STEREOCHEMIE ET FACTEURS ORBITALAIRES—II

REACTION DE LA t-BUTYL-4 CYCLOHEXANONE AVEC DIVERS ORGANOMETALLIQUES FONCTIONNELS DERIVANT DE L'ACIDE ACETIQUE

M. BELLASSOUED, F. DARDOIZE, F. GAUDEMAR-BARDONE, M. GAUDEMAR* et N. GOASDOUE Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Synthèse organométallique, Bâtiment F, 11, Quai St Bernard, 75230-Paris Cedex 05, France

(Received in France 22 December 1975; Received in the UK for publication 26 March 1976)

Résumé—Divers organométalliques M-CH₂-Y, avec Y = CO₂R [R = Et ou Si(CH₃)₃], CON(R)₂ [R = Me ou Et], CO₂M' [M' = ZnBr ou Li] et C=N ont été opposés à la t-butyl-4 cyclohexanone. Dans tous les cas où la structure des réactifs était connue, nous avons constaté que les carbéniates attaquaient en majeure partie du côté axial, tandis que les énolates-carbéniates (carbéniates autosolvatés) entraient préférentiellement en équatorial. La nature énolate ou carbéniate d'un organométallique de structure inconnue peut être déterminée à partir des résultats de la condensation avec la t-butyl-4 cyclohexanone.

Il y a quelques années, Maroni-Barnaud et al.¹ ont montré que l'énolate chloro ou bromomagnésien de l'acétate de t-butyle attaquait la t-butyl-4 cyclohexanone essentiellement en équatorial. Peu après, l'un de nous² signalait que les organozinciques issus de BrCH₂--CO₂R dans le méthylal (structure énolate-carbéniate) se montraient beaucoup moins stéréosélectifs, mais qu'il était possible, en rompant l'autosolvatation par un solvant très solvatant, de les transformer en carbéniates; ces derniers, bien que relativement volumineux, entraient surtout en axial. Ce résultat a été confirmé par Maroni-Barnaud et al.³ qui, en passant de l'énolate chloromagnésien de l'acétate de t-butyle au carbéniate correspondant au moyen de HMPT, observèrent également une attaque axiale très importante.

Une interprétation de ces faits a été avancée par Seyden-Penne et al.⁴; les carbéniates seraient des nucléophiles à charge localisée (durs) et l'attaque, sous contrôle de charge, serait orientée, en l'absence de contrainte stérique importante, du côté axial par suite de la dissymétrie de la LUMO.³ En revanche, les énolates, espèces planes à charge délocalisée (nucléophiles mous), induiraient des réactions sous contrôle orbitalaire, beaucoup plus sensibles aux effets stériques; les énolates entreraient donc de préférence en équatorial.

Le but de cette étude est de rechercher si les résultats exposés plus haut sont généralisables et dans quelle mesure il est possible d'orienter vers le côté axial l'entrée des nucléophiles relativement volumineux.

IDENTIFICATION DES ISOMERES ET RESULTATS

L'addition à la t-butyl-4 cyclohexanone des organométalliques utilisés dans ce travail conduit, toutes opérations terminées, aux couples d'isomères 1 et 2:

a: $Y = CO_{2}Et$:



Tous les mélanges ont été dosés par spectrographie de RMN. Les spectres des hydroxy-acides et ceux des hydroxy-esters sont connus.¹² Ces derniers composés ont été reliés aux hydroxy-amides par extrapolation de la méthode de Bodroux:⁶

$$1\mathbf{a} + 2\mathbf{a} \xrightarrow{(1)(\mathbf{R})_2 \mathsf{NMgBr}}_{(2) \mathsf{H}_2 \mathsf{O}} \mathbf{1b} + \mathbf{2b}.$$

La corrélation entre hydroxy-nitriles et hydroxy-esters a été réalisée par adaptation de la méthode de Miocque et al.⁷

$$1c + 2c \xrightarrow[(1) CH_3OH, HZO]{(2) H_3SO_4, HZO} 1a + 2a.$$

Ces transformations ont été faites plusieurs fois à partir de mélanges 1+2 très différents, avec d'excellents rendements et sans modification notable des pourcentages initiaux, ce qui lève toute ambiguité quant à l'attribution des signaux caractéristiques.

