous avons enregistrés sont rassemblés dans le Tableau 1. A côté des cétones pouvant conduire à deux alcools diastéréoisomères, nous avons mentionné les résultats obtenus sur quelques cétones sans carbone asymétrique (II, VIII, X), ainsi que sur l'aldéhyde hydratropique (I), afin d'évaluer l'influence des effets stériques au voisinage du centre réactionnel. Comme les rendements ne varient pas forcément de la même façon que les vitesses (V) de réaction**, nous avons effectué une étude par voie compétitive qui nous a permis d'obtenir, dans les conditions ioniques, la séquence suivante: $V(\text{I}) \gg V(\text{XI}) > V(\text{IX}) > V(\text{II}) > V(\text{VIII}) > V(\text{III})$. Ce résultat indique que l'addition est ralentie par les groupes volumineux, mais accélérée par les substituants attracteurs d'électrons.

Afin d'interpréter les résultats stéréochimiques, il est utile de rappeler brièvement les différents mécanismes mis en jeu.

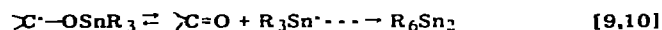
* Pour les cétones III (conditions ioniques et radicalaires) et VII (conditions ioniques), nous avons vérifié que les proportions d'alcools diastéréoisomères demeurent constantes au cours de la réaction, dans les limites de précision de l'analyse chromatographique.

** L'intervention de réactions parasites liées à la basicité des cétones (telle la décomposition de Bu_3SnH) pourrait limiter le rendement (déterminé en fin d'opération) simplement parce qu'il n'y a plus de réducteur. Le rendement de réduction observé ne refléterait alors pas uniquement la vitesse de réduction des cétones.

TABLE I
REDUCTION DE CETONES ACYCLIQUES PAR L'HYDRURE DE TRIBUTYLETAIN

No.	R-C(=O)-R'	MeOH (20 h reflux)		AIBN (4 h 80°C)	
		Rendement	érythro/thréo	Rendement	érythro/thréo
I	PhCH(Me)CH O	95		86	
II	PhCH ₂ CMe O	68		54	
III	PhCH(Me)CMe O	58	39/61	41	37/63
IV	PhCH(Me)CEt O	20	37/63	9.5	35/65
V	PhCH(Me)C-i-Pr O	0.8 ^a	28/72	2.2 ^a	37/63
VI	EtCH(Me)CMe O	48	46/54	12	48/52
VII	PhNCH(Me)CMe ^d O	64	8/92	19	20/80
VIII	MeOOC(Me) ₂ CMe O	38		31	
IX	MeOOCCH(Me)CMe O	73	55/45	49	42/58
X	MeOOCCH ₂ CMe O	85		89	
XI	MeOCH(Me)CMe O	39 ^b	47/53	56	52/48
XII	HOCH(Me)CMe O	76	54/46	45	53/47
XIII	PhCH(OH)CPh O	45 ^c	90/10	13 ^c	70/30

^a Les très faibles rendements enregistrés pour la cétone V sont vraisemblablement dus à l'encombrement stérique particulièrement important au voisinage du centre réactionnel, gênant l'entrée du nucléophile dans la réaction ionique et défavorisant l'hydrostannation dans la réaction radicalaire par suite de l'équilibre:

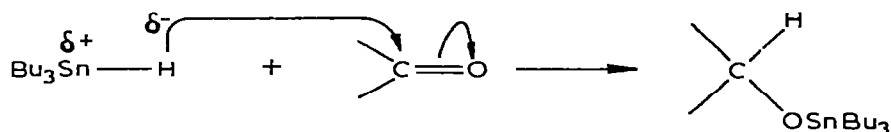


^b Le rendement très moyen observé est probablement dû au fait que la fonction éther est suffisamment basique pour catalyser la décomposition du stannane dans le méthanol [11]

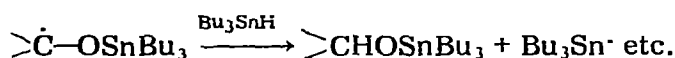
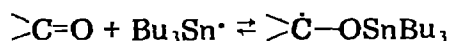
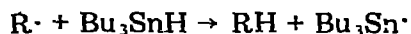
^c Dans le cas de la benzoïne, le rendement de 13% observé dans les conditions radicalaires est certainement dû à une mauvaise miscibilité des réactifs; en effet, en présence d'un excès de stannane ($\text{SnH}/\text{C}=\text{O} = 5$), on obtient une réaction quantitative conduisant à 71% de dihydrobenzoïne *méso* pour 29% de racémique. A partir des mêmes proportions de réactifs, la réaction ionique est quantitative en 4 h et donne un mélange *méso*/racémique = 88/12.

