

ADDITION REVERSIBLE DE L'ORGANOZINCIQUE $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ SUR UNE
 CETONE ET SUR UN ALDEHYDE

F. BARBOT et Ph. MIGINIAC [†]

Laboratoire de Chimie des Organométalliques. Groupe de Recherches
 de Chimie Organique. Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur
 Pineau, 86022 POITIERS (France).

(Reçu le 24 janvier 1977)

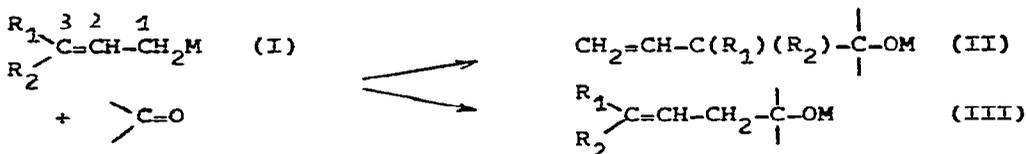
Summary

Under suitable conditions, the reaction of allylzinc bromide
 with a carbonyl compound can be reversible.

Résumé

Dans certaines conditions, l'action du bromure d'allylzinc
 sur un composé carbonyle peut être réversible.

Un organométallique α -éthylénique I peut théoriquement conduire,
 lors de son action sur un composé carbonyle, à un mélange de deux
 alcoolates III et II, selon que l'attaque se fait par le pôle 1 ou
 le pôle 3.

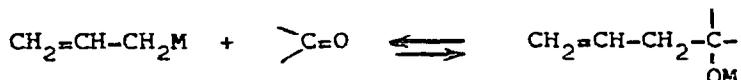


Il a été montré qu'avec les organozinciques α -éthyléniques
 substitués I ($\text{M} = \text{ZnBr}$)(1-8), il est souvent possible de se placer
 dans des conditions où la réaction de formation de l'alcoolate II
 est réversible, ce qui permet facilement d'obtenir le seul alcoo-
 late III. Il est possible d'expliquer une telle évolution par la
 décompression stérique qui intervient lorsqu'on passe de l'alcoo-
 late II à l'alcoolate III.

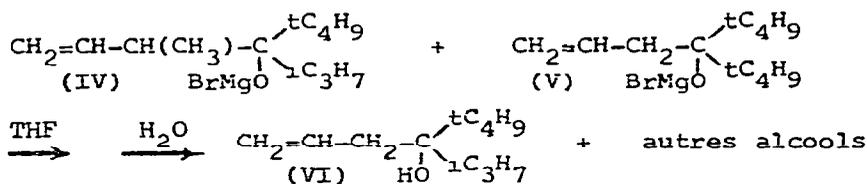
Rappelons que, par contre, avec les organomagnésiens α -éthyl-
 éniques substitués I ($\text{M} = \text{MgX}$), la réaction de formation de l'al-
 coolate II est le plus souvent irréversible (2-4)(6,7)(9)(10).
 Les seuls exemples connus de réactions réversibles concernent

l'action, au sein du THF, du bromure de crotylmagnésium I ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$) sur les cétones $i\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO-tC}_4\text{H}_9$ et $t\text{C}_4\text{H}_9\text{-CO-tC}_4\text{H}_9$ (9), l'action au sein du THF du chlorure de prénylmagnésium I ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$) sur la cétone $i\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO-iC}_3\text{H}_7$ (8) et l'action au sein de l'éther du magnésien $\text{CH}_3\text{-CH(MgBr)-CH=CH-CH}_3$ sur la cétone $t\text{C}_4\text{H}_9\text{-CO-tC}_4\text{H}_9$ (11)

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de déterminer si l'action d'un organométallique allylique non substitué $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{M}$ sur un dérivé carbonylé pouvait également être, dans certaines conditions, réversible :