Dans CCL ou dans CDCl₃, chaque isomère montre un singulet dû aux protons CH₂-Y vers 2-2.5 × 10⁻⁶; δ CH₂-Y (2) > δ CH₂-Y (1). Les signaux (CH₃)₃C sont confondus vers 0.9×10^{-6} . Dans le benzène, les protons CH₂-Y sont séparés de la même façon mais, de plus, les groupes t-Bu résonnent à champs nettement différents: δ (CH₃)₃C (2) < δ (CH₃)₃C (1), la différence étant de l'ordre de 10 Hz. Cet effet de solvant sur le déplacement du groupe t-butyle avait déjà été observé sur des produits analogues aux nôtres, dans la pyridine, par Welvart *et al.*⁸ cependant, les différences entre les signaux étaient plus faibles: 2 Hz en moyenne.



b: $\mathbf{Y} = \text{CON}(\mathbf{R})_2$;



c:
$$Y = C \equiv N$$
; d: $Y = CO_2H$

Essais d'équilibration

Nos résultats ne sont exploitables, sur le plan théorique, que dans la mesure où nous sommes certains que les réactions étudiées sont bien sous contrôle cinétique. Cela ne fait pas de doute pour les condensations mettant en oeuvre les dérivés lithiens à basse température: il a été rapporté, à ce propos, que des réactions aldoliques très sensibles à l'équilibration étaient sous contrôle cinétique à $-60^{\circ,9-11}$

C'est aussi vraisemblablement le cas des condensations organozinciques en deux étapes dans des conditions modérées de température de nombreux résultats le montrent;^{2,12-15} nous avons, néanmoins, procéde `a des essais (voir Partie Expérimentale). Nous n'avions, en revanche, aucun renseignement quant aux réactions conduites avec le magnésium à température ambiante, ou avec le zinc à l'ébullition du solvant; le doute était permis, compte tenu des expériences de Jacques *et al.*¹⁶ Les essais développés dans la partie expérimentale prouvent, là aussi, l'absence d'équilibration.

Résultats expérimentaux

Ils sont rassemblés dans les Tableaux 1-5. Tous sont nouveaux, mis à part, les deux premiers du Tableau 1; ces deux résultats, empruntés à une publication de l'un de nous,² ont été simplement mentionnés pour éclairer l'interprétation.

Essais	м	Solvants	Etapes	t(℃)	Durée (h)	Rdt (%)	Za % dans le mélange
1	ZnBr	DMM	2	0	2	65	43
2	ZnBr	DMM-DMSO 75/25	2	0	2	80	67
3	ZnBr	DMM-HMPT 60/40	2	0	2	49	68
4	ZnBr	DMM-NMP 60/40	2	0	2	64	69
5	ZnBr	DMM-TEMUR 60/40	2	0	2	58	69
6	Al 2/3 Br	éther**	1	35	2	52	59
7	Li	pentane	2	-60	1	85	37
8	Li	pentane-HMPT 60/40	2	-60	1	77	54

Tableau 1. Action de MCH2-COOEt sur la t-Bu-4 cyclohexanone*

DMM = diméthoxyméthane (méthylal); DMSO = dimethylsulfoxyde; HMPT = hexaméthylphosphotriamide; NMP = N-méthylpyrrolidone; TEMUR = tétraméthylurée.

