

SYNTHÈSE DIRECTE DE β -HYDROXYACIDES PAR RÉACTION DE RÉFORMATSKY

MONCEF BELLASSOUED, RENÉ COUFFIGNAL et MARCEL GAUDEMAR

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

(Reçu le 19 mars 1973)

SUMMARY

In tetrahydrofuran, the condensation of aldehydes and ketones with different salts of α -bromo acids yields, after hydrolysis, the corresponding β -hydroxy acids. This reaction can be brought about in a single stage, according to the Reformatsky traditional method, or else in two stages: preliminary preparation of the organozinc, then condensation with carbonyl compounds.

This method, applied to α -ethylenic aldehydes and ketones, leads to 1,2-addition products.

Different parameters of the reactions are studied. Some new β -hydroxy acids are described.

The stereochemistry of the reactions between organozinc of α -bromobutyric acid and benzaldehyde or acetophenone are little influenced by the nature of solvent.

RÉSUMÉ

Au sein du tétrahydrofuranne, la condensation des aldéhydes et des cétones avec divers sels d' α -bromacides en présence de zinc permet d'obtenir, après hydrolyse, les β -hydroxyacides correspondants. La réaction peut être conduite en une seule étape, selon la technique traditionnelle de Réformatsky, ou bien en deux étapes: préparation préalable de l'organozincique, puis condensation avec les dérivés carbonyles.

Cette méthode, appliquée aux aldéhydes et cétones α -éthyléniques, conduit aux produits d'addition 1,2.

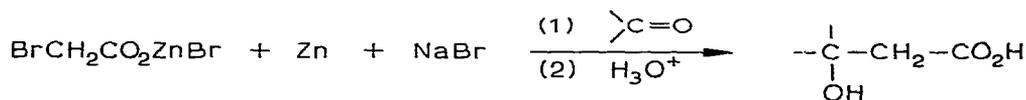
Divers paramètres de la réaction sont étudiés. Quelques β -hydroxyacides nouveaux sont décrits.

La stéréochimie des réactions entre l'organozincique de l'acide α -bromobutyrique et le benzaldéhyde ou l'acétophénone est peu sensible à la nature du solvant.

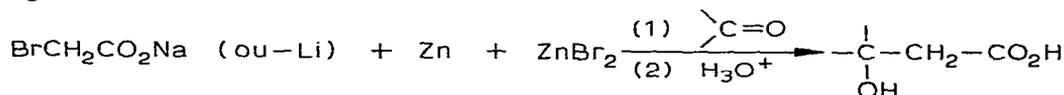
INTRODUCTION

Diverses méthodes directes et indirectes ont été employées pour la préparation des β -hydroxyacides. La plus ancienne, à notre connaissance, est la réaction de Réformatsky^{1,2} qui conduit, dans un premier stade, aux β -hydroxyesters, et par saponi-

se dissout en présence d'un équivalent de bromosel zincique $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{ZnBr}$. Dans ces conditions, l'attaque du zinc, en présence de dérivé carbonylé, est vigoureuse. Le bromure de sodium peut être avantageusement remplacé par le bromure de lithium, normalement soluble dans le THF.

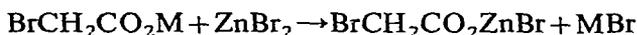


On peut également réaliser ces réactions à partir du bromosel de sodium ou de lithium $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ (ou Li) respectivement insoluble et peu soluble dans le THF. Il suffit d'ajouter un équivalent de bromure de zinc pour que le milieu devienne parfaitement homogène et que l'attaque du zinc, en présence de dérivé carbonylé, se fasse régulièrement.



Notons que les spectres infra-rouges des couples $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{ZnBr} + \text{NaBr}$ et $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Na} + \text{ZnBr}_2$, en solution dans le THF, sont superposables.

Par ailleurs, nous verrons plus loin que la stéréochimie de la réaction ne paraît pas être influencée par la nature du métal servant au blocage de la fonction acide. Il est donc probable que le bromosel $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \frac{1}{2}\text{Ba}$) réagisse sur ZnBr_2 suivant le schéma :



Le mécanisme de la réaction de Reformatsky est encore mal connu et fortement controversé ; en conséquence, il serait intéressant de savoir pourquoi les bromures de sodium ou de lithium ont un effet favorable sur cette réaction. Nous ne pouvons malheureusement pas proposer actuellement une explication cohérente car ces effets de sel sont souvent inattendus. Par exemple, dans le cas qui nous occupe, l'addition de type Grignard est favorisée ; par contre, au cours des synthèses organozinciques en série allylique, c'est le doublement de Wurtz qui devient prépondérant²¹. Enfin, dans les réactions organozinciques à partir des bromures propargyliques, le bromure de lithium se comporte, du point de vue transposition, comme le HMPT, mais sans avoir l'inconvénient de ralentir les additions sur les groupes carbonylés²¹. Autant de faits paraissant actuellement sans lien entre eux, si ce n'est une solvation énergétique du zinc par le sel.