^d Résultats obtenus en collaboration avec le Professeur A. Lattes (Toulouse).

Dans le cas de l'addition ionique, il s'agit d'une attaque nucléophile de l'hydrure qui fixe directement la stéréochimie de l'addition:

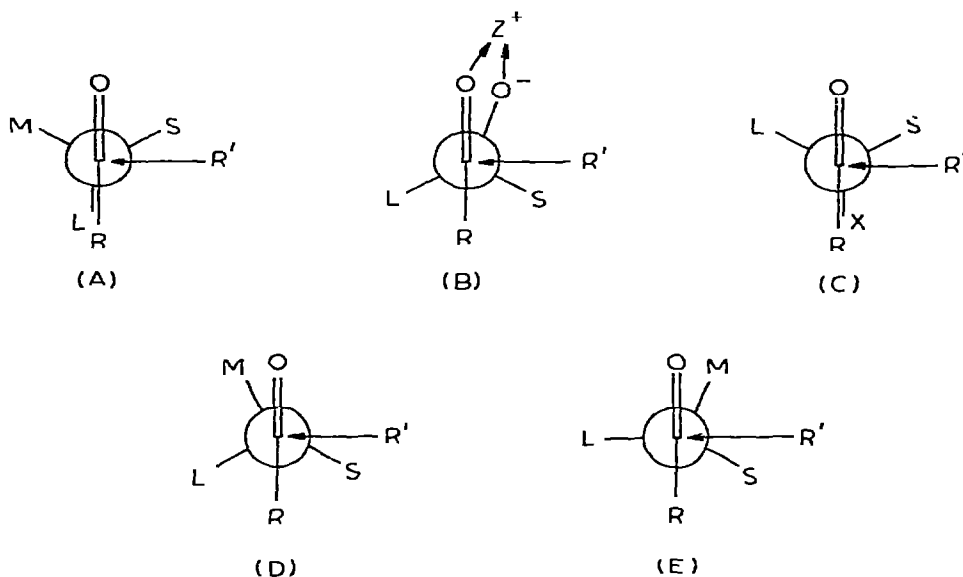


alors que dans le processus radicalaire, la stéréochimie est fixée au niveau de la réaction de transfert intervenant sur un radical alcoxystannique:



Dans chaque cas, à l'image du cas des cyclohexanones substituées [1], on admettra que l'état de transition ressemble aux réactants (cétone ou radical alcoxystannique), de façon suffisante pour que les paramètres stériques aient une incidence directe sur les énergies des états de transition.

De ce fait, les interprétations de stéréosélectivité pourront s'appuyer sur les modèles classiques d'induction asymétrique décrits dans la littérature.



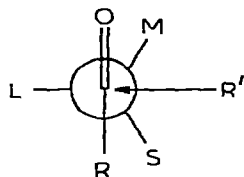
Les premiers proposés ont été les modèles de Cram [12–13] “ouvert” (A) et “rigide” (B), ainsi que le modèle dipolaire [14] (C) (répulsion entre le carbonyle et un groupe attracteur d'électrons); la prédominance d'un diastéréoisomère est justifiée par l'existence d'une face moins encombrée (du côté du substituant le plus petit (S) qui subit de préférence l'entrée du nucléophile.

Ces modèles ont été critiqués par la suite (en particulier A), et deux autres modèles dus respectivement à Karabatsos [15] (D) et à Felkin [16–17] (E) ont été proposés.

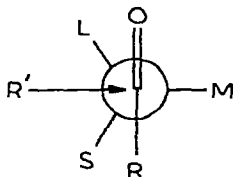
En ce qui concerne les cétones III à VI, les résultats peuvent être interprétés indifféremment par les modèles A, D ou E que l'on soit dans des conditions ioniques ou radicalaires; on constatera que mis à part le cas de V, dont le résultat doit être considéré avec prudence, compte tenu du très faible rendement, il y a peu de différences stéréochimiques entre l'un ou l'autre processus.

