

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES ALDEHYDES α -ETHYLIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL OU AU PALLADIUM

ROLLAND BOURHIS, EMILE FRAINNET et FRANÇOISE MOULINES

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS No. 35, Université de Bordeaux I, 351. cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 31 mars 1977)

Summary

The action of triethylsilane on α -ethylenic aldehydes has been studied in the presence of two types of nickel catalysts as well as palladium on charcoal. Two phenomena can result: either 1,2 or 1,4 additions only, the *trans*-1,4 adduct being predominant, or a competition between these two additions and coupling reactions. A comparative regioselective and stereoselective study was carried out making use of, in addition to the preceding catalysis, the Speier platinum catalyst. An interpretation of the results is given.

Résumé

L'action du triéthylsilane sur des aldéhydes α -éthyléniques est étudiée en présence de deux types de catalyseurs au nickel et en présence de charbon palladié; deux évolutions peuvent intervenir: soit seulement des additions 1,2 et 1,4 avec forte prédominance de l'adduit 1,4 *trans*, soit une compétition entre ces additions et des réactions avec duplication. Une étude comparative, incluant en plus des catalyses précédentes l'emploi du catalyseur au platine de Speier, est réalisée particulièrement du point de vue régiosélectivité et stéréosélectivité. Une interprétation des résultats est proposée.

L'addition d'hydrogénosilanes à des aldéhydes α -éthyléniques a été étudiée, ou parfois seulement abordée, dans quelques publications où les auteurs ont opéré en présence de divers catalyseurs tels que H_2PtCl_6 [1–4], ion fluorure [5], complexes du rhodium [6–8] et du nickel [8] ou certains catalyseurs au nickel [9,10].

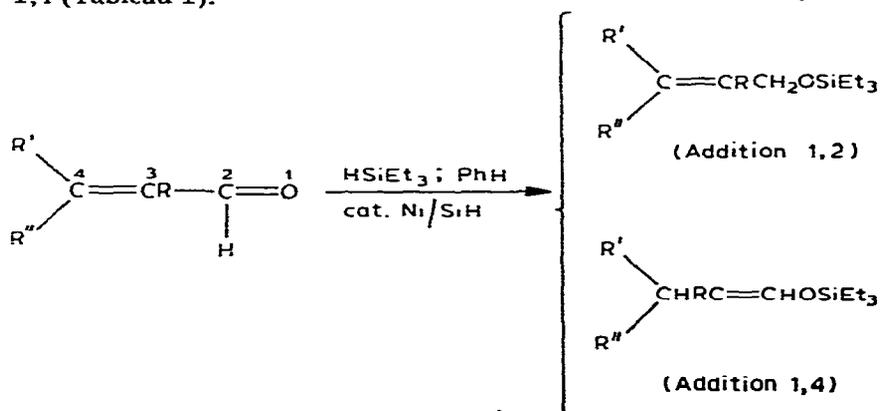
En ce qui nous concerne, nous avons employé différents modes de catalyse. Tout d'abord, en prolongement des études que nous avons réalisées avec des

aldéhydes aliphatiques [11,12] ou aromatiques [13] nous avons utilisé soit le catalyseur noté Ni/SiH [11], en opérant en présence de benzène, soit le catalyseur noté Ni/Et₂S [12] *; nous avons aussi envisagé l'influence d'un catalyseur au palladium (Pd/C) et avons comparé les résultats obtenus avec ces divers modes de catalyse à ceux que l'on obtient avec le catalyseur au platine de Speier. Pour terminer nous avons proposé une interprétation des régiosélectivité et stéréosélectivité observées.

Bien que nous nous soyons occupés essentiellement du comportement d'aldéhydes α -éthyléniques, nous signalons ici également deux cas où le groupe carbonyle et la double liaison carbone-carbone sont éloignés l'un de l'autre, à savoir les undécène-9 et -10 al. Pour ces deux dérivés (voir partie expérimentale) on retrouve, vis à vis de HSiEt₃ et en présence de nos catalyseurs au nickel, un comportement du groupe carbonyle analogue à celui que nous avons mentionné [12] pour les aldéhydes aliphatiques à chaîne saturée (formation d'alcoxsilane et d'énoxysilane); aucune addition de HSiEt₃ sur la partie oléfinique ne se manifeste, seule une migration de la double liaison éthylénique intervient-elle, plus ou moins facilement suivant le catalyseur, dans le cas de l'undécène-10 al.

I. Action de HSiEt₃ sur des aldéhydes α -éthyléniques en présence du catalyseur Ni/SiH

Des essais préliminaires ayant montré qu'avec ce catalyseur des complications interviennent lorsqu'on opère en absence de solvant, les réactions mentionnées ici ont été réalisées dans du benzène, habituellement au reflux de ce dernier, ce qui conduit, avec des rendements élevés, à la formation d'un mélange de dérivés d'addition 1,4 et 1,2 où prédomine largement l'adduit de type 1,4 (Tableau 1).



Quand l'adduit de type 1,4 peut présenter l'isomérisie *cis-trans*, l'analyse RMN, réalisée dans tous les cas où R = H, montre la présence essentiellement de la forme *trans*.

* Ni/SiH, Ni/Et₂S sigles utilisés [11,12] pour désigner les catalyseurs obtenus par traitement de NiCl₂ par HSiR₃ (généralement HSiEt₃) en l'absence ou en présence de Et₂S.

A côté des adduits 1,2 et 1,4 on note également l'intervention, mais en proportions très faibles (sauf dans le cas du cinnamaldéhyde) de l'alcoxysilane correspondant, $R'R''CHCHRCH_2OSiEt_3$; cette légère hydrogénation pourrait provenir de l'hydrogène occlus dans le catalyseur Ni/SiH au moment de sa préparation ou, éventuellement, d'un peu d'hydrogène formé par intervention d'évolutions concurrentielles telle que, par exemple, réactions de duplication (toutefois, hormis le cas du cinnamaldéhyde, il n'a pas été mis en évidence avec la catalyse par Ni/SiH de dérivé silicié correspondant). Dans le cas particulier du citral l'analyse du spectre RMN, réalisé à 60 MHz, n'a pas permis de préciser s'il intervenait ou non un peu de réduction du groupe terminal R'' : $Me_2C=CH-(CH_2)_2$; seule a pu être notée la présence d'un très faible pourcentage d'alcoxysilane en $CH(Me)CH_2OSiEt_3$.