*Cétone/bromester ou ester = 0.8. Eb $(1a + 2a) = 95^{\circ} < 0.1 \text{ mmHg}.$

**Dans le mélange éther-DMSO, ou éther-HMPT, le rendement est nul.

	Conditions									
Essais	м	R	Solvants	Etapes	t(°C)	Durée (h)	Rdt (%)	2b % dans le mélange		
9	ZnBr	Me	DMM	2	20	48	56	35		
10	ZnBr	Et	DMM	2	20	48	63	45		
11	ZnBr	Me	DMM/HMPT 65/35	2	20	48	49	45		
12	ZnBr	Et	DMM/HMPT 65/35	2	20	48	55	68		
13	Mg	Et	DMM	1	15	12	67	58		
14	Li	Et	pentane	2	-60	2	62	38		

Tableau 2. Action de MCH2-CON(R)2 sur la t-Bu cyclohexanone*

*cétone/bromamide ou amide = 0.8. Eb $(1b + 2b) = 115^{\circ}$ (R = Me) et 120° (R = Et). <0.1 mmHg.

lableau 🛛	3. <i>I</i>	Action	de	MCH ₂ -C≡N	sur	la	t-Bu-4	cyclohexanone*	Þ
-----------	-------------	--------	----	-----------------------	-----	----	--------	----------------	---

		Conditions							
Essais	М	Solvants	Etapes	t(°C)	Durée (h)	Rdt (%)	<i>Ic %</i> dans le mélange		
15	ZnBr	THF	2	20	12	53	67		
16	ZnBr	THF-HMPT 50/50	2	20	12	52	72		
17	Li	pentane-éther 65/35	2	-65	2	67	65		
18	Li	benzène-HMPT 65/35	2	-65	1	53	65		

*cétone/bromonitrile ou nitrile = 0.8.

Eb $(1c + 2c) = 110 - 115^{\circ}$. <0.1 mmHg.

Tableau 4. Action de MCH ₂ -COOM'	sur la t-Bu-4 cyclohexanc	me*
--	---------------------------	-----

	Conditions									
Essais	М	M'	Solvants	Etapes	t(°C)	Durée (h)	Rdt (%)	2d % dans le mélange		
19	Mg	Si(CH ₁),	THF	1	20	2	70	72		
20	LĬ	Si(CH ₁),	THF	2	-60	3	50	56		
21	ZnBr	ZnBr	THF-LiBr**	1	66	6	26	41		
22	Li	Li	THF	2	20	18	20	30		

*cétone/bromosel, sel ou ester de triméthylsilyle = 0.8.

L'organométallique n'a été représenté que sous l'une de ses formes tautomères.

**L'attaque de Zn par Br-CH2-CO2-ZnBr ne se fait pas sans une quantité équimoléculaire de LiBr.

	b+						solvant: benzène ref. int. TMS δ en 10 °				
	la	2a	R =	Me 26	R = 1b	Et 2b	lc	2c	1d**	2d**	
δΗ. δΗ,	2.30 0.85	2.50 0.75	2.28 0.92	2.39 0.80	2.14 0.90	2.40 0.80	2.05 0.85	2.20 0.75	2.38 0.86	2.53 0.77	

Tableau 5.	Principaux	signaux	de RMN	des	mélanges	1+	· 2*
------------	------------	---------	--------	-----	----------	----	------

*Y = CO₂Et, 1/2 = 63/37. Y = CON(Me)₂, 1/2 = 65/33. Y = CON(Et)₂, 1/2 = 32/68. Y = C=N, 1/2 = 33/67. Y = CO₂H, 1/2 = 87/13.

**Dans le mélange $C_6H_6/HCO_2H = 5/1$.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons rappelé, dans l'introduction, qu'en l'absence de contrainte stérique importante, un nucléophile dur (mou) devait entrer principalement en axial (équatorial). C'est bien ce que l'un de nous a observé à propos de divers organométalliques allyliques:¹⁷ lorsque la dureté du nucléophile augmente avec la dureté du cation associé¹⁸ et le pouvoir solvatant du solvant,^{19,20} l'attaque axiale devient de plus en plus importante.

Dans le cas présent, le problème se complique car le changement de cation, ou de solvant, peut éventuellement modifier la structure de l'organométallique; il nous a donc paru raisonnable de rassembler, ici, nos principales connaissances sur la structure des réactifs utilisés, bien que la forme visible par spectrographie, à l'état statique, ne soit pas forcément, à priori, la plus réactive.