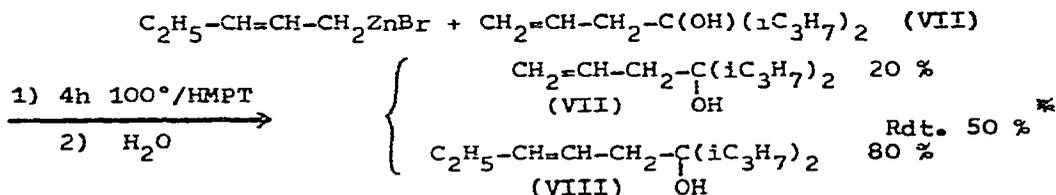


Dans une publication récente (12), BENKESER et SIKLOSI ont montré qu'en chauffant au sein du THF un mélange des deux alcoolates magnésiens tertiaires IV et V, on obtenait, entre autres produits, une certaine quantité d'alcool VI :



Ce résultat démontre que l'alcoolate V a évolué vers un mélange de cétone $t\text{C}_4\text{H}_9\text{-CO-tC}_4\text{H}_9$ et de l'organomagnésien $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{MgBr}$; l'action de ce dernier sur la cétone $t\text{C}_4\text{H}_9\text{-CO-iC}_3\text{H}_7$ qui provient d'une évolution analogue au niveau de l'alcoolate IV, conduit finalement à l'alcool VI.

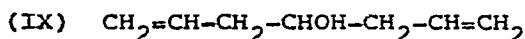
Nous avons constaté qu'un alcoolate zincique tertiaire dérivant du bromure d'allyle était également susceptible d'évoluer vers un mélange de dérivé carbonylé et de l'organozincique $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{ZnBr}$; l'addition à 0° de 0,1 mole d'alcool VII à l'organozincique dérivant de 0,2 mole de bromo-1 pentène-2 conduit en effet, après chauffage au sein du HMPT, à un mélange d'alcools VII et VIII :



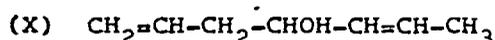
* Rendimento en alcools VII et VIII calculé par rapport à l'alcool VII mis en oeuvre.

La formation de l'alcool VIII démontre que l'alcoolate correspondant à l'alcool VII a évolué vers les entités $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ et $(i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}=\text{O}$; l'action de l'organozincique $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ sur cette cétone a alors donné naissance au seul alcool linéaire VIII, ainsi qu'il a déjà été décrit lorsqu'on opère à 100° (3).

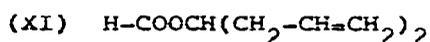
Nous avons ensuite essayé de mettre en évidence une évolution analogue au niveau de l'alcoolate zincique secondaire correspondant à l'alcool IX.



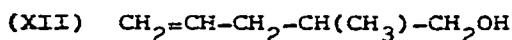
Dans la mesure où cet alcoolate peut évoluer vers l'organozincique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ et l'aldéhyde β -éthylénique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, on peut prévoir une isomérisation de ce dernier en aldéhyde crotonique et donc la formation d'une certaine quantité d'alcool X.



Dans un premier temps, nous avons essayé de préparer un échantillon d'alcool IX. En théorie, il suffit de faire agir un équivalent d'un formiate d'alcoyle sur deux équivalents d'un organométallique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$. En pratique, nous avons constaté que l'action à 0°C , de 0,035 mole de formiate de méthyle sur un organométallique (magnésien, zincique ou aluminique) dérivant de 0,1 mole d'un halogénure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ ou sur l'organolithien dérivant de 0,1 mole d'éther-oxyde $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5$ conduit à un mélange d'alcool IX et de formiate XI : ce dernier provient très vraisemblablement d'une réaction de transestérification entre l'alcoolate correspondant à l'alcool IX et le formiate de méthyle (13-16).*



De plus, lorsqu'on utilise les organométalliques $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$ avec $\text{M} = \text{ZnBr}/\text{THF}$, $\text{M} = \text{MgBr}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{M} = \text{Li}/\text{THF}$, on observe la présence d'environ 5 % d'un troisième composé qui est l'alcool XII.



