

REACTIONS D'ORGANOMETALLIQUES SUR LE CYANOGENE

R. GAUTHIER et M. CHASTRETTE

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. no. 689, Université Claude Bernard
 Lyon I, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 14 juin 1978)

Summary

Treatment of 2 mol of organometallic compounds RM and R'M' with 1 mol of cyanogen (CN)₂ gives a mixture of glycinonitriles RR'C(CN)NH₂, ketones RCOR' and tertiary alcohol R₃COH. The glycinonitrile is obtained via two successive additions on one of the cyano groups of cyanogen and is stable only when R = R' = C₆H₅. When R = R' = alkyl, the intermediate obtained is unstable and undergoes either elimination of metallic cyanide to give ketones RCOR', or substitution of the cyano group to give the carbinols R₃COH through a non-isolated carbimine.

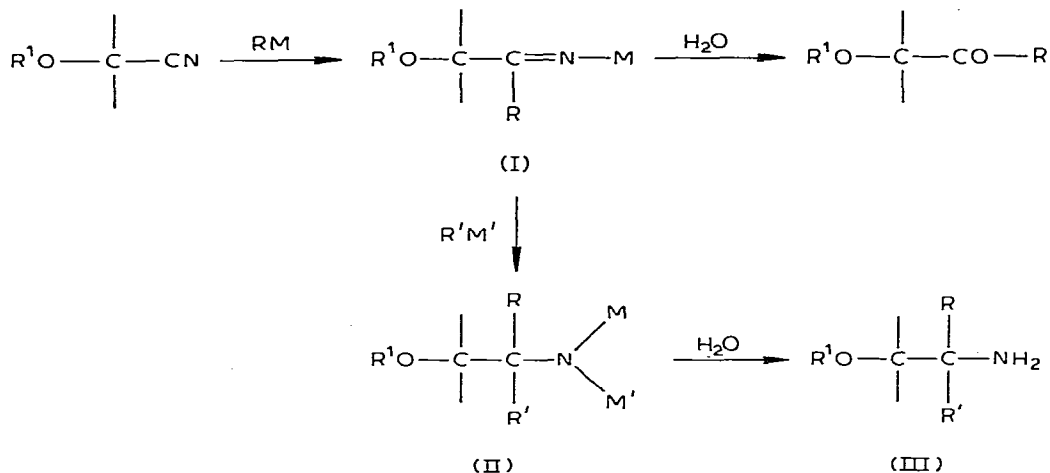
Organolithium compounds favour the elimination reaction and excess of organometallic favours the glycinonitrile (if stable) or the substitution reaction (if not).

Résumé

L'action de deux moles d'organométalliques RM et R'M' sur une mole de cyanogène (CN)₂ conduit à des mélanges de glycinonitrile RR'C(CN)NH₂, de cétone RCOR' et d'alcool tertiaire R₃COH. Le glycinonitrile résulte de deux additions successives sur une seule des fonctions nitrile du cyanogène; sa formation est favorisée par un excès d'organométallique, mais il n'est stable que dans le cas où R = R' = C₆H₅. Dans les autres cas, des réactions d'élimination de cyanure métallique ou de substitution du groupe cyano conduisent respectivement à la cétone RCOR' et à l'alcool R₃COH par l'intermédiaire d'une amine non isolée. La distribution de ces produits dépend surtout de la nature de l'organométallique (les organolithiens provoquent plus d'élimination que les organomagnésiens) et du rapport cyanogène/organométallique: un excès d'organométallique favorise la substitution quand le glycinonitrile est instable.

Introduction

Les organométalliques ne s'additionnent généralement qu'une seule fois sur les nitriles. Cependant, lorsque la fonction nitrile porte un substituant attracteur d'électrons comme par exemple un groupe alcoxy en α , la double addition est possible dans certain cas [1-3] :



L'amine III n'est obtenue que si l'organométallique R'M' est suffisamment réactif et le dérivé dimétallé II suffisamment stable. Mis à part deux exceptions assez surprenantes concernant la double addition de bromure d'allylmagnésium sur le butyronitrile et le valéronitrile [1c], l'addition sur le cétiminate I n'a lieu que si la double liaison $\text{>C}=\text{N}-$ est "activée" par un groupe alcoxy en α [1a, 1d, 2-4] ou en β [1d] ou par un autre groupe attracteur comme C_6H_5 [3,5], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ [1c], $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2$ [1b] ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$ [6] fixé directement sur le carbone de la fonction nitrile.