Réactions avec les aldéhydes et cétones α -éthyléniques

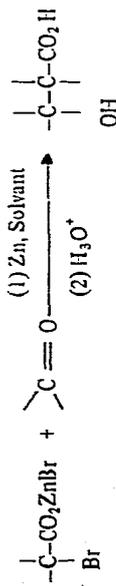
On sait que la condensation de l' α -bromoisobutyrate d'éthyle avec diverses cétones α -éthyléniques conduit aux produits d'addition 1,4¹³. Cependant, l'addition 1,2 est observée avec les bromesters mono ou non substitués en α ¹⁴.

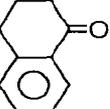
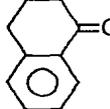
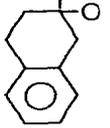
D'autre part, Ivanoff et coll.⁵ ont remarqué que dans le cas du réactif $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{MgX})\text{CO}_2\text{Na}$, le type de l'addition dépend de la structure de la cétone éthylénique.

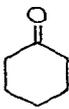
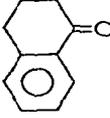
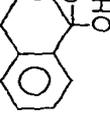
Dans notre cas, nous avons toujours observé des additions 1,2 quel que soit l'acide bromé, la cétone ou l'aldéhyde de départ (Tableau 1).

(Suite à la p. 14)

TABLEAU I



α -Bromacides	Dérivés carbonylés	β -Hydroxyacides ^a		Rendements (%)		Poids moléculaire		P.F. ^b	Solvants de recristallisation
		THF	méthylal	calc.	trouvé				
BrCH ₂ CO ₂ H	C ₆ H ₅ CHO	I	45	30	166	166	92.5	CHCl ₃ CCl ₄ + éther de pétrole	
	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	II	45		180	184	71.5		
CH ₃ CH(Br)CO ₂ H	C ₆ H ₅ C(O)C ₆ H ₅	III	50		242	242	217	Essence C	
	C ₆ H ₅ CHO	IV	42	40	180	179	Eb/0.05 mm		
	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	V	26		188	184	138-140		
	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	VI	52		194	195	175		
	C ₆ H ₅ C(O)C ₆ H ₅	VII	65		256	252	Eb/0.25 mm		
CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₃	CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₃	VIII	45		146	156	100-102	CCl ₄	
		IX	80 ^c		220	230			
	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	X	43		204	206			
	C ₆ H ₅ CH=CHCHO	XI	48		226	218			
	RC(CH ₃)=CHCHO ^d	XII	75 ^e		220	246			
	C ₆ H ₅ CH=CHC(O)CH ₃	XIII	92	42	194	194			
	C ₆ H ₅ CHO	XIV	56		224	224			
	m-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO	XV	50		208	204			
	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	XVI	85		270	279	136		
	C ₆ H ₅ C(O)C ₆ H ₅	XVII	60		186	187	79		
CH ₃ CH ₂ CH(Br)CO ₂ H		XVIII	80 ^c		234	232		CCl ₄ CCl ₄ cyclohexane + CHCl ₃	
									

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ $m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ $m\text{-CHOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$	XIX XX XXI	42 55 34	67 45 64	194 224 208	190.5 225 210.6	132 122 90	CHCl_3 éther de pétrole
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$	XXII	43	68	270	270	164	
			XXIII	62	48	186	184	88	éther de pétrole
			XXIV	47	50	234	234	105	CCl_4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$	XXV XXVI XXVII XXVIII XXIX	57 96 ^e 82 71 70	220 234 242 256 318	214 272 238 258 316	101.5	CCl_4 acétonitrile	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{Br})\text{CO}_2\text{H}$	$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$	XXX	54	66	282	280		acétonitrile
	$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$	XXXI XXXII	85 79	30	208 234	208 236		CHCl_3 ou toluène

^a La structure des différents β -hydroxyacides a été vérifiée par spectrographie IR, RMN, analyse élémentaire et dosage alcalimétrique. ^b Seuls ont été déterminés les points de fusion des hydroxyacides ne présentant pas d'isomérisie *érythro-threo*. ^c Nous n'avons recristallisé que les hydroxyacides obtenus à l'état impur. ^d R = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$. ^e Produit visqueux, non distillable et ne cristallisant pas.