Le cinnamaldéhyde, contrairement aux aldéhydes α -éthyléniques précédents, conduit à des quantités assez importantes de l'alcoxysilane à chaîne aliphatique saturée (51% du mélange des dérivés monosiloxylés) mais en même temps on isole par distillation une fraction plus lourde constituée d'un mélange de dérivés disiloxylés de duplication dont la formation implique la libération d'hydrogène dans le milieu; le catalyseur Ni/SiH étant un bon catalyseur d'hydrogénation [14] il n'y a pas lieu d'être surpris de la présence dans la première fraction de quantités relativement importantes de l'alcoxysilane $Ph(CH_2)_3OSiEt_3$. Quant à la fraction lourde (rdt. 59%) elle présente en infrarouge et en RMN des spectres qui se différencient peu de ceux des dérivés bis-triéthylsiloxylés de l'hydrocinnamoïne $PhCH=CHCH(OSiEt_3)CH(OSiEt_3)CH=CHPh$. Toutefois, si ce type de composé paraît constituer la majeure partie de cette fraction lourde, il semble qu'il existe un pourcentage non négligeable d'autres structures; en effet en RMN, après amplification suffisante, on observe dans diverses régions (4.5 à 5.5 ppm; 3.1 à 3.8 ppm; 2.4 à 2.9 ppm) des massifs complexes qui paraissent indiquer la présence des maillons suivants: $Ph\dot{C}HCH=CHOSiEt_3$, $PhCH_2CH_2\dot{C}HOSiEt_3$ et $Ph\dot{C}HCH_2CH_2OSiEt_3$, qui peuvent être assemblés de diverses façons soit entre eux soit avec le chaînon $PhCH=CH\dot{C}HOSiEt_3$ qui entre dans la constitution de l'hydrocinnamoïne disiliciée.

II. Action du triéthylsilane sur des aldéhydes α -éthyléniques en présence de Pd/C; comparaison avec d'autres résultats

Le comportement de $HSiEt_3$ avec les aldéhydes α -éthyléniques en présence du catalyseur Ni/SiH se révèle différent, à divers égards, de celui observé par Petrov et Sadikh-Sade [1,2] avec le catalyseur au platine de Speier [15]. Nous avons alors envisagé la catalyse par du charbon palladié (à 10% de Pd). De façon à pouvoir mieux comparer les résultats des trois types de catalyse nous avons également refait les expériences de catalyse avec le platine de Speier dans tous les cas qui nous concernaient.

Dans le Tableau 1 sont mentionnées des données relatives à la régiosélectivité et à la stéréosélectivité des réactions d'addition observées avec ces trois catalyseurs.

En ce qui concerne la régiosélectivité nous notons que le charbon palladié conduit habituellement (sauf dans le cas du cinnamaldéhyde) à des pourcentages relatifs très faibles d'adduit 1,2; à ce point de vue les résultats se rappro-

TABLEAU I

ACTION DE HSiEt_3 SUR DES ALDEHYDES α -ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE DIVERS CATALYSEURS:

Aldéhyde $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{matrix} \text{C}=\text{CRCHO}$	R	R'	R''	Catalyseur
Acroléïne $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	H	H	H	Ni/SiH Pd/C Pt ^{f,g}
Crotonaldéhyde $\text{MeCH}=\text{CHCHO}$	H	H	Me	Ni/SiH Pd/C Pt ^{f,g} Ni/Et ₂ S
Méthacroléïne $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CHO}$	Me	H	H	Ni/SiH Pd/C Pt ^{f,g}
Hexène-2 al $\text{PrCH}=\text{CHCHO}$	H	H	Pr	Ni/SiH Pd/C Pt ^{f,g} Ni/Et ₂ S
Ethyl-2 hexène-2 al $\text{PrCH}=\text{C}(\text{Et})\text{CHO}$	Et	H	Pr	Ni/SiH Pd/C Pt ^{f,g} Ni/Et ₂ S
Citral $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Me})=\text{CHCHO}$	H	Me	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CMe}_2$	Ni/SiH Ni/Et ₂ S
Cinnamaldéhyde $\text{PhCH}=\text{CHCHO}$	H	H	Ph	Ni/SiH Pd/C Pt ^{f,g} Ni/Et ₂ S

^a Rendements déterminés par distillation. ^b Dosage par CPV. ^c Dosage par RMN. ^d (I): $\text{R}'\text{R}''\text{CHCHRCH}_2\text{-OSiEt}_3$; (II) $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{CRCH}_2\text{OSiEt}_3$; (III): $\text{R}'\text{R}''\text{CHRC}=\text{CHOSiEt}_3$. ^e (A): $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{CRCHOSiEt}_3$; (B): $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{CHOSiEt}_3$. ^f Toutes les valeurs numériques citées ici ont été établies par nous. ^g Rendements abaissés par la formation de produits lourds secondaires [2,4]. ^h Présence dans ces fractions d'un peu de

chent de ceux donnés par le platine de Speier qui conduit au seul adduit 1,4: finalement on observe pour cette régiosélectivité une décroissance, en général légère, dans l'ordre: Pt de Speier, Pd/C, Ni/SiH.

Quant à la stéréosélectivité de l'addition 1,4 elle est pratiquement nulle avec le platine de Speier, alors qu'avec le palladium, et à un degré un peu moindre avec le catalyseur Ni/SiH, elle correspond à une très large prédominance de l'adduit 1,4 de structure *trans*.

Remarquons par ailleurs que le rendement en produits de simple addition se révèle, de façon générale (le cas du cinnamaldéhyde étant mis à part), à peu près quantitatif avec les catalyseurs Pd/C et Ni/SiH, alors qu'avec le platine de Speier il se révèle plus faible par suite de la formation de produits secondaires dont les structures, retenues par les auteurs de ces études [2,4], sont différentes de celles de nos produits de duplication.

Avec le cinnamaldéhyde en présence du catalyseur Pd/C nous avons retrouvé,

Dérivés d'addition					Dérivés de duplication		
Rendement (%) (I + II + III)	Proportions relatives ^b				Rendement (%) ^a	Composition (%) ^c	
	Saturé ^d (%)	Addition 1,2 II ^d (%)	Addition 1,4 III ^d (%)	<i>trans/cis</i> ^e		A ^e	B ^e
79	3	2	95	75/25			
86	—	3	97	92/8			
60	—	—	100	54/46			
88	1	20	79	79/21			
92	—	4	96	87/13			
77	—	—	100	52/48			
57	1	19	80	73/27	33	38	62
85	2	3	95				
89	—	2	98				
66	—	—	100				
91 ^{h.1}	2	15	83	78/22			
89	—	6	94	84/16			
73	—	—	100	53/47			
68	1	20	79	68/32	29	45	55
89 ^{h.2}	2	14	84				
94 ⁱ	—	9	85	non déterminé			
67	—	—	100				
76	traces	22	78		22	19	81
77 ^{h.3j}	3	26	71	82/18			
69	traces	42	58	80/20	27	non déterminé ^k	
27	51	2	47	60/40	59	(A) surtout ^l	
49	18	37	45	80/20	37	(A) surtout ^l	
72	—	8	92	51/49			
8	traces	18	82	67/33	72	(A) surtout ^l	

Et₆Si₂O, respectivement 7% (1), 3% (2), 2% (3) ⁱ; Formation de 6% de EtCH=CHEtC=CHOSiEt₃. ^j Il peut y avoir un peu d'hydrogénation du groupe R₁ⁱⁱ de I, II et III. ^k L'encombrement des massifs RMN des maillons (A) et (B) n'a pas permis de dosage. La nature du spectre RMN permet d'affirmer, sans pouvoir doser, la prédominance des maillons (A).

comme avec Ni/SiH, mais à un degré moindre (37% au lieu de 59%), la formation de produits lourds dont les spectres infrarouge et RMN se sont révélés très voisins de ceux donnés par les produits lourds de duplication obtenus avec le catalyseur Ni/SiH.