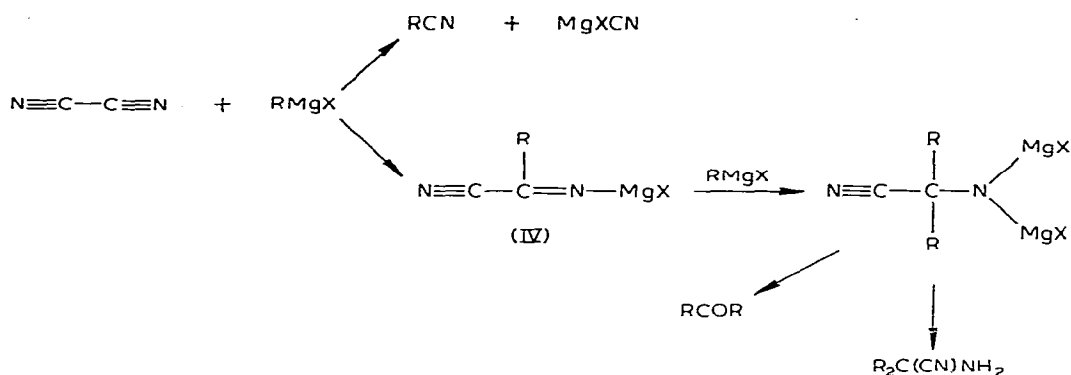
Il paraît normal de tenter de faire jouer ce rôle d'activant à des groupements fortement attracteurs tels que RCO ou CN. Dans le cadre d'une étude plus générale de l'activation de la liaison $\text{>C}=\text{N}-$, nous étudions ici les possibilités de double addition d'organométalliques sur le cyanogène $(\text{CN})_2$.

Les organomagnésiens ont été engagés dès leurs découverte dans des réactions avec le cyanogène [7-9], mais les résultats signalés étaient contradictoires [10]. Woodburn et Lathroum ont montré [11] que les conditions expérimentales de réaction et d'hydrolyse du milieu influent fortement sur la nature des produits obtenus. Par action des organomagnésiens RMgX , ces produits peuvent être: des nitriles (12-69%) [9], des cétones RCOR [7,11] et des glycinonitriles $\text{R}_2\text{C}(\text{CN})\text{NH}_2$ (6-34%) [11].

Si le nitrile semble résulter d'une substitution de CN par R, les deux autres produits proviennent d'une addition sur la fonction nitrile selon le Schéma 1.

L'obtention de glycinonitriles montre que la fonction imine est plus réactive que la fonction nitrile dans l'intermédiaire IV. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Lynn [12] qui a obtenu du diacétyle $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ en faisant réagir le bromure de méthylmagnésium sur le cyanogène à basse température.

SCHEMA 1



Résultats

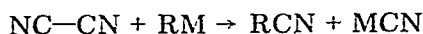
Nous avons pour notre part fait réagir le cyanogène avec divers organomagnésiens et organolithiens dans le but de mieux connaître les conditions de la double addition et de les utiliser éventuellement pour la synthèse d'aminoacides. Les résultats obtenus par action successive de deux organométalliques RM et R'M' sont rassemblés dans le Tableau 1.

Nous constatons que dans la plupart de ces réactions la cétone RCOR' (et son imine RC(=NH)R' quand elle est stable) est présente dans les mélanges réactionnels dans une très forte proportion (jusqu'à 100% pour la réaction 10). Le nitrile RCN représente au plus 15%, alors que le glycinonitrile RR'C(CN)NH₂ n'est obtenu en quantité appréciable que lorsque R = R' = C₆H₅. Enfin nous observons la formation d'alcool tertiaire R₃COH avec R = C₂H₅ surtout (réactions 1, 2, 3), mais aussi avec R = C₆H₅ en plus faible proportion. En aucun cas nous n'avons décelé la présence du cyanure d'acyle RCOCN ou de la dicétone RCOCOR' qui pourraient résulter d'une monoaddition d'organométallique sur un seul ou sur les deux groupes CN du cyanogène.

L'influence de la température de condensation est assez faible, mais par contre le mode opératoire (addition directe ou inverse) modifie parfois les proportions des divers produits formés. L'utilisation d'un excès de bromure de phénylmagnésium (réaction 7) permet d'augmenter les quantités de diphenylglycinonitrile et de triphénylcarbinol au détriment de la benzophénone. Signalons enfin que les glycinonitriles obtenus sont très sensibles à l'eau et aux agents acides, l'hydrolyse du milieu réactionnel doit donc être effectuée par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium.