Pour les cétones VII, IX, XI, XII et XIII, l'interprétation est plus complexe du fait de la présence de groupes polaires: dans tous les cas, une compétition peut intervenir entre des états de transition "ouverts" ou "rigides".

De plus, selon le modèle de Felkin, c'est maintenant le groupe attracteur d'électrons qui a tendance à se placer en "anti" de l'entrée du nucléophile.



stabilisé si L
est électronégatif
(Ea)



stabilisé si M
est électronégatif
(Eb)

On peut s'attendre à ce que cet effet soit plus marqué dans le cas d'un mécanisme ionique (attaque nucléophile avec développement de charges négatives dans l'état de transition) plutôt que pour un mécanisme radicalaire, bien que ce dernier soit probablement accompagné d'un certain caractère polaire [5-6].

Dans le cas de la cétone VII, le résultat stéréochimique pour la réaction radicalaire serait ainsi lié essentiellement à la taille du substituant aminé, et l'augmentation de la sélectivité dans les conditions ioniques, au fait que ce substituant est à la fois le plus gros et le plus électronégatif (stabilisation nette de l'état de transition Ea). Bien que pour la cétone XI les chiffres soient très peu différents, on pourrait peut-être avancer une explication du même type pour justifier la légère préférence pour l'un ou l'autre des diastéréoisomères; CH₃ étant légèrement plus encombrant que OCH₃, Ea serait plutôt favorisé pour un mécanisme radicalaire, et Eb, dans les conditions ioniques.

En ce qui concerne les cétones XII et XIII, la présence d'un hydroxyle en α du carbonyle doit favoriser les formes chélatées et par conséquent, correspondre plutôt au modèle de Cram rigide (B). La sélectivité est ensuite déterminée par les différences d'encombrement des deux faces du modèle, ce qui rend compte de la plus grande sélectivité dans le cas de la benzoïne.

Néanmoins, il nous apparaît difficile d'interpréter simplement la différence (cétone XIII) ou la similitude (cétone XII) de stéréochimie entre les processus radicalaires ou ioniques.

Enfin, il semble difficile de rendre compte du cas de la cétone IX; cette réduction fait intervenir probablement une compétition entre des états de transition du type Ea, conduisant à l'alcool *thréo*, et des états de transition chélatés entraînant la formation d'isomère *érythro*, la chélation intervenant probablement entre l'atome d'étain et la fonction ester.

Conclusion

Il est possible, dans beaucoup de cas, d'interpréter les résultats stéréochimiques que nous présentons, en utilisant les modèles classiques d'induction asymétrique. Ceci est particulièrement net dans le cas où les différents substituants en

α du carbonyle, présentent une faible polarité. Il n'en est pas de même en présence d'un groupe électronégatif (sauf peut-être pour les α -cétols, où le modèle rigide semble être général [18]) car les interprétations, et par conséquent d'éventuelles prévisions, se heurtent à la difficulté du choix du modèle adéquat et ce, même dans le cas des aminocétones [19].

Remarquons enfin, que contrairement au cas des cyclohexanones substituées, il n'y a en général, que de très faibles différences de stéréochimie selon le mécanisme d'hydrostannation, et que dans la plupart des cas, il n'est pas possible de les interpréter simplement, en l'absence de résultats complémentaires.

Partie expérimentale

I. Matières premières

Les cétones II, VI, X, XII et XIII ainsi que l'aldéhyde hydratropique sont des produits commerciaux purifiés avant usage. La cétone III est préparée par méthylation de la phénylacétone [20]. Les cétones IV et V sont obtenues par oxydation chromique des alcools secondaires issus de condensations magnésiennes sur l'aldéhyde hydratropique. La cétone VII nous a été aimablement fournie par le Professeur A. Lattes (Toulouse). Les cétones VIII et IX sont synthétisées par méthylation de l'acétyl acétate de méthyle dans le méthanol. La cétone XI est obtenue par méthylation du butyne-1 ol-3 suivie d'hydratation [21]. L'hydrure de tributylétain est obtenu par réaction d'échange entre l'oxyde de tributylétain et un composé à liaisons Si-H [2-24].

