

# REDUCTION SELECTIVE DE COMPOSES CARBONYLES PAR CATALYSE HETEROGENE A LA SURFACE DES SELS

J. BOYER, R. J. P. CORRIU\*, R. PERZ et C. REYE

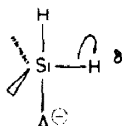
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire des Organométalliques, Equipe de recherche associée au C.N.R.S. No. 554, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-cedex, France

(Received in France 24 October 1980)

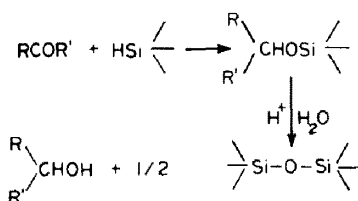
**Résumé**—Il est possible de réduire des composés carbonyles avec des éthoxyhydrogénosilanes en phase hétérogène sans solvant en présence de fluorures alcalins utilisés comme catalyseurs. Cette méthode est très sélective. L'ordre de réactivité est le suivant: aldéhyde > cétone > ester. Il est possible de réduire des aldéhydes en présence de cétones et des cétones en présence d'esters. Le groupement cétonique d'un cétone ester peut être sélectivement réduit. La grande sélectivité de ce système réducteur provient des possibilités de variation de 3 facteurs: réactivité de l'hydrogénosilane  $(\text{EtO})_2\text{SiMeH} > (\text{EtO})_3\text{SiH}$  nature du sel  $(\text{KF} < \text{CsF})$  et température. Les chlorures, les amides, les anhydrides, les groupements éthyléniques, les groupements nitro et bromo, ne sont pas réduits. Ceci permet la réduction sélective du carbonyle de composés bifonctionnels.

**Abstract**—The reduction of carbonyl compounds carried out with ethoxyhydrogenosilanes and alkali metal fluorides as catalyst and without solvent is highly selective. The reactivity order is aldehyde > ketone > ester. The reduction of aldehydes is possible in the presence of ketones, and of ketones in the presence of esters. The keto-group in a keto-ester can be selectively reduced. The high selectivity of this system is due to three factors: hydrogenosilane reactivity  $(\text{EtO})_2\text{SiMeH} > (\text{EtO})_3\text{SiH}$ , nature of the salt  $(\text{KF} < \text{CsF})$  and temperature. Chlorides, amides, anhydrides and ethylenic, bromo, nitro groups are not reduced. This enables the selective reduction of the carbonyl group in bifunction compounds.

Nous avons précédemment montré qu'il était possible de réaliser des réactions d'hydrosilylation en présence de sels en phase hétérogène et sans solvant.<sup>1-4</sup> Les hydrogénosilanes peuvent donner un complexe pentacoordonné et se comportent comme des électrophiles vis-à-vis des anions des sels. Leur caractère d'ion hydrure se trouve ainsi exalté.



Le sel est d'autant plus efficace que la densité de charge de son anion est plus élevée. Ainsi l'hydrosilylation des composés carbonyles se fait particulièrement bien en présence de fluorures.<sup>2,4</sup> L'hydrolyse des alcoxy-silanes obtenus conduit aux alcools. L'ensemble du processus revient donc à la réduction du composé carbonyle:



(séparation des produits réactionnels par simple décantation, réutilisation possible du sel catalyseur) et sélective (réduction des cétones éthyléniques en alcools éthyléniques). Nous avons donc cherché à la réaliser avec des hydrogénosilanes plus facilement accessibles. Les monohydrogénosilanes simplement alcoylés ou arylés ne sont pas assez réactifs. Ils le deviennent si on augmente leur aptitude électrophile par des groupements attracteurs. Nous avons donc étudié les possibilités de réduction avec le méthyl-diéthoxysilane et le triéthoxysilane qui peuvent être préparés à grande échelle à partir des chlorohydrogénosilanes correspondants, produits industriels.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Composés monofonctionnels

Nous indiquons dans les Tableaux 1 et 2 la réduction d'aldéhydes et de cétones. Leur examen montre que la sélectivité peut être modifiée en fonction de trois paramètres: la nature de l'hydrogénosilane, la nature du sel et la température.

L'ordre de réactivité des hydrogénosilanes est  $(\text{EtO})_2\text{SiMeH} < (\text{EtO})_3\text{SiH}$ . Ainsi sur KF il faut 18 h à 25° pour réduire le furfural avec le méthyl-diéthoxysilane, 1 h seulement avec le triéthoxysilane (Tableau 1; exp. 4 et 5). De même sur CsF pour réduire l'acétophénone, il faut chauffer pendant 2 h 30 mn à 100° avec le méthyl-diéthoxysilane tandis que 30 mn suffisent à 0° avec le triéthoxysilane (Tableau 2; exp. 1 et 3).

L'ordre de réactivité du sel est  $\text{KF} < \text{CsF}$ . Ainsi pour réduire le cinnamaldéhyde avec  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ , il faut 24 h sur KF et 1 h seulement sur CsF (Tableau 1; exp. 7 et 8). Pour réduire l'acétophénone avec  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$  il faut 24 h à 100° sur KF et 30 mn seulement à 0° sur CsF (Tableau 2; exp. 4 et 5). Nous avons observé le même ordre de réactivité de ces sels pour l'activation de la liaison Si-O<sup>7a</sup>.