Influence de divers facteurs.

Le solvant. Le tétrahydrofurane, employé à l'origine, peut être remplacé par le méthylal (MTL); l'organozincique du bromacétate d'éthyle est alors utilisé pour le blocage de la fonction acide. Pour les trois premiers termes, c'est-à-dire les acides bromacétique, α -bromopropionique et α -bromobutyrique, l'addition de NaBr ou de LiBr, en quantité équivalente à l'acide bromé utilisé, s'est avérée nécessaire pour obtenir les hydroxyacides correspondants.

Ce changement de solvant a permis d'augmenter le rendement pour quelques acides β -hydroxylés (composés XIX, XXI, XXII, XXIV et XXX du Tableau 1).

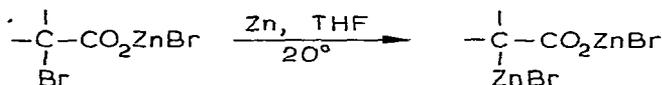
Les catalyseurs. L'utilisation de sels métalliques tels que HgI₂ ou HgBr₂, comme catalyseurs, facilite l'attaque du métal.

MÉTHODE EN DEUX ÉTAPES

Préparation des organozinciques

L'intérêt de la décomposition de la réaction de Réformatsky en ses deux étapes fondamentales, préparation de l'organométallique intermédiaire, puis condensation avec le dérivé carbonylé, a été fréquemment signalé à propos des α -bromesters, α -bromamides et α -bromonitriles¹⁴⁻¹⁶.

Nous avons vérifié que le principe de cette méthode était applicable aux α -bromacides. En effet, les organozinciques issus de ces derniers se préparent, à la température ambiante, suivant la réaction :



Cependant, les organozinciques issus des acides bromacétique et α -bromopropionique n'ont pu être préparés qu'après addition de NaBr ou LiBr, ou bien par action du zinc sur le bromosel de sodium soluble dans le THF en présence de ZnBr₂.

Afin d'évaluer le rendement en organométallique, nous avons dans chaque cas hydrolysé l'organozincique intermédiaire (Tableau 2).

TABLEAU 2

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}'-\text{C}-\text{CO}_2\text{ZnBr}^a \\ | \\ \text{ZnBr} \end{array}$$

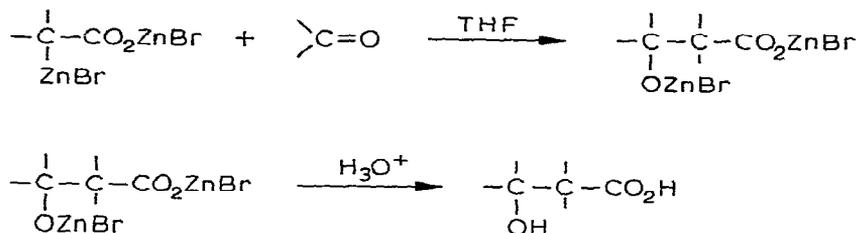
R	R'	Rendements (%) en organométallique ^b
H	H	42
H	CH ₃	57
H	CH ₂ CH ₃	64
H	CH(CH ₃) ₂	62
H	C ₆ H ₅	59
CH ₃	CH ₃	60

^a Ce mode d'écrire a été adopté sans préjuger de la structure réelle de l'organozincique.

^b Les rendements sont calculés par rapport à l'acide α -bromé de départ.

Addition sur les dérivés carbonylés

Opposés aux aldéhydes et aux cétones, les organozinciques précédents se comportent comme des réactifs de Grignard et conduisent, après hydrolyse, aux β -hydroxyacides correspondants selon le schéma réactionnel classique :



Nous avons ainsi synthétisé certains produits déjà préparés par la méthode en une seule étape. Le Tableau 3 montre que cette dernière technique conduit, en général à des rendements plus élevés que ceux obtenus par la méthode en deux temps.

TABLEAU 3

INFLUENCE DE LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE

β -Hydroxyacides	Méthode ^a	Rendements (%)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	a	45
	b	38
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	a	65
	b	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{Et})\text{CO}_2\text{H}$	a	92
	b	47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$	a	42
	b	45
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}[\text{CH}-(\text{CH}_3)_2]\text{CO}_2\text{H}$	a	85
	b	48
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$	a	82
	b	54

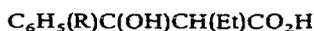
^a a, méthode en une étape dans le THF ; b, méthode en deux étapes dans le THF.