II. Réactions de l'hydrure de tributylétain avec les cétones

Toutes les réactions ont été effectuées sur des quantités équimoléculaires de dérivé carbonyle et d'hydrure de tributylétain (0.002 mole). Dans le cas des réactions effectuées au reflux du méthanol, les réactifs ont été chauffés 20 h à 65°C dans 0.02 mole de ce solvant.

Pour les réactions effectuées sous initiation radicalaire, les réactifs sont chauffés 4 h à 80°C en présence de 0.020 g d'azobisisobutyronitrile.

Dans le cas de la cétone III, le rapport *érythro*/*thréo* suivi pendant 50 h est toujours compris entre 37/63 et 39/61 dans les conditions ioniques et entre 36/64 et 37/63 dans les conditions radicalaires (colonne C; T 200°C; débit He 20 ml/min).

Pour la cétone VII, dans les conditions ioniques, le rapport *érythro*/*thréo* suivi pendant 24 h est compris entre 8/92 et 10/90 (colonne B; T 220°C; débit N₂ 30 ml/min).

L'étude compétitive a été réalisée dans le méthanol sur 0.002 mole de chacune des cétones (ou aldéhyde) I, II, III, VIII, IX et XI. L'addition d'un équivalent d'hydrure de tributylétain provoque surtout l'hydrostannation de I. Une seconde addition d'hydrure (3 équivalents) conduit alors aux rendements de réduction suivants après hydrolyse: I (91%); XI (75%); IX (56%); II(29%); VIII (15.5%) et III (12%).

III. Identification et dosage des alcools

Sauf dans le cas des dihydrobenzoïnes (où les dosages ont été effectués en

RMN, par intégration des signaux relatifs aux protons aromatiques apparaissant sous forme de singulets à 7.01 ppm pour l'isomère *dl* et à 7.09 ppm pour l'isomère *méso*, dans nos conditions expérimentales), les bilans stéréochimiques et les rendements ont été établis par chromatographie en phase gazeuse.

L'identification des isomères *érythro* et *thréo* est effectuée en se référant à des données bibliographiques ou par utilisation de la RMN (pour les alcools dérivant de IX et XI).

Tous les dosages chromatographiques ont été effectués en prenant le même coefficient de réponse pour les deux diastéréoisomères.

Les appareils utilisés sont soit un Varian Aerograph 1200 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (gaz vecteur N₂) soit un Intersmat IGC 12 MB équipé de catharomètres (gaz vecteur He). Nous avons utilisé pour cette étude les cinq colonnes suivantes:

Colonne A: 20% Carbowax 20M sur Chromosorb W 80-100 aw DMCS; longueur 2 m; diamètre 1/8 pouce.

Colonne B: 10% Carbowax 20M sur Chromosorb W 80-100 aw DMCS; longueur 3 m; diamètre 1/8 pouce.

Colonne C: 10% UCON 50HB 2000 sur Chromosorb W80-100 aw DMCS; longueur 2 m; diamètre 1/8 pouce.

Colonne D: 10% tritolylphosphate sur Chromosorb W 60-80 aw; longueur 3 m; diamètre 1/8 pouce.

Colonne E: 10% Carbowax 400 sur Chromosorb G 80-100 aw DMCS; longueur 2 m; diamètre 1/8 pouce.

Les rendements de réduction des composés I, II, VIII et X sont évalués sans difficultés avec les colonnes A, B ou C.

Les alcools diastéréoisomères résultant de la réduction des cétones III, IV et V sont dosés à l'aide de la colonne C (débit He 20 ml/min; T 200°C pour III et 220°C pour IV et V); ceux dérivant de VI, à l'aide de la colonne D (débit N₂ 20 ml/min; T 60°C). L'identification des isomères *thréo* et *érythro* est alors effectuée en se référant aux résultats de Gault et Felkin [25].