Discussion

(a) *Nitriles RCN*. Les nitriles RCN obtenus en quantité faible pourraient provenir d'une réaction de substitution directe selon :



Cependant si cette réaction se produisait, le nitrile formé, qui réagit très lentement avec les organomagnésiens, devrait s'accumuler dans le milieu réac-

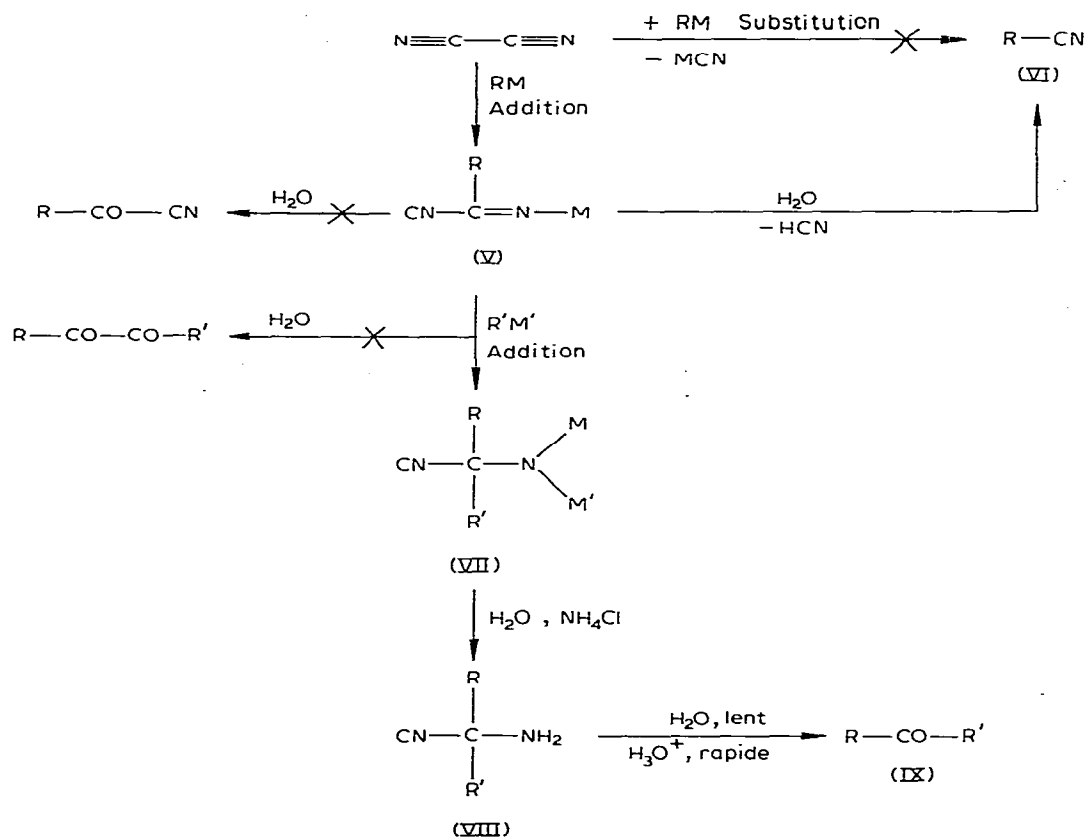
TABLEAU 1
ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES RM ET R'M' SUR LE CYANOGENÈ

Réaction	RM	R'M'	Conditions de réaction ^a		Rendement global ^b (%)	Produits formés (%) ^c					
			a	T° (°C)		RCN	RCOR'	RC(=NH)R'	RR'C(CN)NH ₂	Autres	
1	EtMgBr	EtMgBr	D	0	42	0	50				Et ₃ COH 50
2	EtMgBr	EtMgBr	D	20	25	13	25				Et ₃ COH 62
3	EtMgBr	EtMgBr	I	20	63	0	58				Et ₃ COH 38 + A 4 ^d
4	n-BuLi	n-BuLi	D	-40	53	0	95				B 5 ^d
5	n-BuLi	n-BuLi	D	-15	62	0	86				B 14 ^d
6	C ₆ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ MgBr	D	20	54	traces	42		58		(C ₆ H ₅) ₃ COH traces
7	₅ C ₆ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ MgBr	I	20	50	8	10		68		(C ₆ H ₅) ₃ COH 14
8	C ₆ H ₅ MgBr	n-BuMgBr	I	-10		15	64	17			C 4 ^d
9	C ₆ H ₅ MgBr	n-BuLi	D	20	52	11	35	37			(C ₆ H ₅) ₂ CO 6 + (C ₆ H ₅) ₂ C(CN)NH ₂ 5 + C 6 ^d
10	C ₆ H ₅ MgBr	n-BuLi	I	20	69	traces	65	35			
11	n-BuMgBr	C ₆ H ₅ Li	D	20	50	0	33	48	16		BuCOBu 3
12	n-BuMgBr	C ₆ H ₅ Li	I	20	76	traces	38	50	12		