III. Action de HSiEt₃ sur des aldéhydes α-éthyléniques en présence de catalyseur Ni/Et₂S

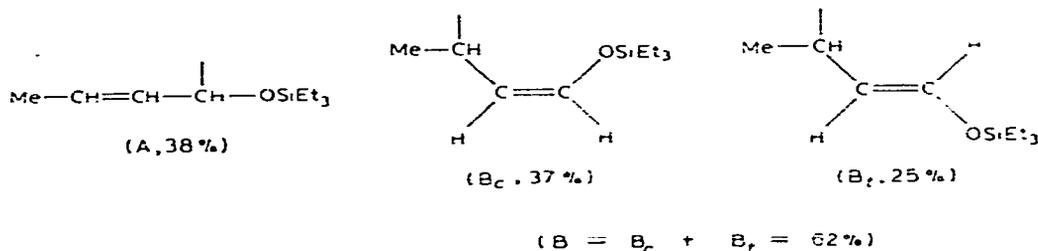
Avec ce catalyseur, contrairement au cas de Ni/SiH les réactions (effectuées cette fois en absence de solvant) conduisent toujours à la formation de quantités plus ou moins importantes de dérivés de duplication (Tableau 1).

(1) Crotonaldéhyde (butène-2 al)

A côté de la fraction légère, où prédomine largement l'adduit 1,4 (surtout

trans), on obtient une fraction lourde constituée essentiellement par un mélange complexe de dérivés de duplication du type de ceux mentionnés plus haut dans le cas du cinnamaldéhyde (cat. Ni/SiH); la CPV de ce mélange présente au moins huit pics constituant un massif large; pour essayer d'apporter des précisions sur la nature des principaux composés formés nous avons dû nous adresser à des méthodes spectrales et à une méthode chimique.

Ce mélange, dont la masse molaire et l'analyse élémentaire sont compatibles avec des produits de duplication disiliciés, présente en infrarouge une forte bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ vers 1660 cm^{-1} . Les données RMN permettent de repérer et même de doser en pourcentages relatifs les maillons A, B_c, B_t.



Il semble intervenir aussi des traces de maillons à chaîne saturée. Avec les maillons A, B_c, B_t, plusieurs structures sont, a priori, possibles pour les produits de duplication: A-A, A-B_c, A-B_t, B_c-B_c, B_c-B_t, B_t-B_t; le problème est encore compliqué par des possibilités de diastéréométrie de type *thréo* et *érythro*.

Par voie chimique nous avons pu repérer et doser les trois types fondamentaux de jonctions: A-A, A-B, B-B. En effet, après hydrogénation catalytique du mélange, la CPV du produit obtenu ne comporte plus que quatre pics identifiés, au moyen de composés de référence, aux dérivés suivants: PrCH(OSiEt₃)-CH(OSiEt₃)Pr (type A-A) 14% (constitué d'environ 40% de *thréo* (1er pic) et 60% d'*érythro* (2ème pic): PrCH(OSiEt₃)CH(Me)CH₂CH₂OSiEt₃ (type A-B), 50% (3ème pic); MeCH(CH₂CH₂OSiEt₃)CH(CH₂CH₂OSiEt₃)Me, (type B-B), 36% (4ème pic); aucune séparation par CPV d'isomères *thréo/érythro* n'est observée pour les dérivés d'hydrogénation à jonctions A-B et B-B. Finalement l'ensemble des informations recueillies permet de conclure, pour la fraction lourde de départ, à la présence des produits de duplication suivants: dérivés de type A-A 14% (dont 40% *thréo* et 60% *érythro*), dérivés de type A-B 50% et dérivés de type B-B 36% (B se trouvant sous les formes B_c et B_t dans des proportions relatives d'environ 60% pour B_c et 40% pour B_t).

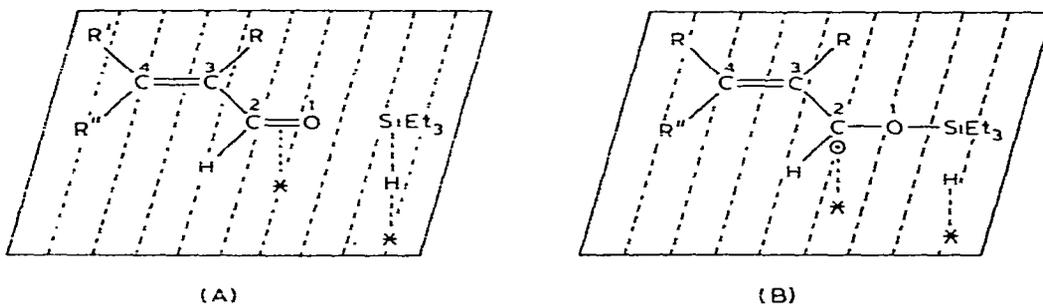
(2) Autres aldéhydes α-éthyléniques

Dans tous les cas, à côté des produits d'addition où prédomine l'adduit 1,4 (surtout *trans*), nous obtenons une fraction lourde, prédominante dans le cas du cinnamaldéhyde, qui contient des produits de duplication disiloxylés; nous n'avons pas cherché à identifier, comme dans le cas du crotonaldéhyde, ces dérivés lourds; nous nous sommes limités à préciser par RMN (Tableau 1) les proportions relatives des maillons A et B qui entrent dans leur constitution (A: R'R''C=C(R)CHOSiEt₃; B: R'R''C(R)=CHOSiEt₃).

IV. Discussion

Pour interpréter les diverses réactions observées avec les catalyseurs Ni/SiH et Ni/Et₂S il nous semble que l'on puisse faire appel à des mécanismes rappelant ceux que nous avons proposés dans le cas des aldéhydes aliphatiques [11,12] ou aromatiques [13].

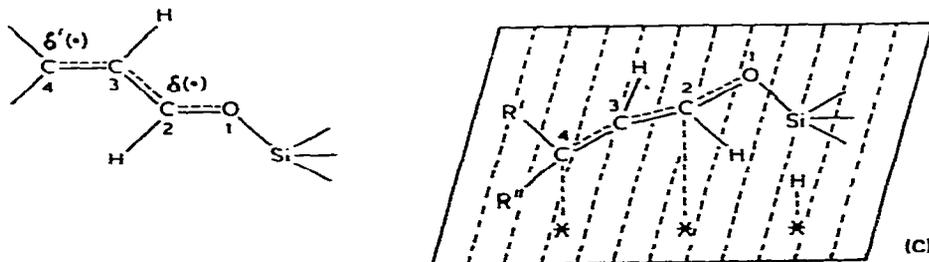
En ce qui concerne tout d'abord la catalyse par Ni/SiH cela revient à faire intervenir, dans un premier stade, l'attaque du groupe C=O, du composé carbonylé adsorbé sur le catalyseur, par une molécule de triéthylsilane (situation (A)); il y aurait ainsi formation intermédiaire d'un radical lié au catalyseur (situation (B)).