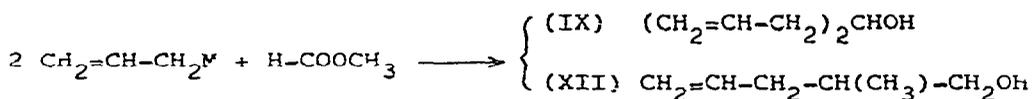
Cet alcool provient de l'addition de l'organométallique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$ sur l'alcoolate $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OM}$ qui prend naissance par suite d'une oxydation parasite (18-20). Par contre, lorsque $\text{M} = \text{MgCl}/\text{THF}$ ou $\text{M} = \text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$, l'alcool parasite XII ne prend

* On observe également la formation d'un formiate parasite lors de la préparation du nonanol-5 à partir de formiate d'éthyle et de l'organomagnésien du bromure de butyle selon (17).

pratiquement pas naissance : on retrouve le fait que le THF semble défavoriser ce type de réaction d'addition (18).

Nous avons alors constaté que l'action de 0,04 mole de formiate de méthyle sur un excès de l'organométallique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$, préparé à partir de 0,2 mole d'un halogénure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ ou d'éther-oxyde $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5$, suivie d'un léger chauffage permettait d'obtenir un mélange exempt de formiate XI*. Il ressort des manipulations que nous avons réalisées en opérant dans ces conditions (Tableau 1), que pour préparer l'alcool IX pur, il faut mettre en oeuvre soit l'organomagnésien du chlorure d'allyle, soit l'organoaluminique du bromure d'allyle, tous deux préparés au sein du THF.

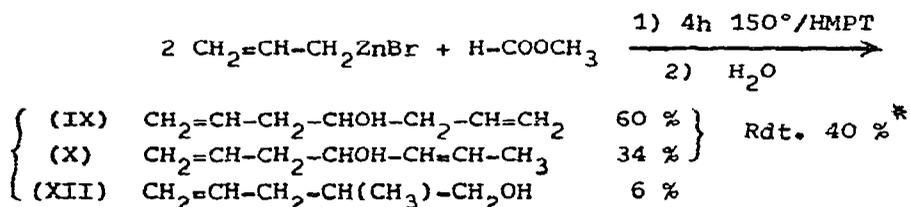
Tableau 1



Organométallique	Hydrolyse après	Rdt%	IX%	XII %
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}/\text{THF}$	4 h 40°C	80	94	6
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	immédiate	55	94	6
- id -	4 h 35°C	65	86	14
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgCl}/\text{THF}$	4 h 40°C	65	100	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$	4 h 40°C	75	100	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}/\text{THF}$	4 h 40°C	60	94	6

Nous avons renouvelé l'action du formiate de méthyle sur un excès de l'organozincique du bromure d'allyle : après addition de HMPT, nous avons chauffé le milieu à des températures variées. Un chauffage de 3 h à 120°C n'entraîne pratiquement aucune évolution : on obtient essentiellement l'alcool IX. Par contre, un chauffage de 4 h à 150°C conduit à un mélange d'alcools IX et X, ainsi qu'à un peu d'alcool XII :

* Nous avons constaté qu'il est également possible de préparer du nonanol-5 et du diméthyl-2,6 heptanol-4 exempt de tout formiate parasite en ajoutant 0,075 mole de formiate de méthyle à l'organo magnésien préparé dans l'éther à partir de 0,2 mole de bromure $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Br}$ ou $\text{iC}_4\text{H}_9\text{Br}$, puis en maintenant 15 h à 35°C. Rdt : 75-85 %

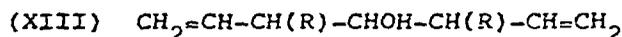


La formation de l'alcool X correspond à une évolution de l'alcoolate zincique correspondant à l'alcool IX suivie d'une isomérisation de l'aldéhyde $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ en aldéhyde crotonique : le bromure d'allylzinc agit donc sur ce dernier pour donner naissance à l'alcool X.