^a D, addition directe; I, addition inverse; T°, température de condensation. ^b Rendements basés sur l'organométallique engagé, mais peu précis en raison des contraintes de la réaction (voir partie expérimentale). ^c Proportions déterminées par chromatographie en phase gazeuse. ^d Les produits A, B et C n'ont pu être identifiés.

tionnel. Or nous ne décelons que des traces de nitrile libre avant hydrolyse. Nous pensons que le nitrile VI se forme au moment de l'hydrolyse par décomposition du cétiminate V (Schéma 2). Nous avons d'ailleurs observé, dans un

SCHEMA 2



essai avec le bromure de phénylmagnésium, que la quantité de benzonitrile présente après hydrolyse était dix fois supérieure à celle décelée avant hydrolyse.

(b) *Glycinonitriles* $\text{RR}'\text{C}(\text{CN})\text{NH}_2$. Ils résultent de l'addition d'organométallique $\text{R}'\text{M}'$ sur le cétiminate V (Schéma 2) suivie d'une hydrolyse. Ils ne sont isolés que si l'hydrolyse du dérivé dimétallé VII est réalisée dans des conditions douces.

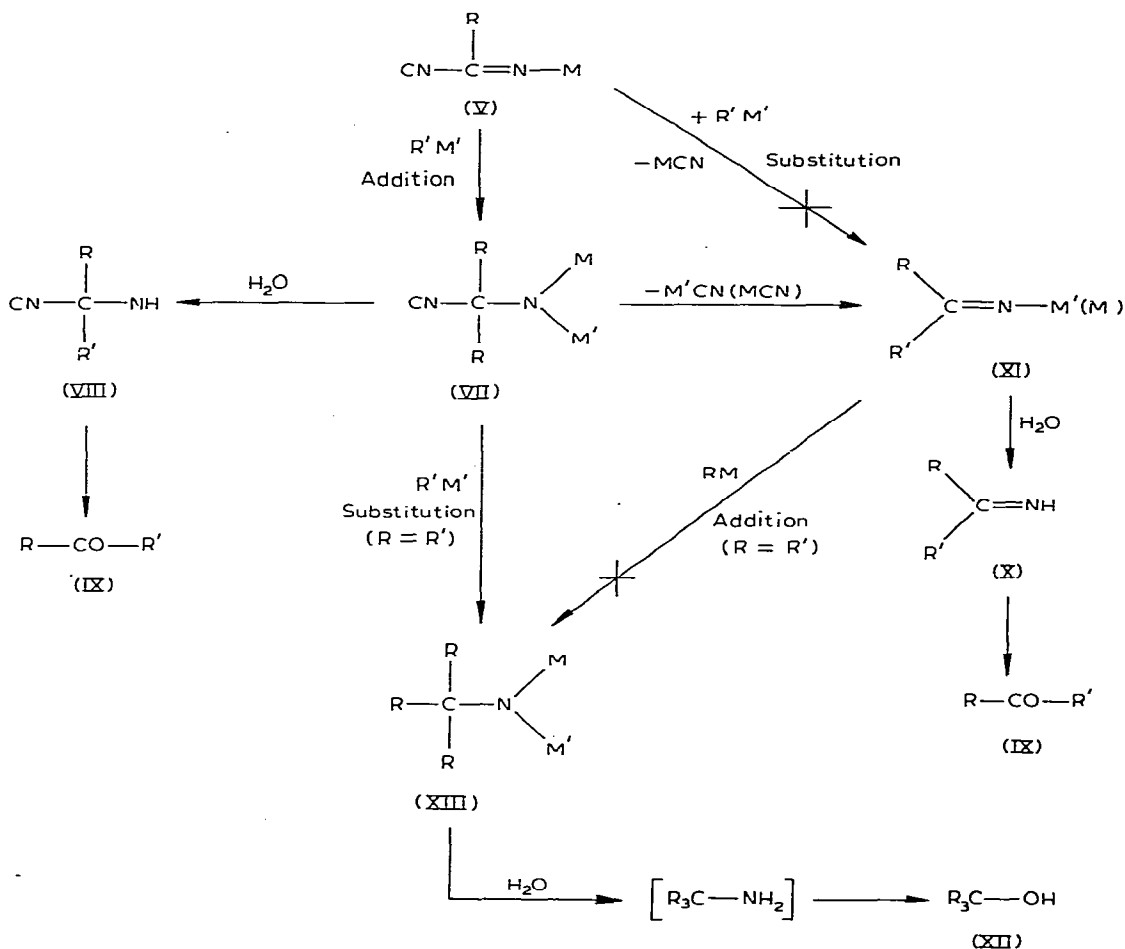
Nous avons en effet constaté que le glycinonitrile VIII conduit, en milieu acide dilué, à la cétone RCOR' IX. Cette réaction peut se produire même en l'absence d'acide si des traces d'eau sont présentes. Le glycinonitrile pouvant être considéré comme la cyanhydrine, instable, d'une cétimine, cette réaction correspond à l'élimination de HCN , suivie de l'hydrolyse de l'imine obtenue.