En ce qui concerne l'orientation essentiellement 1,4 de l'addition finale l'emploi du modèle (B) semble permettre d'envisager l'interprétation suivante.

Le radical allylique formé pourrait réagir soit par l'atome de carbone 2 soit surtout, comme nous allons le voir, par l'atome de carbone 4, ces deux atomes de carbone présentant un certain caractère de radical du fait de la conjugaison entre les trois C *sp*² contigus.

En plus il devrait intervenir une conjugaison de type (*n*- π) entre une paire libre de l'oxygène et le système allylique conférant à cet atome d'oxygène un certain caractère *sp*² qui tendrait à rapprocher la liaison O-Si du plan du système conjugué (et même, à la limite, à placer cette liaison dans ce plan).



Or le groupe Et₃Si est assez volumineux ce qui devrait donc à la fois gêner l'approche du catalyseur par la partie de la molécule voisine de Et₃Si et diminuer l'accessibilité du carbone 2 par un H en interaction avec le catalyseur au profit du carbone 4 dans le mesure où celui-ci ne porte pas de substituant encombrant. Sans négliger les facteurs orbitaux qui pourraient favoriser la réactivité du sommet 4, l'hypothèse précédente conduirait à faire jouer un rôle non néglige-

able aux facteurs stériques; il semble d'ailleurs que les résultats expérimentaux soient compatibles avec cette notion d'influence stérique sur la régiosélectivité de l'addition. Bien que les données numériques du Tableau 1 ne puissent être très précises, étant donné que les analyses RMN (ou CPV) mentionnées ont été réalisées après distillation sur la fraction des produits de monoaddition, on peut remarquer qu'il est possible de classer les aldéhydes de départ en deux grandes catégories; tout d'abord celle des dérivés non substitués sur le carbone 4 qui donnent très peu d'adduit 1,2 (2 à 3%) (ex. acroléine et méthacroléine) et ensuite celle des aldéhydes α -éthyléniques dont le sommet 4 est substitué par au moins un groupe et pour lesquels un pourcentage nettement supérieur d'adduit 1,2 se forme (environ 15 à 25%); dans ce dernier type d'aldéhydes le cas du citral où interviennent deux substituants en 4 correspond au pourcentage le plus élevé en addition 1,2.

Par ailleurs la substitution du carbone 2 par un groupe pas trop encombrant (Me ou Et) n'a pratiquement pas d'influence sur les pourcentages relatifs d'addition 1,2 et 1,4, dans de tels cas le facteur stérique du groupe encombrant SiEt_3 étant sans doute déterminant à lui seul (par exemple le remplacement dans l'hexène-2 al de R = H par R = Et ne modifie pas le rapport 1,2/1,4 qui est respectivement de 15/82 et 14/84).

Dans le cas particulier du cinnamaldéhyde, vinylogue du benzaldéhyde, nous retrouvons dans les présentes conditions opératoires (cat. Ni/SiH, benzène au reflux) à la fois les réactions des aldéhydes aromatiques [13] (addition sur C=O et duplication) et celles des aldéhydes α -éthyléniques (additions 1,2 et 1,4).

L'intervention de réactions de duplication paraît attribuable à une stabilisation de l'intermédiaire à caractère de radical par une conjugaison avec le noyau benzénique contigu ce qui doit avoir pour effet de conférer à cet intermédiaire une durée de vie suffisante pour lui permettre de se dupliquer par rencontre, au cours de sa migration à la surface du catalyseur, d'une autre entité de même type. Cette réaction de duplication se soldant par la libération d'hydrogène chimisorbé sur le catalyseur, il est normal de s'attendre à la réduction d'une partie des liaisons éthyléniques présentes; effectivement dans le cas du cinnamaldéhyde on trouve, à côté d'une forte proportion de dérivés de duplication (rdt. 59%), un pourcentage élevé de dérivés de réduction des doubles liaisons C=C (51% d'alcoxysilane dans la fraction légère, et une teneur non négligeable, mais qui n'a pu être précisée, de maillons à chaîne saturée dans la fraction lourde des produits de duplication).

En ce qui concerne la stéréosélectivité relative aux adduits 1,4 de la forme $\Sigma\text{-CH=CHOSiEt}_3$, nous avons observé la prédominance très nette de la configuration *trans* (Tableau 1). Cela semble pouvoir s'interpréter en envisageant que les aldéhydes α -éthyléniques $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{CHCHO}$, qui paraissent exister essentiellement sous la forme "*s-trans*" la plus stable [16], doivent avoir tendance à garder cette conformation au moment de l'adsorption sur le catalyseur; après attaque de l'oxygène aldéhydique par le groupe SiEt_3 , le système passerait alors par un état intermédiaire dans lequel le groupe COSiEt_3 et le reste carboné de la molécule serait de part et d'autre d'un plan de référence perpendiculaire à la surface du catalyseur et contenant la liaison C(2)—C(3) présentant déjà un certain caractère de double liaison (situation (C)); par fixation d'un H sur le carbone 4 on obtiendrait alors, à partir de l'état (C), le composé ènoxysilicié de forme *trans* qui se trouverait être, de ce fait, la configuration privilégiée.

Du point de vue du contrôle de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité on peut remarquer qu'il s'agit bien dans notre cas d'un contrôle cinétique et non point thermodynamique. En effet, dans les conditions où nous opérons la transposition de l'adduit 1,2 en adduit 1,4 ne s'effectue que très lentement: au reflux du benzène en présence du catalyseur Ni/SiH nous avons constaté, dans divers cas, que l'allyloxysilane (correspondant à l'adduit 1,2) ne s'isomérisait pas à plus de 5% en l'énoxysilane isomère (plus stable) après une durée de chauffage égale à la durée habituelle des réactions réalisées ici (environ 2 h); par ailleurs quand on atteint l'équilibre (dans le cas présent après de très longues durées de chauffage) l'énoxysilane obtenu se présente essentiellement sous la forme *cis* (*cis/trans* 70/30).