Structure des réactifs

Organométalliques dérivant de CH₃-COOR. Ce sont essentiellement des carbéniates autosolvatés (énolatescarbéniates) dans le DMM ou le THF, et des carbéniates dans les solvants plus basiques (DMSO, HMPT),^{2,21} en équilibre.

Nous n'avons trouvé aucun renseignement bibliographique sur les dérivés lithiens; nos propres essais de détermination de structure sont restés infructeux.

Organométalliques dérivant de CH₃-CON(R)₂. Notre étude, au moyen de la spectrographie de RMN, s'est soldée par un échec. La spectrographie IR, dont les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6, permet d'avancer les mêmes conclusions que pour les esters. Nous faisons la même remarque que plus haut à propos des dérivés lithiens.

Organométalliques dérivant de CH₃-C=N. L'analyse des spectres IR et de RMN permet de conclure à une structure C-métallée uniquement, quelque soit le solvant.²² Par ailleurs, il est rapporté que le dérivé lithien de Tableau 6. Absorptions caractéristiques des organozinciques issus de CH₂BrCON(R)₂, en cm⁻¹

Solvant R	THF	DMM	нмрт
Me	1606 F		1648 F
			1604 f
Et		1606 F	1650 F
			1600 f

F: forte; f: faible.

La comparaison avec les résultats relatifs aux esters²⁺, compte tenu du fait que le nombre d'onde de $-CON(R)_2$ est voisin de 1660 cm⁻¹, d'une part, et le relèvement caractéristique des nombres d'ondes dans un solvant plus basique d'autre part, montre bien le passage du carbéniate autosolvaté, dans le THF ou le DMM, au carbéniate hétérosolvaté, dans le HMPT.

CH₃-C≡N dans l'éther est LiCH₂-C≡N, mais que sa structure devient complexe dans le DMSO où plusieurs tautomères seraient présents, dont CH₂=C=NLi.²³

Organométalliques dérivant de CH₃-CO₂M. Tous nos essais de détermination de structure se sont révélés infructeux.

Discussion

Nos résultats permettent de préciser un point qui, à notre connaissance, ne parait pas encore avoir été abordé dans cette série: lorsqu'un énolate est transformé en carbéniate par un solvant basique,²³ la structure du réactif et la nature du milieu sont modifiées *en même temps*; or

ces deux facteurs jouent dans le même sens pour in verser la stéréochimie vers l'entrée axiale: l'anion devient plus dur par changement de structure⁴ et le nouveau solvant durcit l'anion, quel qu'il soit, en rendant la liaisoin carbone-métal ou oxygène-métal plus ionique.^{19,20} Quelle est l'importance relative de ces deux facteurs?

Les essaid 15 et 16, d'une part, où l'organométallique présente une structure carbéniate est les essais 1-5, d'autre part, où le réactif est un énolate-carbéniate (essai 1), puis un carbéniate (essais 2-5), montrent clairement que c'est bien la structure qui est déterminante; dans le cas présent, la solvatation plus ou moins importante du métal joue un rôle assez négligeable, ainsi que l'un de nous l'avait déjà observé sur un exemple voisin.¹⁷

Le remplacement du zinc par le magnésium ou le lithium, plus durs, devrait durcir l'organométallique. En fait, le changement de cation modifie également l'équilibre:

En conséquence, la structure du réactif change et, cette fois les deux facteurs jouent en sens inverse car, plus le métal est dur, plus il a tendance à se lier au pôle dur, donc à l'oxygène, d'où amolissement du nucléophile.

C'est ainsi que le dérivé magnésien de l'acétate de t-butyle dans l'éther, véritable énolate, ne rentre qu'à 4% en axial, l alors que ce pourcentage monte à 53% pour l'organozincique (énolate-carbéniate),² bien que [®]ZnBr soit plus mou que [®]MgBr.