Aucun des produits correspondant à une attaque de la fonction nitrile du cétiminate V n'a pu être isolé, en accord avec Woodburn et al. [11]. Il faut en conclure que, contrairement à ce qui a été observé pour le bromure de méthylmagnésium [12], la fonction cétimine est beaucoup plus réactive vis-à-vis des organométalliques engagés que la fonction nitrile. D'ailleurs, dans la réaction 9

où l'addition directe implique un excès d'organométallique par rapport au cyanogène; le cétiminate V se trouve en concurrence avec le cyanogène pour additionner l'organomagnésien. Les résultats montrent que la fonction cétimine de V est, là encore, au moins aussi réactive que la fonction nitrile du cyanogène, puisque nous obtenons des produits résultant de l'addition de deux molécules du premier organométallique utilisé.

(c) *Cétones RCOR'*. Ces cétones IX et les cétimines correspondantes X, isolées seulement lorsqu'elles renferment au moins un groupe phényle, constituent les produits principaux de la réaction. Ces produits ne peuvent provenir d'une addition d'organométallique R'M' sur le nitrile RCN VI qui n'est présent qu'en très faible proportion avant hydrolyse du cétiminate V. Nous avons vu que les cétones peuvent se former par décomposition des glycinonitriles, mais elles peuvent se former aussi à partir du cétiminate XI (Schéma 3) résultant lui-même:

SCHEMA 3



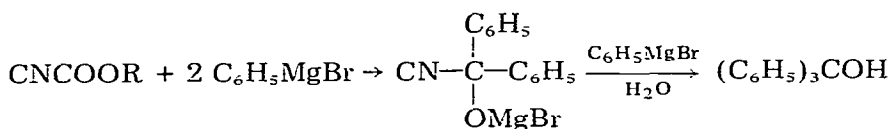
soit du cétiminate V par substitution directe du groupe CN par le groupe alkyle R' du deuxième organométallique, soit du dérivé dimétallé VII du glycinonitrile par élimination d'un cyanure métallique, conduisant au cétiminate XI.

Dans le cas où l'intermédiaire VII est instable, il n'est pas possible de choisir entre ces deux voies. Mais dans le cas où VII est stable ($R = R' = C_6H_5$), nous constatons qu'un excès d'organomagnésien favorise la formation du glycinonitrile VIII et non du cétiminate XI (réaction 7). Ceci suggère que le passage de V—XI se fait par l'intermédiaire de VII et non directement par substitution. Cette élimination de MCN à partir de VII est très importante dans le cas où ce dérivé dimétallé porte deux atomes de lithium (réactions 4 et 5), comme nous l'avons déjà observé avec les nitriles α -oxygénés [2,3].

(d) *Alcools tertiaires* R_3COH . Les alcools tertiaires XII ne peuvent provenir des cétones $RCOR'$ ($R = R'$) par addition de RM , car ces cétones ne sont à aucun moment à l'état libre dans le milieu réactionnel.

Ces alcools peuvent se former lors de l'hydrolyse de l'aminat dimétallé XIII par l'intermédiaire d'une amine non isolée. A l'appui de cette hypothèse, Henze et al. [1d,4] ont observé la formation d'un peu d'alcool tertiaire à côté de l'amine $RR'R''CNH_2$. Kharash [13] cite d'autres exemples. Nous avons pu confirmer cette possibilité en traitant par deux moles de bromure d'éthylmagnésium à chaud, une mole de triphénylméthylamine ou de *t*-butylamine. Dans les deux cas, l'hydrolyse par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium a fourni des mélanges d'amine et d'alcool correspondant.