Notons que nous avons dû chauffer l'alcoolate dérivant de l'alcool IX à une température (150°C) nettement plus élevée que lorsque nous avons opéré à partir de l'alcoolate dérivant de l'alcool VII (100°C). Cette différence correspond au fait que l'alcool IX est secondaire et donc relativement moins encombré que l'alcool VII qui est tertiaire.

Il s'avère donc que l'action de l'organozincique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ sur un composé carbonylé peut, dans certaines conditions, être réversible, au même titre que l'action de l'organo-magnésien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr}$.

Dans la manipulation précédente, nous avons récupéré, à côté de l'alcool X, une quantité notable d'alcool IX ; sa présence peut s'expliquer soit par une évolution relativement lente de l'alcoolate correspondant, soit par une isomérisation incomplète de l'aldéhyde vinylacétique. Afin de préciser ce point, nous avons réalisé une réaction analogue au niveau des alcoolates zinciques correspondant aux alcools XIII ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{nC}_4\text{H}_9$).

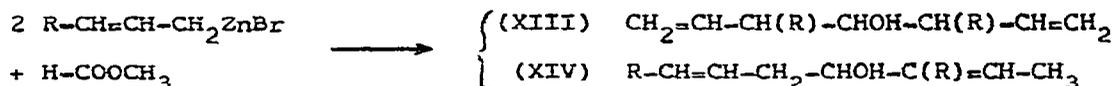


On peut prévoir une évolution relativement rapide au niveau de ces alcoolates car ils sont plus encombrés que l'alcoolate correspondant à l'alcool IX.

Nous avons tout d'abord vérifié qu'en faisant agir à 0°C du formiate de méthyle (0,04 mole) sur l'organozincique dérivant de 0,2 mole d'un bromure $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{nC}_4\text{H}_9$) puis en chauffant durant 4 h à 40°C , on obtient les seuls alcools XIII,

* Rendimento en alcools IX et X calculé par rapport au formiate de méthyle mis en oeuvre.

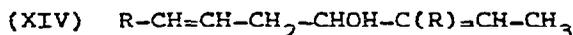
Tableau 2



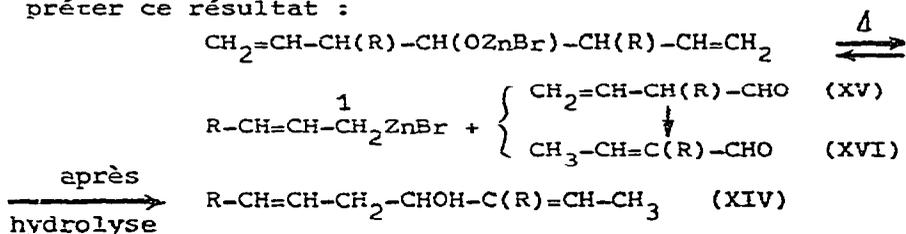
R	Hydrolyse après	Rdt %	XIII %	XIV %
CH ₃	4 h 40°C/THF	55	100	-
CH ₃	4 h 140°C/HMPT	35	-	100
C ₂ H ₅	4 h 40°C/THF	80	100	-
C ₂ H ₅	4 h 140°C/HMPT	40	-	100
nC ₄ H ₉	4 h 40°C/THF	65	100	-
nC ₄ H ₉	4 h 140°C/HMPT	35	-	100

exempts de tout formiate de transestérification (14) (Tableau 2). Il ne se forme pas d'alcool qui résulterait de l'addition de l'organozincique sur un alcoolate issu d'une oxydation parasite. On note également que la formation des alcools XIII correspond à une transposition allylique au niveau de chacune des deux molécules d'organométallique entrées en réaction.