De même, l'organozincique et l'organolithien de l'acétate d'éthyle donnent, en milieu peu solvatant, des résultats comparables (essais 1 et 7) bien que les deux cations soient aux deux extrémités de l'échelle HSAB; ceci s'explique: le lithien est certainement un véritable énolate‡ (anion mou, mais cation dur), alors que le dérivé zincique est un énolate-carbéniate (anion plus dur que précédemment, mais cation mou).

Là aussi, la structure du nucléophile paraît être l'élément principal déterminant la stéréochimie.

Chaque fois que le réactif est effectivement reconnu comme un énolate, ou comme un énolate-carbéniate, l'entrée équatoriale est prépondérante ou, pour le moins, l'orientation est peu marquée (essais 1, 9 et 10, ainsi que Réf. 1 et 2); en revanche, lorsque la structure carbéniate est établie, l'attaque axiale domine (essais 2-6, 12 et 15-17, ainsi que Réf. 2 et 3; seul le résultat 11 paraît aberrant). On peut en déduire les suggestions suivantes: (a) un organométallique de la série acétique et de structure indéterminée pourrait se voir attribuer un caractère énolate ou carbéniate en fonction des résultats de sa condensation avec la t-butyl-4 cyclohexanone. Par exemple, les structures

$$CH_2 = C < OLi OLi (THF) et BrMgCH_2 - CO_2Si(CH_3), (THF)$$

sont probables. (b) Les entités "visibles" à l'état statique par spectrographie IR et de RMN paraissent bien être celles qui sont, au moins en majeure partie, responsables des produits de la condensation. Nous estimons ce point fondamental dans l'étude du mécanisme de la réaction de Réformatsky, mécanisme qui, rappelons-le, n'a pas encore pu être déterminé de façon satisfaisante.

Nous n'expliquons pas la structure carbéniate du magnésien issu du bromacétate de triméthylsilyle (essai 19, entrée axiale importante), alors que le magnésien issu de l'acétate de t-butyle dans le THF attaque préférentiellement en équatorial;³ nous travaillons à éclaircir ce détail.

Du point de vue pratique, mis à part les résultats du Tableau 4,§ il apparait que les meilleurs pourcentages d'entrée axiale sont obtenus avec les organozinciques en milieu très solvatant, bien que [®]ZnBr soit mou; ceci découle du fait que, précisément à cause du caractère mou du cation, ce sont les organozinciques qui existent le plus facilement sous forme de carbéniates, et que cette structure détermine l'entrée axiale, comme l'a proposé Seyden-Penne *et al.*⁴

PARTIE EXPERIMENTALLE

Préparations des organométalliques

Methodes classiques, pour organozinciques (Esters réfs 2, 12a; amides réf 12b; nitriles réf 22; sels réfs 24, 25). Organolithiens: Les réactifs dérivant de CH₂-CO₂-Et, CH₂-CON(Et)₂, CH₂-C=N et CH₃-CO₂Si(CH₃), sont obtenus par déprotonation au moyen de (R)₂NLi suivant la méthode décrite par Ellison et al.²⁶ à propos de CH₃-CO₂Et, et par Hauser et al.²⁷ pur CH₂-CON(Et)₂. (R)₂NLi au sein du HMPT a été formé suivant Normant et al.²⁸ et le di-anion de CH₃-COOH suivant Angelo.²⁹

Condensations et traitements

Les conditions des condensations sont mentionnées dans les Tableaux; les traitements sont banaux et ils sont indiqués aux références précédentes à propos de cas voisins. A titre d'exemple, nous détaillons quelques condensations en une étape.

Essai 13. A partir de Mg (0.1 at g), CH₂-CON(Et)₂ (0.1 mole), cétone (0.08 mole) et diméthoxyméthane (50 cm^3) . Le magnésium en tournure est juste recouvert de solvant et l'attaque est déclenchée à l'ébullition par une petite quantité du mélange cétone-bromamide. Le milieu est refroidi à 15° et le mélange précédent, dissous dans le reste du solvant, est introduit goutte à goutte (1h); puis on laisse 11h en agitant. La masse réactionnelle est versée sur de l'eau glacée et acidulée; le pH est amené à 3-4. Après deux extractions à l'éther, séchage sur MgSO₄ et élimination du solvant, le résidu est distillé.