L'aminat XIII pourrait se former à partir du cétiminate XI par addition de RM . Mais il est connu [1,2,3] qu'un cétiminate non activé n'est pas assez réactif pour additionner un organométallique, sauf dans des conditions de réaction très sévères qui ne sont pas réalisées ici. Nous éliminons donc cette voie. Nous pensons que l'aminat XIII se forme plutôt à partir de VII (Schéma 3) par substitution du groupe CN. Une telle substitution de ce groupe CN, résultant de son caractère de pseudohalogène, a déjà été observée lors de l'action d'organomagnésiens sur des cyanoformiates [14]:



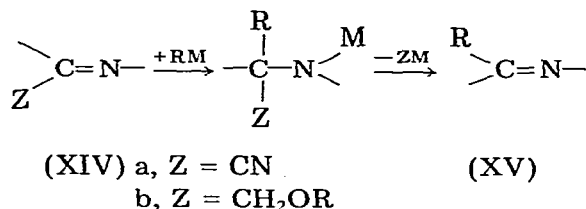
La substitution conduisant à XIII est favorisée par un excès d'organométallique (réaction 7) et par une addition directe (la réaction 2 fournit plus d'alcool tertiaire que la réaction 3). Le taux important d'alcool observé pour les réactions 1, 2 et 3 résulte de la nature du groupe R des organométalliques utilisés ($R = C_2H_5$). En effet, le dérivé dimétallé VII du glycinonitrile n'est pas stable dans ce cas et il subit: d'une part l'élimination de MCN conduisant à la cétone $RCOR$, d'autre part la substitution du groupe cyano, facilitée par un faible encombrement stérique, et conduisant à l'alcool tertiaire.

Conclusion

L'action d'organométalliques sur le cyanogène permet donc, dans certaines conditions, d'observer une réaction de double addition sur l'un des groupes nitrile. Cependant, les intermédiaires de cette réaction sont peu stables, limitant son intérêt synthétique au cas où $R = R' = C_6H_5$. Ces intermédiaires évoluent en donnant des nitriles RCN , des cétones $RCOR'$ et des alcools tertiaires R_3COH .

Il est ainsi établi que la réaction de double addition est relativement facile, la liaison >C=N- du cétiminate CNC(R)=NM étant "activée" par le groupe cyano. Il est à noter que le taux de double addition est toujours élevé: il doit être mesuré par la somme des pourcentages en glycinonitrile, en cétone RCOR' et cétimine RC(=NH)R' et en alcool tertiaire R_3COH . Ces derniers produits résultent en effet de réactions secondaires au niveau du dérivé dimétallé VII résultant de la double addition. Le rendement en produit de double addition (taux multiplié par le rendement global) est compris entre 43 et 76%, si l'on excepte les réactions 2 et 8.

L'instabilité de l'aminat VII semble d'être due à la présence sur le carbone fonctionnel d'un groupe cyano qui peut être facilement éliminé avec l'un des atomes métalliques portés par l'azote. Cette élimination a lieu avec la plupart des produits résultant de l'addition d'organométallique sur la double liaison >C=N- quand le carbone porte un bon groupe portant Z; globalement c'est une réaction de substitution de Z par le groupe alkyle de l'organométallique résultant d'une addition-élimination:



De nombreux exemples sont connus pour diverses valeurs de Z: Z = OR [15-17]; Z = Cl [18]; Z = $\text{N(CH}_3)_2$ [19]; Z = CH_2OR (si M = Li) [2,3]. Dans le cas du cyanogène, le cétiminate V (ou XIVa) obtenu par monoaddition, donne lors de la seconde addition l'intermédiaire XV, avec Z = CN. L'instabilité de cet intermédiaire, encore renforcée par la présence de deux liaisons azote-métal, entraîne l'élimination de MCN avec formation du produit principalement observé, la cétimine ou la cétone. Cette élimination est particulièrement favorisée si deux atomes de lithium sont fixés sur l'azote, comme nous l'avons déjà constaté avec les α -alkoxy nitriles [2,3].

L'étude des cétiminates XIVb issus des α -alkoxy nitriles a permis [1a,1d,2-4] de mettre en évidence une activation de la double liaison >C=N- par le groupe alcoxy rendant possible une nouvelle addition, mais seulement avec des organométalliques RM très réactifs (organolithiens ou organomagnésiens allyliques). Dans le présent travail, nous avons constaté que le cétiminate XIVa issu du cyanogène est lui aussi activé par le groupe CN, mais cette activation est plus importante qu'avec le groupe alcoxy, puisqu'un organomagnésien d'alkyle peut s'additionner sur la double liaison >C=N- . De ce fait, l'emploi d'un organolithien ne s'impose plus.

Partie expérimentale

Réactifs

Les organomagnésiens ont été préparés dans l'éther sous atmosphère d'azote sec selon la méthode habituelle.

Le butyllithium (Fluka, solution 2 M dans l'hexane) et le phényllithium (Fluka, solution 2 M dans un mélange benzène/éther 70/30) ont été utilisés directement.