Avec le catalyseur Pd/C les résultats rappellent ceux de la catalyse par Ni/SiH avec toutefois une régiosélectivité et une stéréosélectivité encore accrue (Tableau 1). Avec le catalyseur au platine de Speier les résultats observés semblent suggérer un autre mécanisme de catalyse: nous notons, en effet, que la formation d'adduit 1,4, en général exclusive ici (addition habituellement régiospécifique) fait intervenir une stéréosélectivité toujours quasi nulle (*cis/trans* 50/50); si nous remarquons, en plus, que pour conduire jusqu'à son terme la réaction d'addition il convient d'ajouter à plusieurs reprises de ce catalyseur au platine, il semble vraisemblable qu'il s'agisse non plus d'une catalyse hétérogène mais d'une catalyse homogène d'ailleurs proposée par divers auteurs pour interpréter l'addition de HSiEt₃ à des oléfines [17—20] ou de HSiCl₃ à des diènes conjugués [21].

Quand on emploie Ni/Et₂S, c'est à dire un catalyseur dont la surface est souillée par des dérivés sulfurés, il ne doit subsister que peu de centres actifs d'où nette diminution de la vitesse réactionnelle. Avec ce type de catalyseur on note aussi, à côté des produits d'addition (toujours surtout 1,4), l'apparition, dans tous les cas, de produits de duplication qui deviennent même majoritaires avec le cinnamaldéhyde. Ces résultats semblent pouvoir s'expliquer par extension du mécanisme que nous avons retenu pour la catalyse par Ni/SiH: ici, avec un catalyseur empoisonné, il y a beaucoup moins d'atomes d'hydrogène chimisorbés disponibles de sorte que le radical intermédiairement formé (situation (C)) verrait ses possibilités de rencontrer un atome d'hydrogène nettement diminuées ce qui augmenterait sa probabilité de rencontrer d'un autre radical identique pour donner une duplication; ce comportement rappelle celui des aldéhydes aromatiques [13] mais avec toutefois des complications, dans le cas présent, dues à ce que différents types de jonctions entre radicaux vont pouvoir s'établir (2,2; 2,4; 4,4). Par ailleurs, en ce qui concerne les adduits, le fait que l'on retrouve avec Ni/Et₂S, comme avec Ni/SiH, la même régiosélectivité (prédominance de l'adduit 1,4) et la même stéréosélectivité pour l'addition 1,4 (isomère *trans* prédominant) suggère que l'on peut interpréter ces sélectivités de la même façon; cela implique, en particulier du point de vue de la stéréosélectivité, qu'au cours de leurs migrations à la surface du catalyseur les espèces à caractère radicalaire en interaction avec le catalyseur conservent la géométrie de la situation (C), ce qui serait favorisé par la conjugaison intervenant dans ces espèces et peut-être, aussi, par le fait que ces migrations interviendraient à une proximité telle du catalyseur que les possibilités de rotation interne autour de C(2)—C(3) seraient également gênées à ce point de vue, de sorte que subsiste la stéréosélectivité de type *trans*.

Partie expérimentale

Les aldéhydes éthyléniques utilisés étaient d'origine commerciale sauf dans les cas suivants: éthyl-2 hexène-2 al obtenu par crotonisation du butanal selon [22] et l'undécène-9 al préparé par oxydation chromique de l'alcool correspondant lui-même synthétisé selon [23]. Les catalyseurs Ni/SiH et Ni/Et₂S ont été préparés selon les méthodes précisées en [11,12] à partir de 1 g de NiCl₂ pour les réactions faites avec 0.1 mol de dérivé carbonylé.

I. Cas des undécène-9 ou -10 al

Avec les catalyseurs Ni/SiH et Ni/Et₂S nous avons utilisé les modes opératoires indiqués en [12]; analyses CPV avec des colonnes de Carbowax 20M déposé sur Chromosorb. Les principales données sont précisées dans les Tableaux 2 et 3. Avec l'undécène-10 al nous notons une migration de la double liaison en bout de chaîne (migration totale avec Ni/SiH et très largement prédominante avec Ni/Et₂S). Ce type d'isomérisation, sur catalyseurs métalliques, d'oléfines ayant la double liaison en bout de chaîne a été souvent signalée, voir par exemple [25-27]. Dans notre cas nous avons vérifié l'isomérisation, en présence de Ni/SiH, de CH₂=CH(CH₂)₉OSiEt₃ (III) en MeCH=CH(CH₂)₈OSiEt₃ (I) par chauffage au reflux, durant 4 h, d'une solution de 0.1 mol de III dans 50 ml de benzène; après élimination du solvant nous avons obtenu seulement I.

II. Aldéhydes α-éthyléniques et catalyseur Ni/SiH

Une légère variante dans le mode opératoire de [12] a été introduite consistant à utiliser 25 ml de benzène supplémentaires employés à diluer l'aldéhyde (0.1 mol): le mélange cat. Ni/SiH, HSiEt₃ (0.1 mol) et 50 ml de benzène anhydre est porté au reflux du benzène; puis on ajoute, goutte à goutte, une solution de 0.1 mol d'aldéhyde dans 25 ml de benzène; environ 2 h sont nécessaires pour que la réaction soit complète. Dans le cas de l'acroléine et du méthacroléine on a dû opérer en autoclave (aldéhyde 0.1 mol; HSiEt₃ (0.1 mol); cat. Ni/SiH; benzène 100 ml; 3 h à 110-120°C). Ensuite, d'une façon générale, après élimination du benzène, on recueille par distillation une seule fraction, sauf dans le cas du cinnamaldéhyde où on isole en plus une fraction lourde. La composition des

TABLEAU 2

ACTION DE HSiEt₃ SUR L'UNDECENE-9 AL ET L'UNDECENE-10 AL

Aldéhyde	Catalyseur	Rendement (%)	Eb. (°C/Torr)	n _D ²⁰	Composition (%) par RMN ^a	
					I	II
Undécène-9 al	Ni/SiH	91	128-131/0.7	1.4479	92	8
Undécène-9 al	Ni/Et ₂ S	88	138-141/2.5	1.4492	52	48
Undécène-10 al	Ni/SiH	92	130-133/1	1.4474	100 ^b	—
Undécène-10 al	Ni/Et ₂ S	86	130-135/1	1.4482	70 ^c	30 ^c

^a I: MeCH=CH(CH₂)₇CH₂OSiEt₃; II: MeCH=CH(CH₂)₆CH=CHOSiEt₃. ^b La structure de I a été déterminée en comparant par voie spectrale (IR, RMN), ce dérivé à celui obtenu par action de ClSiEt₃ sur l'undécène-9 ol en présence de Et₃N selon la méthode préconisée en [24]. ^c Le mélange I + II est souillé par 7% environ (RMN) des dérivés correspondants possédant la double liaison en position 10 au lieu de 9.