En renouvelant cette réaction de condensation, mais en chauffant ensuite durant 4 h à 140°C au sein du HMPT, nous avons obtenu les alcools XIV qui sont d'ailleurs difficiles à préparer par une autre voie (Tableau 2).



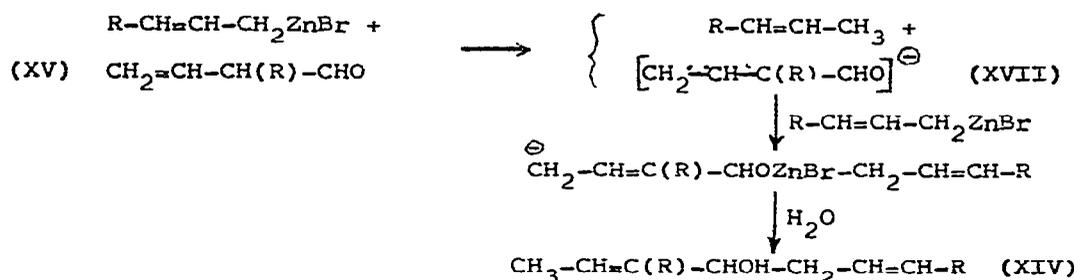
On peut envisager le schéma réactionnel suivant pour interpréter ce résultat :



La formation du seul alcool XIV correspond à une isomérisation totale de l'aldéhyde β-éthylénique XV en aldéhyde α-éthylénique XVI suivie d'une attaque par le seul pôle primaire 1 de l'organozincique ce dernier point est d'ailleurs en accord avec le fait qu'à 140°, l'organozincique C₂H₅-CH=CH-CH₂ZnBr agit sur l'aldéhyde isobutyrique pour conduire à l'alcool linéaire C₂H₅-CH=CH-CH₂-CHOH-CH(CH₃)₂ (4).

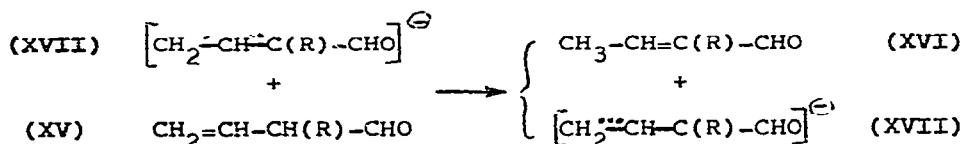
Il est donc vraisemblable que l'alcool IX obtenu lors de l'action à 150°C de l'organozincique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ sur le formiate de méthyle est dû non pas à une isomérisation incomplète de l'aldéhyde vinylacétique mais à une évolution relativement lente de l'alcoolate correspondant, ce qui était prévisible puisqu'il est très peu encombré.

Le schéma réactionnel que nous avons proposé plus haut implique l'isomérisation de l'aldéhyde β -éthylénique XV en aldéhyde α -éthylénique XVI. On pouvait envisager, pour interpréter cette isomérisation, les réactions suivantes :



Afin de vérifier un tel mécanisme, nous avons refait une manipulation à 140°C à partir de l'organozincique du bromure de crotyle, le mélange étant traité par de l'eau lourde en fin de réaction : nous n'avons observé aucune incorporation de deutérium dans l'alcool XIV ($\text{R} = \text{CH}_3$) obtenu. Ce résultat montre que le mécanisme précédent est à rejeter.

On peut également envisager l'intervention d'une quantité catalytique du carbanion XVII qui réagirait plus vite avec l'aldéhyde XV qu'avec l'organozincique présent dans le milieu, pour conduire à l'aldéhyde XVI :



Rappelons qu'un mécanisme analogue a été invoqué pour rendre compte de l'isomérisation d'un éther-oxyde allylique en un éther-oxyde propénylique par le butyl-lithium au sein d'un hydrocarbure (21).