Le cyanogène a été préparé selon la méthode de Janz [20] par addition d'une solution aqueuse de cyanure de sodium ou de cyanure de potassium sur du sulfate de cuivre pentahydraté, suivi d'un chauffage à 75°C. Le cyanogène formé contient un peu d'acide cyanhydrique et du gaz carbonique [21] qui sont éliminés respectivement par barbotage dans une solution acidifiée de nitrate d'argent et par passage sur pastilles de potasse. Le cyanogène est ensuite séché au contact d'anhydride phosphorique.

Mode opératoire

La réaction est conduite dans un ballon équipé d'un agitateur et à l'abri de l'humidité et de l'oxygène. Le cyanogène et l'organométallique sont mis en contact soit par barbotage direct du cyanogène dans la solution de l'organométallique (addition directe), soit par addition de l'organométallique en solution sur le cyanogène préalablement dissous dans l'éther (addition inverse). Quand deux organométalliques différents sont mis en réaction successivement avec le cyanogène, le premier est additionné comme il est indiqué dans le Tableau 1, le second est toujours ajouté en addition inverse. La condensation entre le cyanogène et l'organométallique est faite à la température indiquée dans le Tableau 1, puis le mélange est porté 2 à 3 h à reflux de l'éther (ou de l'hexane pour les réactions 4 et 5), afin de terminer la réaction.

Au cours de la réaction, il se forme un dépôt floconneux blanc qui parfois se prend en masse. L'hydrolyse du milieu réactionnel est réalisée à 0°C par un volume équivalent d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther et séchage sur sulfate de magnésium, le mélange est concentré et analysé par chromatographie en phase vapeur (phase stationnaire = succinate de diéthylèneglycol).

Rendements

Les rendements indiqués dans le Tableau 1 sont entachés d'une erreur difficile à apprécier. Ils sont calculés par rapport à la quantité d'organométallique engagé en tenant compte du nombre de moles RM nécessaires à l'obtention de chaque produit RCN, RCOR', RR'C(CN)NH₂ et R₃COH. La quantité de cyanogène nécessaire, utilisé dans la proportion 1/2 par rapport à la totalité de l'organométallique, est préparée en tenant compte du rendement de synthèse indiqué dans la littérature [20], soit 41%. Cependant, il n'est par certain que, lors du barbotage, la dissolution du cyanogène dans la solution de l'organométallique ou dans l'éther soit totale, de sorte que les rendements globaux sont souvent faibles. Ainsi, la diminution de rendement entre les réactions 1 et 2 [de 42—25%] semble provenir d'une moins bonne solubilité du cyanogène dans l'éther à 20°C par rapport à 0°C.

Les proportions de chaque produit dans le mélange réactionnel sont déterminées par intégration des pics correspondants en chromatographie. Un étalonnage a montré qu'il n'y avait que peu d'écart entre les pourcentages en surface et les pourcentages en moles.

Produits

Les nitriles, cétones et alcools obtenus ont été comparés à des échantillons commerciaux ou préparés au laboratoire. Pour les glycinonitriles, nous donnons ci-dessous les principales caractéristiques physiques et spectrales: points de fusion (non corrigés), IR (ν en cm^{-1}), RMN (δ en ppm, multiplicité, intégrale, protons concernés), Masse (m/e en pourcent du pic de base).

α -Phényl α -butyl glycinonitrile $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(n\text{-Bu})(\text{CN})\text{NH}_2$. Composé liquide instable. IR (film): $\nu(\text{N-H})$ 3200–3500 (3 bandes larges), $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2180, $\nu(\text{Ar-H})$ 3000–3080, $\nu(\text{Ar})$ 1600 et 700.

Par décomposition en présence d'eau acidifiée, ce glycinonitrile donne la valérophénone. Il se décompose aussi lentement à température ordinaire et très rapidement sous l'action de la chaleur pour donner l'imine de la valérophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{NH})\text{-}n\text{-Bu}$. Liquide visqueux, Eb. 126–128°C/17 mmHg. n_D^{20} 1.5123 (valeurs en accord avec la littérature [5]). IR (film): $\nu(\text{N-H})$ 3350 (bande large), $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1660 (lit. [22] 1658. RMN: 0.5–1.8 (m, 7, C_3H_7); 2.9 (t, 2, $\text{CH}_2\text{-C}=\text{N}$); 7.1–8.2 (m, 5, C_6H_5).