TABLEAU 3
DONNEES RMN ET IR DES DERIVES I ET II ^a

Dérivé	RMN δ (ppm)			IR (cm ⁻¹)	
	-CH ₂ OSi	-C-CH-CH-OSi	H ₃ C-CH-CH-C	C C-OSi	C-C
I	3.57(t) J 6 Hz	—	5.35(m)	—	1099
II	—	6.12 J 6 Hz ^b 6.17(d) J 12 Hz ^c	5.35(m)	1656	1164

^a I: MeCH=CH(CH₂)₇CH₂OSiEt₃; II: MeCH=CH(CH₂)₆CHOSiEt₃. (d): doublet; (t): triplet; (m): multiplet. ^b Énoxysilane *cis*. ^c Énoxysilane *trans*.

fractions contenant les adduits 1,2 et 1,4 est précisée dans le Tableau 1; les analyses CPV ont été faites avec des colonnes de Carbowax 4000 à 20% déposé sur Chromosorb; les spectres et analyses en RMN ont été effectués à 60 MHz. Les caractéristiques des fractions obtenues sont mentionnées ci-après en donnant dans l'ordre: aldéhyde de départ; rdt. de la fraction; Eb. (°C/Torr); n_D^{20} . Acréloïne; 79%; 72–76/25; 1.4316. Crotonaldéhyde: 88%; 93–94/28; 1.4372. Méthacroléine; 85%; 88–92/27; 1.4335. Hexène-2 al; 91%; 120–122/26; 1.4406. Ethyl-2 hexène-2 al; 89%; 78–87/0.5; 1.4435. Citral: 77%; 110–115/2; 1.4567. Cinnamaldéhyde; fraction légère: 27%; 120–123/2; 1.4889; fraction lourde: 59%; 210–220/2; 1.5297.

La fraction lourde du cinnamaldéhyde présente une masse molaire et une analyse compatibles avec la présence des dérivés disiloxylés de duplication mentionnés plus haut; il n'a pas été possible d'analyser cette fraction par CPV et nous avons dû nous limiter à enregistrer les spectres infrarouge et RMN du mélange que nous avons comparés avec ceux du produit de disilylation de l'hydrocinnamoïne ainsi qu'avec les spectres de dérivés faisant intervenir des structures alcoxysilanes ou énoxysilanes: Ph(CH₂)₃OSiEt₃, PhCH=CHCH₂OSiEt₃, PhCH₂CH=CHOSiEt₃, *cis* + *trans*; les résultats de ces comparaisons spectrales ont été mentionnés plus haut.

Nous avons confirmé la structure des divers composés formés par action de HSiEt₃ sur les aldéhydes α -éthyléniques en comparant leurs caractéristiques à celles de dérivés de référence que nous avons synthétisés par d'autres voies; les modes de synthèse et les caractéristiques de la plupart des alcoxysilanes et énoxysilanes de référence utilisés ici ont été précisés respectivement en [11] et [12]; nous ne donnons ci-après de précisions que sur les composés spécialement synthétisés pour la présente étude.

BuEtC=CHOSiEt₃; synthèse par méthode (a) de [12]; Eb. 78–80°C/0.5 Torr; n_D^{20} 1.4446; ν (C=COSi) 1666 cm⁻¹; ν (C-OSi) 1168 cm⁻¹; δ (=CH) 5.97 ppm (s).

Me₂C=CH(CH₂)₂CH(Me)CH=CHOSiEt₃; synthèse par méthode (a) de [12]; Eb. 115–116°C/2.5 Torr; n_D^{20} 1.4583; ν (C=COSi) 1662 cm⁻¹; ν (C-OSi) 1166 cm⁻¹; δ (C=CHOSi): *cis* 6.12 ppm (d) J 6 Hz, *trans* 6.17 ppm (d) J 12 Hz; δ (CH=COSi): *cis* 4.18 ppm, *trans* 4.77 ppm.

Allyloxytriéthylsilanes; synthèse par action de HSiEt₃ sur les alcools allyliques correspondants en présence d'une quantité catalytique de potassium selon [28]; les caractéristiques de ces allyloxysilanes sont précisées dans le Tableau 4.

Le dérivé disiloxylé de l'hydrocinnamoïne (Eb. 212–215°C/2 Torr; n_D^{20} 1.5317)

TABLEAU 4

CARACTERISTIQUES DES ALLYLOXYTRIETHYLSILANES: $\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R'' \end{matrix} - \overset{R}{\underset{|}{C}} - CH_2 - OSiEt_3$

Composé	Eb. (°C/Torr)	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹)		RMN δ (ppm) ^a		
			$\nu(C=C)$	$\nu(C-O-Si)$	(SiOCH ₂)	(C-CH) pour R = H	(C-CH) pour R'' = H
CH ₂ =CHCH ₂ OSiEt ₃	75/28	1.4286	1644	1084	4.12(m)		
CH ₂ =CCH ₂ OSiEt ₃	92/28	1.4326	1656	1085	4.01(pic large)	—	4.77—4.96 (pics larges)
$\begin{matrix} \\ Me \\ \\ MeCH-CHCH_2- \\ \\ OSiEt_3 \end{matrix}$	96/27	1.4352	1673	1092	4.03(m)	5.52(m)	1.67(m) ^b
PrCH=CHCH ₂ OSiEt ₃	69/0.5	1.4402	1673	1064	4.03(m)	5.54(m)	2.02(m) ^c
PrCH=CCH ₂ OSiEt ₃	153/25	1.4435	1678	1093	4.03(m) 4.15(m)	—	
$\begin{matrix} \\ Et \\ \\ PhCH=CHCH_2OSiEt_3 \end{matrix}$	116/1	1.5131	1655	1069	4.26(d,d) ³ J 4.5, ⁴ J 1	6.15(t,d) ³ J 4.5, ³ J 16	6.58(d,t) ⁴ J 16, ² J 1
Me ₂ C=CH(CH ₂) ₂ - (Me)C=CHCH ₂ - OSiEt ₃	118/3	1.4621	1670	1067	4.12(d) J 6.5	5.28(t) J 6.5	

^a (d): doublet; (t): triplet; (m) multiplet. Couplage J en Hz. ^b $\delta(CH_3CH=)$. ^c $\delta(EtCH_2CH=)$.

a été obtenu par action sur celle-ci de Et₃SiCl en présence de Et₃N au reflux du benzène, quant à l'hydrocinnamoïne, elle a été synthétisée par réduction duplicative du cinnamaldéhyde en opérant en milieu hydroalcoolique chlorhydrique en présence de couple Zn—Cu selon [29].

III. Aldéhydes α -éthyléniques et catalyseurs au charbon palladié ou au platine

HSiEt₃ (0.1 mol), aldéhyde (0.1 mol) et 0.5 g de Pd/C à 10%; dans tous les cas chauffage au reflux par un bain d'huile (au maximum à 120°C); la réaction dure une demi-heure environ. Le mélange des composés d'addition formés distille en une seule fraction dont la composition déterminée par CPV (colonnes Carbowax 20M à 20% sur Chromosorb), est précisée dans le Tableau 1. Avec le cinnamaldéhyde on obtient, en plus une fraction lourde dont les spectres infrarouge et RMN sont très voisins de ceux obtenus pour la fraction correspondante isolée après catalyse par Ni/SiH.