Essai 19. A partir de Mg (0.1 at g), CH₂Br-CO₂Si(CH₃), (0.1 mole), cétone (0.08 mole) et THF (50 cm^3) . Même mode opératoire que plus haut, compte tenu des conditions du Tableau 4. La masse réactionnelle est versée sur de l'eau acidulée et glacée. On extrait deux fois à l'éther, puis la phase organique est agitée avec une solution de 6g de NaOH dans 100 cm³ d'eau. La phase aqueuse est séparée, acidifiée, puis extraite deux fois à l'éther. La solution éthérée est séchée sur MgSO₄, puis évaporée sous vide. Les cristaux obtenus sont laissés sous vide jusqu'à poids constant.

Le principe de cette méthode de synthèse des β -hydroxy-acides a été donné par Horeau, avec le zinc.³⁰

Essais d'équilibration

Quelques expériences types sont décrites:

(a) Un mélange d'hydroxy-amides 1b/2b (R:Et) = 32/68 est transformé en acloolates par un équivalent de EtMgBr dans le DMM. Après 12h à 15° (conditions de l'essai 13 qui donne 1b/2b = 42/58) le mélange initial est récupéré sans changement, avec un rendement de 90%.

[†]Enolate, ou énolate-carbéniate, suivant les cas.

[‡]Le magnésien de l'acétate de t-butyle étant un véritable énolate en milieu peu solvatant, le lithien de l'acétate d'éthyle doit l'être également; mais la mollesse de ce dernier est sans doute moins accentuée puisque le cation est plus dur, d'où une entrée axiale plus importante et comparable à celle de l'organozincique.

[§]L'essai 21 aurait pu être conduit en présence de HMPT ou de DMSO; malheureusement, cette réaction ne marche qu'en une étape, et à une température relativement élevée; l'équilibration aurait été certaine.

(b) Un mélange d'hydroxy-acides 1d/2d = 44/56 est transformé en sels par deux équivalents de naphtalène-lithium. Après 18h à 20°, puis hydrolyse acide, le mélange inchangé est récupéré avec un rendement presque quantitatif, alors que la condensation dans les mêmes conditions aurait donné 1d/2d = 70/30 (essai 22).

(c) Le mélange de sels, préparé à partir de 1d/2d = 28/72 et de deux équivalents de CH₂=CH₋CH₂ZnBr dans le THF, laissé 6h à 66° en présence de LiBr, ne subit aucune modification, alors que la condensation dans les mêmes conditions (essai 21) donne 1d/2d = 59/41. Voir également la réf [2].

Corrélations

(a) Un mélange la/2a = 31/69 est traité par trois équivalents de Me₂NMgBr ou Et₂NMgBr, suivant le cas, dans 150 cm³ d'un mélange éther/DMM = 1/1. Après 3h à température ambiante, hydrolyse à pH = 3-4 et traitements usuels, on isole, avec des rendements de l'ordre de 90%, les mélanges d'hydroxy-amides, sans changement des proportions initiales.

(b) On fait passer un excès (0.6 mole) de HCl gazeux sec dans 0.1 mole d'un mélange 1c/2c = 35/65 dissous dans 50 cm^3 de méthanol anhydre et refroidi à -10° , en maintenant cette température. Après 12h à température ambiante, HCl en excès et le solvant sont chassés sous vide; le résidu est agité avec 100 cm³ d'une solution aqueuse de Na₂CO, à 10% et 100 cm³ d'éther, La phase éthérée est séparée, on lui ajoute une solution de 10 cm³ de H₂SO₄ dans 100 cm³ d'eau et on fait bouillir pendant 30 min. La phase organique contenant les hydroxy-esters est recueillie. On reprend la phase aqueuse, que l'on additionne de 100 cm³ d'éther, et les opérations (ébullition et extraction) sont renouvelées. Après séchage sur MgSO₄ et traitements usuels, on obtient les mélanges d'hydroxy-esters méthyliques, sans changement des proportions initiales; Rdt = 76%.