Les conditions de séparation des alcools dérivant de VII et leur identification nous ont été fournies par Lattes et collaborateurs. On opère avec la colonne B à 220°C et un débit d'azote de 30 ml/min [26]. Pour les alcools dérivant de IX et XI, l'identification a dû être effectuée par RMN (voir plus bas); dans ces deux cas, l'isomère *thréo* est moins retenu que l'isomère *érythro* lors de l'analyse CPV sur colonne polaire.

Les conditions opératoires sont les suivantes: pour les alcools dérivant de IX: colonne A + colonne C, débit He 18 ml/min; T 140°C (il est nécessaire de mettre les colonnes A et C en série car nous devons séparer VIII et IX ainsi que les 3 alcools résultant de leur réduction; en effet, IX est obtenu souillé d'une faible quantité de VIII); et pour les alcools dérivant de XI: colonne B; débit He 20 ml/min; T 110°C.

Les alcools dérivant de XII sont dosés à l'aide de la colonne E (débit He 50 ml/min; T 120°C) en se référant à des résultats parus dans la littérature [27].

Les études compétitives sont réalisées par voie chromatographique avec double étalonnage interne (mésitylène pour les cétones VIII, IX et XI et naphthalène pour les cétones ou aldéhyde I, II, et III). On opère avec la colonne B (T 180°C; débit He 22 ml/min).

Identification des alcools dérivant de IX et XI*

Elle a été réalisée par RMN, à 60 MHz après addition de tris(dipivaloyl-méthanatoeuropium): $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, cette méthode ayant déjà permis de déterminer des configurations et d'établir des bilans stéréochimiques par suite de l'exaltation des inéquivalences protoniques [28-33].

Ainsi, les signaux de chaque isomère sont bien séparés et il est même possible de réaliser un dosage par intégration. C'est l'étude du couplage J_{ab} de $\text{CH}_3\text{CH}_{(a)}(\text{OH})\text{CH}_{(b)}(\Sigma)\text{CH}_3$ ($\Sigma = \text{OCH}_3$ ou COOCH_3) qui permet l'attribution des configurations; sa valeur, qui n'est que peu perturbée par l'addition d' $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ (puisque $\text{Eu}(\text{dpm})_3/\text{ROH} \leq 0.10$), est mesurable soit par lecture directe soit par découplage du méthyle adjacent.

Méthoxy-3 butanols-2 diastéréoisomères. L'attribution est faite à partir d'un mélange d'alcools, obtenu par réduction de XI par LiAlH_4 qui donne 70% d'un isomère ayant une constante de couplage $J_{ab} = 3$ Hz et 30% d'un autre isomère présentant une constante de couplage $J_{ab} = 6.5$ Hz. (Les spectres sont enregistrés en solution à 20% dans CS_2 avec $\text{Eu}(\text{dpm})_3/\text{ROH} = 0.07$ et $T 12^\circ\text{C}$).

Comme l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires a été démontrée pour les alcools α alcoylés ou siloxylés [34,35], il est possible de sélectionner les conformations privilégiées pour les isomères *thréo* et *érythro*.

Etant donné que les valeurs de 2 et 12 Hz semblent couramment admises pour des couplages *gauche* et *anti* [36-39], le composé *érythro* doit avoir un J_{ab} plus faible que l'isomère *thréo*. La constante de couplage de 3 Hz est donc attribuée à l'alcool *érythro* ($\delta_a = 6.96$; $\delta_b = 5.58$ ppm) et celle de 6.5 Hz au *thréo* ($\delta_a = 6.04$; $\delta_b = 5.22$ ppm), ce qui est en accord avec les résultats enregistrés pour les α glycols [39].

Signalons que des concentrations plus faibles de chélate d'euporium ($\text{Eu}(\text{dpm})_3/\text{ROH} = 0.03$; 0.05; 0.065) ne modifient pratiquement pas les constantes de couplage J_{ab} ; il en est de même d'un refroidissement de 50°C .