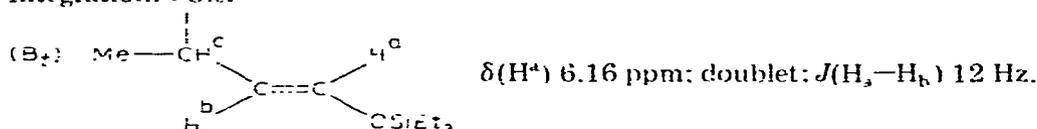
Avec le catalyseur au platine de Speier nous avons suivi le mode opératoire de Petrov et Sadikh-Zade [1,2] à ceci près que nous avons constaté que, pour amener la réaction jusqu'à son terme, il est nécessaire d'ajouter, à trois ou quatre reprises de la solution catalytique (l'emploi, seulement dès le départ, préconisé en [1] de 0.2—0.3 ml de la solution catalytique 0.1 N ne permettant pas d'assurer une transformation totale). Les résultats obtenus ont été signalés plus haut, en particulier dans le Tableau 1.

Les caractéristiques des fractions obtenues sont précisées ci-après avec dans l'ordre: aldéhyde; rdt. de la fraction; Eb. (°C/Torr); n_D^{20} . Acroléine; 86%; 72—74/28; 1.4322. Crotonaldéhyde; 92%; 93—95/26; 1.4359. Méthacroléine; 89%; 87—89/24; 1.4339. Hexène-2 al; 89%; 73—77/2; 1.4403. Ethyl-2 hexène-2 al; 94%; 98—103/2; 1.4464. Cinnamaldéhyde; fraction légère: 49%; 114—118/1; 1.4993; fraction lourde: 37%; 217—222/1; 1.5294.

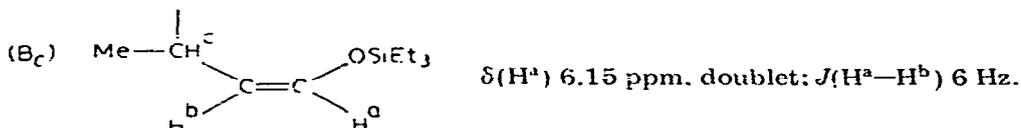
IV. Aldéhydes α -éthyléniques et catalyseur Ni/Et₃S

(1) Crotonaldéhyde

Après addition goutte à goutte du crotonaldéhyde (0.1 mol) à HSiEt₃ (0.1 mol) et catalyseur Ni/Et₂S porté au reflux, chauffage poursuivi 2 h (120°C); dégagement gazeux: 400 ml environ. Distillation: (a) Fraction légère: Eb. 92–95°C/28 Torr; n_D^{20} 1.4357; analyse conforme pour l'adduit; en infrarouge bande forte à 1660 cm⁻¹ attribuable à structure énoxyasilane; composition de la fraction déterminée par RMN: BuOSiEt₃ 1%; MeCH=CHCH₂OSiEt₃ (addition 1,2) 19%; EtCH=CHOSiEt₃ (addition 1,4) *cis* 21%, *trans* 59%. (b) Fraction lourde: Eb. 135–145°C/0.6 Torr; n_D^{20} 1.4598. Masse molaire: trouvé (cryométrie, C₈H₁₆) 375; calculé (pour dérivés de duplication) 370.7. Analyse conforme. Par CPV, sur colonnes de Carbowax 20M, on note, dans les conditions les plus favorables réalisées, au moins huit pics (formant un massif) dont quatre plus importants que les autres. En infrarouge bande forte vers 1660 cm⁻¹ attribuable au motif C=COSi. En RMN les différents maillons A, B_c et B_l ont été repérés et dosés comme suit: (A) MeCH=CH^aCHOSiEt₃, δ (H^a et H^b) 5.47 ppm (massif complexe). Intégration: 38%.



δ (H^b) 4.83 ppm; doublet dédoublé; J (H^b–H^a) 12 Hz; J (H^b–H^c) 9 Hz; intégration sur H^b: (B_l) 25%.



δ (H^b); chevauchement avec d'autres pics dans un massif complexe centré à 4.2 ppm. Dosage de B_c par différence entre l'intégration des pics H^a de B_l + B_c (région 6 à 6.3 ppm) et celle des pics dus à H^b de B_l (région 4.5 à 5 ppm). (B_c) 37%.

Hydrogénation catalytique de la fraction lourde. 15.4 g de la fraction lourde dissous dans du cyclohexane sont hydrogénés, à 60°C, en présence de Ni/SiH préparé à partir de 1 g de NiCl₂; absorption de 1800 ml d'hydrogène à pression ordinaire.

Par distillation on recueille 13.4 g d'un nouveau mélange; Eb. 114–125°C/2 Torr; n_D^{20} 1.4482; analyse conforme; en infrarouge absence de bande dans la région 1500–1800 cm⁻¹; l'identification et les pourcentages relatifs des composants ont été déterminés par CPV sur colonnes à 20% de Carbowax 20M déposé sur Chromosorb. I: PrCH(OSiEt₃)CH(OSiEt₃)Pr (*érythro* 8.5%, *thréo* 5.5%); II: Et₃SiOCH₂CH₂CH(Me)CH(OSiEt₃)Pr (50%); III: Et₃SiOCH₂CH₂CH(Me)CH(Me)CH₂CH₂OSiEt₃ (36%).

Les dérivés de référence pour l'identification de I, II et III ont été synthétisés par la méthode de Sauer [24] de silylation des alcools (action ici de Et₃SiCl sur les diols correspondants en présence de Et₃N) avec des rendements voisins de 85%. Quant aux diols ils ont été préparés comme suit:

PrCH(OH)CH(OH)Pr. Par action du sodium sur PrCOOEt selon [30] on ob-

tient (rdt. 66%) la butyroïne, PrCOCH(OH)Pr , qui par réduction avec Na/EtOH selon [31] donne un mélange des formes *thréo* et *érythro* de l'octane diol-4,5. Nous avons pu séparer directement la forme *érythro* par cristallisation à -10°C dans de l'éther de pétrole léger; après cristallisation dans MeOH , F. $124-125^\circ\text{C}$. L'isolation de la forme *thréo* est plus difficile: le reliquat de la précipitation dans l'éther de pétrole contient encore du dérivé *érythro* à côté de l'isomère *thréo*; par action sur ce mélange d'acétone en présence de sulfate de cuivre selon [32] on passe au dioxolanne (Eb. $88^\circ\text{C}/25$ Torr, n_D^{20} 1.4203) qui contient 85% d'isomère *trans* (issu du diol *thréo*) et 15% d'isomère *cis* (issu du diol *érythro*) (analyse CPV sur colonne d'Apiezon L à 20% sur célite). Le dioxolanne *trans* a été isolé pur par CPV préparative sur colonnes d'Apiezon J à 20% sur célite; après hydrolyse en milieu acide [33] nous avons isolé le diol *thréo* (Eb. $115-118^\circ\text{C}/12$ Torr; selon [34], Eb. $109.8-110^\circ\text{C}/9$ Torr).