STÉRÉOCHIMIE DE LA RÉACTION

Rappelons que la stéréochimie de formation de divers β -hydroxycsters, amides ou nitriles par réaction de Réformatsky a fait l'objet de nombreux travaux. Les références sont indiquées dans un article récent¹⁷.

Dans notre cas, c'est-à-dire celui des β -hydroxyacides, nous avons étudié la stéréochimie de la réaction conduisant aux deux exemples suivants: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{Et})\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}(\text{Et})\text{CO}_2\text{H}$ pour lesquels les configurations de chaque diastéréoisomère sont connues¹⁸. Le Tableau 4 montre que, dans le THF ou le méthylal, la stéréochimie est sensiblement la même. L'emploi du DMSO diminue légèrement le pourcentage de l'isomère *érythro* dans le mélange. La con-

TABLEAU 4



R	Méthode ^a	Solvant	Erythro (%) dans le mélange
H	a	THF	60
H	a'	THF	58
H	a'	DMSO	52
H	b	MTL	57
H	c	THF	M = Na: 60
			M = Li: 57
			M = $\frac{1}{2}$ Ba: 56
H	c'	THF	M = Na: 62
			M = Li: 58
			M = $\frac{1}{2}$ Ba: 56
CH ₃	a	THF	60
CH ₃	a'	THF	60
CH ₃	a'	DMSO	53

^a a, Réformatsky en une étape à partir de $C_2H_5CH(Br)CO_2ZnBr$; a', Idem mais en deux étapes. b, Réformatsky en une étape à partir de $C_2H_5CH(Br)CO_2ZnBr + NaBr$. c, Réformatsky en une étape à partir de $C_2H_5CH(Br)CO_2M + ZnBr_2$; c', idem mais en deux étapes.

densation en une ou deux étapes, les autres facteurs étant analogues, fournit des résultats identiques. De plus, la condensation à -5° et au sein du THF, du benzaldéhyde avec l'organozincique issu de l'acide α -bromobutyrique, suivi d'un chauffage à reflux pendant 4 h, conduit à des hydroxyacides *érythro-thréo* présentant les mêmes pourcentages que ceux obtenus par une synthèse en deux étapes à -5° . Il est donc vraisemblable que la réaction est sous contrôle cinétique, même au reflux du solvant. Enfin, la nature du métal servant au blocage de la fonction acide ne semble pas avoir une influence appréciable sur la stéréochimie de la réaction.

CONCLUSION

Nous proposons une méthode rapide et générale de synthèse des β -hydroxyacides à partir des α -bromacides; elle évite la préparation des esters t-butyliques ou de triméthylsilyles et elle est très avantageuse chaque fois que l' α -bromacide est commercial.

Dans le cas contraire, les méthodes procédant au départ de l'acide lui-même, par l'intermédiaire des dianions, paraissent plus commodes.

PARTIE EXPERIMENTALE

(1) Matières premières.

Zinc. Le zinc utilisé est sous forme de tournures (0.1 mm d'épaisseur environ) obtenues à partir d'un lingot de métal électrolytique. Ce zinc ne subit aucune préparation particulière.

Dérivés carbonylés et α -bromacides. Ce sont des produits commerciaux.

Organozincique du bromacétate d'éthyle. Il est préparé selon la technique de

Curé et Gaudemar¹⁹ à partir de 0.1 mole de bromacétate d'éthyle.

Organozincique du bromure d'allyle. Cet organométallique est obtenu selon une méthode déjà décrite²⁰, à partir de 0.1 mole de bromure d'allyle.

Bromure de zinc. Il est préparé, à reflux du solvant, à partir de 18.8 g (0.1 mole) de bromure d'éthylène, 6.5 g de zinc (0.1 at. g) et 60 cm³ de THF.

(2) Synthèse des β -hydroxyacides à partir des bromosels zinciques
$$\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CO}_2\text{ZnBr} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$$

(a) *Synthèse en une seule étape dans le THF.* À l'organozincique du bromure d'allyle fraîchement préparé, nous ajoutons 0.08 mole d' α -bromacide goutte à goutte à 10–15°C. On introduit ensuite 0.08 mole de dérivé carbonylé ainsi que quelques miligrammes d'iodure mercurique (pour des raisons pratiques, le zinc nécessaire à la réaction de Réformatsky, soit 0.08 at. g, est ajouté lors de la préparation de l'organométallique servant au blocage de la fonction acide). Le mélange est alors chauffé à reflux jusqu'à disparition presque complète du métal.