Méthyl-2 hydroxy-3 butyrates de méthyle diastéréoisomères. L'attribution a été faite sur le mélange obtenu par réduction de IX dans les conditions radicalaires. L'étude RMN (solution à 20% dans CS_2 ; $\text{Eu}(\text{dpm})_3/\text{ROH} = 0.10$; $T 38^\circ\text{C}$) indique qu'il y a 58% d'un isomère présentant une constante de couplage $J_{ab} = 7$ Hz et 42% de l'autre isomère ($J_{ab} = 4$ Hz). Un raisonnement analogue au précédent fait attribuer la plus forte des constantes de couplage à l'alcool *thréo* ($\delta_a = 7.14$; $\delta_b = 4.30$ ppm) et la plus faible à l'isomère *érythro* ($\delta_a = 7.65$; $\delta_b = 4.85$ ppm). Ce résultat est confirmé par un travail récent qui décrit les spectres RMN de chacun des diastéréoisomères (en l'absence de chélate d'euporium [40]).

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur A. Lattes (Toulouse) pour la fourniture d'une des cétones utilisées dans ce travail ainsi que pour ses informations

* Etude réalisée en collaboration avec Monsieur M. Petraud.

concernant l'analyse des mélanges réactionnels, Monsieur M. Petraud (Bordeaux) pour l'analyse RMN de certains alcools diastéréoisomères et le Docteur H. Felkin (Gif-sur-Yvette) pour ses commentaires sur le manuscrit.

Bibliographie

- 1 J.P. Quantard et M. Pereyre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1950.
- 2 J. Valade, M. Pereyre et R. Calas, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 253 (1961) 1216.
- 3 H.G. Kuivila et O.F. Beumel Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1246.
- 4 J.C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 975.
- 5 J.Y. Godet et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C23.
- 6 G.L. Grady, J.R. Saucier, W.J. Foley, D.J. O'Hern et W.J. Weidmann, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 307.
- 7 H. Patin et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2764.
- 8 M. Pereyre et J.Y. Godet, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 3653.
- 9 H. Hülfgartner, B. Schroeder et W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C83.
- 10 J.Y. Godet, M. Pereyre, J.C. Pommier et D. Chevolleau, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) C15.
- 11 J.P. Quantard, Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1970.
- 12 (a) D.J. Cram et F.A. Abd Elhafez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 5828. (b) D.J. Cram et D.R. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1245.
- 13 D.J. Cram et K.R. Kopecky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1958) 2748.
- 14 J.W. Cornforth, R.H. Cornforth et K.K. Mathews, *J. Chem. Soc.*, (1959) 112.
- 15 G.J. Karabatsos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1367.
- 16 M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 2199.
- 17 M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 2205.
- 18 J.A. Katzenellenbogen et S.B. Bowlus, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 627.
- 19 H.K. Müller, J. Schuart, H. Baborowski et E. Müller, *J. Prakt. Chem.*, 315, (1973) 449.
- 20 E.M. Schultz, J.B. Bicking, S. Mickey et F.S. Crossley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1072.
- 21 D. Guillermin-Dron, M.L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 1417.
- 22 K. Itoi, Brevet Français n° 1368522, *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 2794; K. Itoi et S. Kumano, *Nogyo Kagaku Zasshi*, 70 (1967) 82.
- 23 K. Hayashi, J. Ivoda et I. Shihara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 81.
- 24 G.L. Grady et H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2014.
- 25 Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 742.
- 26 Dao Huy Gia, Thèse Sciences, Toulouse, 1970.
- 27 G. Manus, F.P. Mahn, V.S. Venturella et B.Z. Senkowski, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 367.
- 28 J.P. Begue, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2073 et réf. citées.
- 29 V.M. Potapov, V.M. Dem'yanovich et V.P. Zaitsev, *Dok. Akad. Nauk SSSR*, 207 (1972) 1366.
- 30 R.A. Auerbach et C.A. Kingsbury, *Tetrahedron*, 29 (1973) 1457.
- 31 H. Kakisawa et K. Imaye, *Nippon Kagaku Kaishi*, 6 (1973) 1238.
- 32 D. Plusquellec et F. Venien, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 277 (1973) 715.
- 33 J. Paasivirta, *Suomen Kemistilehti*, B46 (1973) 159.
- 34 L.P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1950.
- 35 J. Bouchulloux, Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1964.
- 36 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 37 A.A. Bothner By et C. Naar Colin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 743.
- 38 S.L. Spassov, *Tetrahedron*, 27 (1971) 1323.
- 39 G. Dana, J. Chucho et M.R. Monot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3308.
- 40 K. Maskens et N. Polgar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 109.