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{OH})\text{Pr}$. Préparé selon [35]; pour le mélange des deux formes diastéréoisomères (que nous n'avons pas séparées) on trouve: Eb. $148-150^\circ\text{C}/25$ Torr; n_D^{20} 1.4589.

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHMeCHMeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: Nous avons d'abord préparé l'acide diméthyl-3,4 adipique (F. $112-114^\circ\text{C}$) par oxydation du diméthyl-3,4 cyclohexanol au moyen d'acide nitrique, selon [36]; ensuite réduction de l'acide: à 24 g de LiAlH_4 dans 500 ml de THF on ajoute goutte à goutte une solution de 18.5 g (0.106 mol) d'acide diméthyl-3,4 adipique dans 250 ml de THF; on prolonge le chauffage au reflux durant 2 h; hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué; extraction à l'éther, neutralisation avec K_2CO_3 à 5%, lavages, séchage sur Na_2SO_4 , distillation; Eb. $128^\circ\text{C}/1.5$ Torr. Les dérivés bis-triéthylsiloxylés obtenus à partir des diols précédents présentent les caractéristiques mentionnées ci-après (les analyses, non reportées, sont conformes):

$\text{PrCH}(\text{OSiEt}_3)\text{CH}(\text{OSiEt}_3)\text{Pr}$: Forme *érythro*; Eb. $112-113^\circ\text{C}/0.3$ Torr; n_D^{20} 1.4505; d_4^{20} 0.880. Forme *thréo*; Eb. $118-120^\circ\text{C}/1$ Torr; n_D^{20} 1.4493; d_4^{20} 0.872.

$\text{Et}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CHMeCH}(\text{OSiEt}_3)\text{Pr}$: Eb. $124-125^\circ\text{C}/0.4$ Torr; n_D^{20} 1.4495; d_4^{20} 0.877.

$\text{Et}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CHMeCHMeCH}_2\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$: Eb. $132-134^\circ\text{C}/0.8$ Torr; n_D^{20} 1.4475; d_4^{20} 0.872.

(2) Autres aldéhydes α -éthyléniques

Le mode opératoire est celui décrit dans le cas du crotonaldéhyde. Ci-après sont mentionnés dans l'ordre pour la fraction légère (a) puis pour la fraction lourde (b): rdt.; Eb. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$); n_D^{20} . Crotonaldéhyde: (a); 57%; $92-95/28$; 1.4357. (b); 33%; $135-145/0.6$; 1.4598. Hexène-2 al: (a); 68%; $67-70/0.5$; 1.4398. (b); 29%; $150-155/0.5$; 1.4623. Ethyl-2 hexène-2 al: (a); 76%; $78-80/0.5$; 1.4455. (b); 22%; $162-165/0.7$; 1.4664. Citral: (a); 69%; $102-104/1$; 1.4640. (b); 27%; $187-195/1$; 1.4786. Cinnamaldéhyde: (a) 8%; $113-115/1$; 1.4992. (b); 78%; $203-206/1$; 1.5311. La composition de la fraction légère, déterminée par CPV, a été indiquée dans le Tableau 1; celle de la fraction lourde n'a pas été établie dans le cas de ces aldéhydes; nous avons cependant évalué, par RMN, les pourcentages (portés dans le Tableau 1) des deux motifs fondamentaux (A) et (B) qui entrent dans leur constitution.

Bibliographie

- 1 A.D. Petrov et S.I. Sadikh-Zade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 1932.
- 2 S.I. Sadikh-Zade et A.D. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 3194.
- 3 E.M. Movsumzade et O.A. Narimanbekov, *Azerb. Neft. Khoz.*, 52 (1972) 39; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) 62351p.
- 4 M.G. Voronkov, N.A. Keiko, T.A. Kuznetsova, I.N. Svisheva, V.A. Pestunovich, E.O. Tsetlina et E.V. Balashenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 45 (1975) 813; *Chem. Abstr.*, 83 (1975) 79318e.
- 5 (a) I.S. Akhrem, M. Deneux et M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, (1973) 932; *Chem. Abstr.*, 79 (1973) 53442h; (b) M. Deneux, I.S. Akhrem, D.V. Avetisyan, E.I. Mysov et M.E. Vol'pin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2638.
- 6 I. Ojima, T. Kugore, N. Nihonvanagi et Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45 (1972) 3506.
- 7 I. Ojima, N. Nihonyanagi et T. Kugore, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 449.
- 8 M.F. Lappert et T.A. Nile, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 543.
- 9 E. Fraignet, *Conf. plén. 2nd Intern. Symp. Organosilicon Chem., Bordeaux, 1968: Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 489.
- 10 N.E. Glushkova et N.P. Kharitonov, *Zh. Obshch. Khim.*, 45 (1975) 2018.
- 11 R. Bourhis et E. Fraignet, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 205.
- 12 E. Fraignet et R. Bourhis, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 309.
- 13 E. Fraignet, R. Bourhis, F. Simonin et F. Moulines, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 17.
- 14 E. Fraignet, R. Calas et Y. Colleuille, *Brevet Fr.*, dépôt No. 975304, 21 mai 1964.
- 15 (a) J.L. Speier et D.E. Hook (Dow Corning Corp.), *Brevet U.S.*, 2823218, 1958; (b) J.L. Speier, J.A. Webster et G.H. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 974.
- 16 A.J. Bowles, W.O. George et W.F. Maddams, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969) 810.
- 17 J.W. Ryan et J.L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 895.
- 18 A.J. Chalk et J.F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 16.
- 19 L.H. Sommer, K.W. Michael et H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1519.
- 20 L.H. Sommer, J.F. Lyons et H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7051.
- 21 L.D. Nasiak et H.W. Post, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 91.
- 22 M. Hausermann, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 1211.
- 23 P. Chuit et Coll., *Helv. Chim. Acta*, 9 (1926) 1085.
- 24 R.O. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1707.
- 25 G.H. Twigg, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 178 (1941) 106.
- 26 L. Horner et I. Groymann, *Liebigs Ann. Chem.*, 670 (1963) 1.
- 27 A.J. Hubert et H. Reimlinger, *Synthesis*, (1970) 405.
- 28 B.N. Dolgov, N.P. Kharitonov et M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 1178.
- 29 *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Springer, Berlin, Bd. VI, 1923, p. 1039; Bd. VI(II), 1944, p. 1006.
- 30 *Synthèses Organiques*, Vol. II, Masson, Paris, 1949, p. 213.
- 31 L. Bouveault et R. Locquin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 35 (1906) 646.
- 32 J. Chucho, G. Dana et M.R. Monot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3300.
- 33 M. Tanabe et B. Bigley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 756.
- 34 W.G. Young, L. Levanas et Z. Jasaitis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2274.
- 35 C. Giacet, *Ann.*, 12 (1947) 324.
- 36 D. Klamann et W. Lache, *Brennstoff Chemie*, 45 (1964) 33.