Hydrolyse et extraction. Le contenu du ballon est versé dans de l'eau glacée acidulée. La phase organique est alors extraite à l'éther puis traitée par une solution de soude. L'hydroxyacide est régénéré de son sel par traitement à l'acide chlorhydrique concentré puis extrait de nouveau à l'éther. Après séchage sur MgSO₄, on chasse le solvant. Dans le cas des liquides, le produit brut est distillé sous vide. Dans le cas des solides, l'hydroxyacide est lavé à l'éther de pétrole et éventuellement recristallisé dans un solvant adéquat.

Remarque: pour la synthèse effectuée au sein du méthylal, le zincique du bromure d'allyle est remplacé par celui du bromacétate d'éthyle.

(b) *Synthèse en deux étapes. Préparation des organométalliques dans le THF.* Le bromosel zincique est préparé comme il est indiqué au-dessus en présence de l'excès de zinc nécessaire à la réaction qui va suivre. On ajoute des traces d'iodure mercurique. La réaction démarre après un léger chauffage. Le milieu est maintenu à la température ambiante sous azote. La préparation de l'organozincique dure 3 à 4 h.

Dans le DMSO. À l'organométallique préparé précédemment dans le THF, on ajoute à –5° et sous azote 20 ml de DMSO en 15–20 min. Le THF initial n'est pas chassé car il ne joue plus que le rôle de diluant.

Hydrolyse des organométalliques. Elle est réalisée directement dans le ballon en ajoutant vers 20°C et goutte à goutte 30 cm³ d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique. Après traitements usuels, l'acide est purifié soit par distillation, soit par cristallisation.

Condensation sur les dérivés carbonylés. Le dérivé carbonylé est ajouté goutte à goutte vers –5°C à l'organozincique. Le milieu est ensuite ramené à la température ambiante.

Hydrolyse et extraction. Elles sont effectuées comme dans la synthèse en une étape.

(3) Synthèse des β -hydroxyacides à partir des bromosels métalliques
$$\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CO}_2\text{M} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$$
 avec

$M = \text{Na}, \text{Li}, \frac{1}{2} \text{Ba}$

(a) *Préparation des bromosels.* Dans un tricol muni d'un agitateur mécanique,

on met 1 mole de MOH et 500 cm³ d'éther ordinaire. On introduit ensuite, goutte à goutte, un excès d' α -bromacide (1.25 mole environ). Le milieu est porté à ébullition pendant une journée. La bouillie formée est essorée et le précipité blanc obtenu lavé deux fois à l'éther puis séché dans le benzène par azéotropie.

(b) *Synthèse des β -hydroxyacides.* Au bromure de zinc, préparé en présence d'un excès de 0.1 at. g de zinc, on ajoute 0.1 mole de bromosel, 0.1 mole de dérivé carbonylé et 100 milligrammes de HgI₂. On chauffe à reflux jusqu'à la disparition du zinc.

Remarque: pour la synthèse des β -hydroxyacides en deux étapes, l'organo-métallique est préparé à l'ébullition et la condensation est effectuée vers -5°C .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. N. Réformatsky, *Ber.*, 20 (1887) 1210.
- 2 R. L. Shriner, *Organic Reactions*, vol. 1, Wiley, New-York, 1942, p. 1.
- 3 J. Maillard, M. Bernard et R. Morin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 244.
- 4 D. Ivanoff et A. Spassof, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1931) 19, 371 et 377.
- 5 D. Ivanoff, M. Minova et T. Christova, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1932) 1321.
- 6 B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 1848.
- 7 D. A. Conforth, A. E. Opara and G. Read, *J. Chem. Soc.*, (1969) 2799.
- 8 G. W. Moersch et A. R. Burkett, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1149.
- 9 S. Watanabe, K. Suga, T. Fujita et K. Fujiyoshi, *Israel J. Chem.*, 8 (1970) 731.
- 10 A. Horeau, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3227.
- 11 M. Bellassoued, R. Couffignal et M. Gaudemar, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) C33.
- 12 J. Jaques et C. Weidmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1478.
- 13 J. C. Dubois, J. P. Guette et H. B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3008.
- 14 J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2471.
- 15 J. Curé et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 264 (1967) 97.
- 16 N. Goasdoue et M. Gaudemar, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 17.
- 17 M. Gaudemar, *Organometal. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 183.
- 18 J. Canceill, J. Gabard et J. Jaques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2653.
- 19 J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3244.
- 20 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.