Spectrographie et analyse

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer R-12 et les spectres IR sur appareil Hitachi Epi G-2. les spectres IR et les analyses centésimales sont en accord avec les formules des produits obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

¹M. Perry et Y. Maroni-Barnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr* 2372 (1969). ²J. Pansard et M. Gaudemar, C.R. série C, 271, 159 (1970), *Ibid.* 3472 (1973).

- ³N. Idriss, M. Perry et Y. Maroni-Barnaud, *Tetrahedron Letters* 4447 (1973).
- ⁴Y. Maroni-Barnaud, M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne, *Ibid.* 3129 (1974).
- ⁵J. Klein, Ibid. 4307 (1973).
- *F. Bodroux, Bull. Soc. Chim. Fr. 33, 831 (1905).
- ⁷P. L. Compagnon et M. Miocque, Ann. Chim. 5, 23 (1950).
- ⁴D. Cabaret, G. Chauviere et Z. Welvart, Bull. Soc. Chim. Fr. 4457 (1969).
- ^oH. O. House, D. S. Crumrine, A. Y. Teranishi et H. D. Olmstead, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3310 (1973).
- ¹⁰G. Stork, G. A. Kraus et G. A. Garcia, J. Org. Chem. 38, 3459 (1974).
- ¹¹M. Gaudemar, C.R. Acad. Sci. Série C 278, 533 (1974); Ibid. 279, 961 (1974).
- ¹²J. Cure et M. Gaudemar, "Bull. Soc. Chim. Fr. 3244 (1968); "Ibid. 2418 (1973).
- ¹³F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, Ibid. 2088 (1969).
- ¹⁴M. Bellassoued, R. Couffignal et M. Gaudemar, C.R. Acad. Sci. Série C, 272, 1686 (1971).
- ¹⁵R. Couffignal et M. Gaudemar, J. Organometal. Chem. 60, 209 (1973); Ibid. 96, 149 (1975).
- ¹⁶J. Canceil, J. Gabard et J. Jacques, Bull. Soc. Chim. Fr. 231 (1968).
- ¹⁷M. Gaudemar, Tetrahedron 32, 1689 (1976).
- ¹⁸O. Eisenstein, J. M. Lefour, C. Minot, Nguyen Trong Anh et G. Soussan, C.R. Acad. Sci. Série C 274, 1310 (1972).
- ¹⁹R. Corriu et G. Royo, J. Organometal. Chem. 40, 229 (1972).
- ²⁰R. Corriu et G. Lanneau, Bull. Soc. Chim. Fr. 3102 (1973).
- ²¹M. Gaudemar et M. Martin, C.R. Acad. Sci. Série C 267, 1053 (1968).
- ²²N. Goasdoue et M. Gaudemar, J. Organometal. Chem. 39, 17 (1972).
- ²³R. Das et C. A. Wilkie, J. Am. Chem. Soc. 94, 4555 (1972).
- ²⁴M. Bellassoued et M. Gaudemar, J. Organometal. Chem. 102, 1 (1975).
- ²³M. Bellassoued, R. Couffignal et M. Gaudemar, *Ibid.* 61, 9 (1973).
- ²⁴R. A. Ellison et P. K. Bhatnagar, Synthesis 719 (1974).
 ²⁷W. H. Puterbaugh et C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 75, 2415
- (1953).
- ²⁴T. Cuvigny et H. Normant, Org. Inorg. Chem. Synth. 1, 237 (1971).
- ²⁹B. Angelo, Bull. Soc. Chim. Fr. 1848 (1970).
- ³⁰A. Horeau, Tetrahedron Letters 3227 (1971).