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des dérivés métalliques

Toutes les manipulations sont réalisées sous atmosphère d'azote. Les réactifs $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$ avec $\text{M} = \text{MgBr}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (22), $\text{M} = \text{Li}/\text{THF}$ (23), $\text{M} = \text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$ (24) et $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}/\text{THF}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{nC}_4\text{H}_9$) (25) sont préparés selon des méthodes décrites dans la littérature. Le réactif $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgCl}/\text{THF}$ est préparé en 6 h à 0° à partir de 0,5 at. de magnésium, 0,1 mole de chlorure d'allyle et 100 cm^3 de THF. Le rendement, évalué par pesée du magnésium restant, est de 85-95 %.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{iC}_3\text{H}_7)_2$ (VII) : action de l'organozincique dérivant de 0,1 mole de bromure d'allyle sur 0,07 mole de cétone $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{C}=\text{O}$
Rdt. 83 % Eb. $80^\circ\text{C}/13 \text{ mmHg}$. $n_{\text{D}}^{20} = 1,4560$

RMN (CCl_4 , δppm) : 2,3 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$) ; 4,85-6,25 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$)

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{iC}_3\text{H}_7)_2$ (VIII) : un échantillon pur de cet alcool a été préparé selon (4). On fait agir l'organozincique dérivant de 0,1 mole de bromo-1 pentène-2 sur 0,07 mole de cétone $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{C}=\text{O}$, puis on ajoute à l'alcoolate zincique 100 cm^3 de HMPT : on distille du THF jusqu'à ce que la température atteigne 100°C . Après 4h à 100°C et traitements usuels, on isole le seul alcool VIII
Rdt. 65 %. Eb. $106^\circ\text{C}/13 \text{ mmHg}$. $n_{\text{D}}^{20} = 1,4582$ Litt. : (2)

Réversibilité au niveau de l'alcoolate correspondant à l'alcool VII
on réalise la condensation comme décrite dans le texte puis, après addition de 200 cm^3 de HMPT, on distille du THF jusqu'à ce que le milieu atteigne 100°C . On maintient ensuite durant 4 h à cette température. Après traitements usuels, les alcools VII et VIII sont identifiés par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'échantillons authentiques.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (IX) : Eb. $54^\circ\text{C}/15 \text{ mmHg}$. $n_{\text{D}}^{20} = 1,4481$.
Litt. : (13).

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (X) : La manipulation réalisée à 150°C conduit à un mélange d'alcools IX, X et XII. Les alcools IX et XII (18-19) ont été identifiés grâce à des échantillons purs. L'alcool X a été isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse.

IR ν (cm^{-1}) : 1670 ($\text{CH}=\text{CH}$), 1640 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δppm) : 4,8-5,3 (m, 2, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$) ; 5,3-6,2 (m, 3, $\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ et $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$) ; 4 (m, 1, $\underline{\text{CHOH}}$) ; 2,2 (t, 2, $\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}=\text{}$) ; 1,6-1,8 (d apparent, 3, $\underline{\text{CH}}_3-\text{CH}=\text{}$). Litt. : (26).

CH₂=CH-CH(CH₃)-CHOH-CH(CH₃)-CH=CH₂ (XIII)(R = CH₃) : Eb. 63°C/12 mmHg;

$n_D^{20} = 1,4525.$

RMN (CCl₄, δppm) : 4,8-6,1 (m, 6, CH=CH₂) ; 1,5-2,5 (m, 2, CH-CH=) ; 3,15 (m, 1, CHOH) ; 1,05 (d, 6, CH₃). Litt. : (27).

CH₂=CH-CH(C₂H₅)-CHOH-CH(C₂H₅)-CH=CH₂ (XIII)(R = C₂H₅)

Eb. 84°C/11 mmHg ; $n_D^{20} = 1,4558.$ Litt. : (14).