Par action du chlorure de benzoyle sur ce glycinonitrile selon [11], nous avons obtenu le benzamide correspondant $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(n\text{-Bu})(\text{CN})\text{NHCOC}_6\text{H}_5$: solide blanc, F 192–193°C (éthanol). IR (vaseline): $\nu(\text{N-H})$ 3260 (bande large), $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2240 (faible), $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1640, $\nu(\text{Ar-H})$ 3000–3080, $\nu(\text{Ar})$ 1580, 720, 700. RMN: 0.6–2.6 (m, 9, C_4H_9); 7.0–7.5 (m, 5, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-}$); 7.6–8.2 (m, 5, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$); 9.3 (s, 1, NH). Masse: (M 292) m/e 292 (M^+ , 31%); 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$, 100%); 77 (C_6H_5^+ , 63%).

α,α -Diphényl glycinonitrile $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CN})\text{NH}_2$

Solide blanc, F. 102–103°C (éthanol), (lit. [11] 98–99°C). IR (vaseline): $\nu(\text{N-H})$ 3290 et 3360 (2 bandes fines), $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2210 (faible), $\nu(\text{Ar-H})$ 3020–3080, $\nu(\text{Ar})$ 1595, 1490 et 700.

Ce glycinonitrile est facilement décomposé par l'eau acidifiée en donnant la benzophénone. Par action d'acide sulfurique à 70% selon [11], il donne la diphénylglycine, solide blanc, F. 238–239°C (butanol/eau), (lit. [23].245°C).

Produits A, B et C

Ces composés n'ont pu être isolés à l'état pur en raison des trop faibles quantités obtenues.

Le produit A présente en IR deux bandes à 3300 et 3400 cm^{-1} (N-H?) ainsi que deux bandes fines à 2180 et 2205 cm^{-1} (deux sortes de groupe CN?).

Le produit B pourrait être 1' α,α -dibutylglycinonitrile d'après son spectre IR: 3250–3400 (N-H, 2 bandes larges), 220 (CN). Nous avons vérifié que ce produit n'était pas l'amino-5 cyano-4 nonène-4, déjà rencontré dans un précédent travail [3] et qui aurait pu résulter d'une condensation du valéronitrile sur lui-même sous l'action de la base forte BuLi.

Le produit C enfin possède en IR une bande OH et a le même temps de rétention que le di-*n*-butylphénylcarbinol. Ce produit C pourrait donc être un alcool tertiaire dont l'origine serait identique à celle du triéthylcarbinol obtenu dans les réactions 1, 2 et 3.

Bibliographie

- 1 (a) B.B. Allen et H.R. Henze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1790; (b) C.E. Rehberg et H.R. Henze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2785; (c) H.R. Henze, B.B. Allen et W.B. Leslie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 87; (d) H.R. Henze et T.R. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1422.
- 2 M. Chastrette, G. Axiotis et R. Gauthier, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 23.
- 3 R. Gauthier, G.P. Axiotis et M. Chastrette, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 245.
- 4 H.R. Henze, G.L. Sutherland et G.D. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4915.
- 5 J. Pornet et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 841.
- 6 H.R. Henze et L.R. Swett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4918.
- 7 E.E. Blaise, *C.R. Acad. Sci.*, 132 (1901) 38.
- 8 D. Vorlander, *Chem. Ber.*, 44 (1911) 2455.
- 9 (a) V. Grignard, *C.R. Acad. Sci.*, 152 (1911) 388; (b) V. Grignard, E. Bellet et C. Courtot, *Ann. Chim.*, 12 (1920) 364.
- 10 T.K. Brotherton et J.W. Lynn, *Chem. Rev.*, 59 (1959) 841.
- 11 H.M. Woodburn et L.B. Lathroum, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 285.
- 12 K.R. Lynn, *Austr. J. Chem.*, 7 (1954) 393.
- 13 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Non-metallic Substances*, Prentice Hall Inc., New-York, 1954, p. 772-773.
- 14 McKenzie et G. Kidd Duff, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 1335.
- 15 L.I. Smith et J. Nichols, *J. Org. Chem.*, 6 (1941) 489.
- 16 R. Roger et D. Neilson, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 179.
- 17 J. Pornet et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1849.
- 18 (a) M. Busch et M. Gleichmann, *Chem. Ber.*, 43 (1910) 2553; (b) M. Busch et F. Falco, *Chem. Ber.*, 43 (1910) 2557.
- 19 J. Pornet et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 271 (1970) 381.
- 20 G.J. Janz, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 43.
- 21 H.M. Woodburn et L.N. Pino, *J. Org. Chem.*, 16 (1951) 1389 et références citées.
- 22 R. Mathis-Noel, P. Puig et P. Bourdon, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 264 (1967) 1252.
- 23 S.A. Setlur, A.N. Kothare et U.V. Nadkarny, *J. Univ. Bombay*, 12A, Pt 3 (1943) 68; *Chem. Abstr.*, 38 (1944) 1739.