CH₂=CH-CH(nC₄H₉)-CHOH-CH(nC₄H₉)-CH=CH₂ (XIII)(R = nC₄H₉)

Eb. 140°C/16 mmHg ; $n_D^{20} = 1,4570$

RMN (CCl₄, δppm) : 1,7-2,5 (m, 2, CH-C=) ; 3-3,4 (m, 1, CHOH) ; 4,75-6,1 (m, 6, CH=CH₂).

CH₃-CH=CH-CH₂-CHOH-C(CH₃)=CH-CH₃ (XIV)(R = CH₃) Eb. 82°C/10 mmHg ;

$n_D^{20} = 1,4649$

IR ν (cm⁻¹) : 1670 (C=C)

RMN (CCl₄, δppm) : 3,85 (t, 1, CHOH) ; 1,6 (m, 9, CH₃-C=).

C₂H₅-CH=CH-CH₂-CHOH-C(C₂H₅)=CH-CH₃ (XIV)(R = C₂H₅) Eb. 106°C/12 mmHg;

$n_D^{20} = 1,4650.$

RMN (CCl₄, δppm) : 3,95 (t, 1, CHOH) ; 1,6 (d, 3, CH₃-C=).

nC₄H₉-CH=CH-CH₂-CHOH-C(nC₄H₉)=CH-CH₃ (XIV)(R = nC₄H₉)

Eb. 150°C/12 mmHg ; $n_D^{20} = 1,4646$

RMN (CCl₄, δppm) : 3,95 (t, 1, CHOH) ; 1,6 (d, 3, CH₃-C=).

Bibliographie

- 1 Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim., Fr., (1968) 4675.
- 2 Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim., Fr., (1970) 1077.
- 3 F. BARBOT et Ph. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér.C, 272 (1971) 1682.
- 4 F. BARBOT, Thèse 3ème Cycle, Poitiers, (1972).
- 5 F. GERARD et Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. Fr., (1974) 1924.
- 6 F. GERARD et Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. Fr., (1974) 2527.
- 7 F. BARBOT et Ph. MIGINIAC, Tetrahedron Letters, (1975) 3829.
- 8 F. BARBOT et Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. Fr., (1977), à paraître.
- 9 R.A. BENKESER et W.E. BROSTERMAN, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5162.

- 10 M. CHEREST, H. FELKIN et C. FRAJERMAN, *Tetrahedron Letters*, (1971) 379.
- 11 T. HOLM, *Acta Chem. Scand.*, B 30 (1976) 985.
- 12 R.A. BENKESER et M.P. SIKLOSI, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 3212.
- 13 M.P. DREYFUS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3269.
- 14 L. MIGINIAC-GROIZELEAU, Ph. MIGINIAC et Ch. PREVOST, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3560.
- 15 G. PEIFFER, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér.C*, 262 (1966) 501.
- 16 R.C. KERBER et C.M. HSU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3239.
- 17 G.H. COLEMAN et D. CRAIG dans A.H. BLATT (Ed.), *Organic Synthesis Coll. Vol. 2*, John Wiley, New-York, 1943, p. 179.
- 18 M. CHEREST, H. FELKIN, C. FRAJERMAN, C. LION, G. ROUSSI et G. SWIERCZEWSKI, *Tetrahedron Letters*, (1966) 875.
- 19 W.I. PANTA et W.F. ERMAN, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 1624.
- 20 G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 241.
- 21 C.D. BROADDUS, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4131.
- 22 W.G. YOUNG, J.F. LANE, A. LOSHOKOFF et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 23 J.J. EISCH et A.M. JACOBS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 24 M. PROST, M. URBAIN et R. CHARLIER, *Bull. Chim. Thérapeutique*, (1968) 169.
- 25 M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 26 A. VIOLA, E.J. IORIO, K.K. CHEN, G.M. GLOVER, U. NAYAK et J. KOCIENSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3462.
- 27 W.G. YOUNG et J.D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 649.