L'élévation de température favorise la réaction. Le norbornène-5 carboxaldéhyde est réduit sur KF à 70°

A cause du prix de revient élevé des dihydrogénosilanes jusque là utilisés (diphényl et phényl  $\alpha$ -naphthylsilane) cette méthode n'était pas compétitive avec l'hydrogénation catalytique ou la réduction par les hydrures métalliques. Elle n'est même pas très supérieure à l'hydrosilylation réalisée en présence de  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ .<sup>5,6</sup> Cependant, cette méthode est pratique

Tableau 1. Réduction d'aldéhydes saturés et insaturés

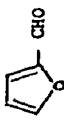
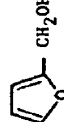

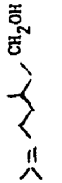
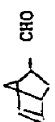







N° Exp.	Aldéhyde	Hydrogénosilane	Sel	Température	Temps	Alcool isolé	Rdt %
1	PhCHO	(EtO) <sub>2</sub> SiMeH	CsF	25°	10 mn	PhCH <sub>2</sub> OH	80
2		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	25°	6 h		90
3	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHO	(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	25°	4 h	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	70
4		(EtO) <sub>2</sub> SiMeH	KF	25°	18h		90
5		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	25°	1h		85
6	Ph-CH=CH <sub>2</sub> -CHO	(EtO) <sub>2</sub> SiMeH	CsF	25°	2h	PhCH=CH-CH <sub>2</sub> OH	95
7		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	25°	24h		95
8			CsF	25°	1h	"	80
9		(EtO) <sub>2</sub> SiMeH	KF	25°	18h		80
10		(EtO) <sub>3</sub> SiH	"	"	1h		80
11		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	25°	3h		traces
12				70°	1h		70

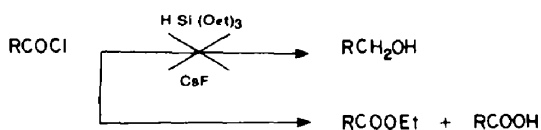
Tableau 2. Réduction de cétones saturées et insaturées

N° Exp.	Cétones	Hydrogénosilanes	Sol	Température	Temps	Alcool isolé	Rdt %
1	PhCOMe	(EtO) <sub>2</sub> SiMeH	CsF	100°	2h30mn	PhCHOHMe	70
2			KF	25°	5h		0
3		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	100°	24h		50
4			KF	100°	1h		50
5			CsF	0°	30mn		80
6	PhCH <sub>2</sub> COMe	(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	25°	1h	PhCH <sub>2</sub> CHOHMe	70
7	PhCOCHMe <sub>3</sub>	(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	25°	2h	PhCHOHCHMe <sub>3</sub>	75
8	PhCOPh	(EtO) <sub>2</sub> SiMeH	CsF	25°	1h30mn	PhCHOHPh	75
9		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	100°	10h	"	95
10			CsF	25°	5mn	"	95
11	Me <sub>3</sub> CCOMe	(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	100°	24h	Me <sub>3</sub> CCCHOHMe	0
12			CsF	25°	1h	"	80
13	(Me <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	25°	1h	(Me <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	95
14		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	100°	12h		75
15		(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	25°	1mn		95
16		(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	0°	15mn		90

mais pas à 25° (Tableau 1; exp. 11 et 12). De même l'acétophénone ne réagit pas avec  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$  à 25° mais à 100° seulement (Tableau 2; exp. 2, 3, 4).

L'ordre de réactivité des composés carbonylés est: aldéhyde > cétone > ester; ainsi la plupart des aldéhydes sont réduits à 25° en présence de KF. Pour réduire les cétones à la même température il faut utiliser CsF. La réduction des esters est également possible avec le système étudié dans des conditions plus vigoureuses (température plus élevée, temps de réaction plus long) Elle fera l'objet d'un article séparé.<sup>7b</sup>

Ce système réducteur est très sélectif; il est capable de réduire les esters<sup>7b</sup> mais il ne réduit ni les chlorures ni les anhydrides d'acides. Ainsi en présence de  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$  après 16 h à 100° sur CsF,  $\text{PhCOCl}$  donne quelques traces de  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  seulement. Les seuls composés séparables sont ceux correspondant à la réaction d'hydrolyse; on obtient essentiellement l'acide avec un certain pourcentage d'ester:



De même aucune réduction de l'anhydride cinnamique n'a été observée par  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$  au bout de 3 h à 130° sur le CsF.

Enfin, les doubles liaisons éthyléniques restent inattaquées: les composés carbonylés insaturés sont réduits en alcools éthyléniques avec d'excellents rendements (Tableau 1; exp. 6 à 12; Tableau 2; exp. 16). La réduction du ( $\pm$ ) citronellal en ( $\pm$ ) citronellol nous semble particulièrement intéressante. A notre connaissance il y a peu d'exemples de préparation de cet alcool à partir de l'aldéhyde correspondant. Elle nécessite l'emploi de températures élevées et de catalyseurs comme le  $\text{Ru}^8$  ou des oxydes de Cu et de Cr.<sup>9</sup>

### Réduction sélective d'un mélange de composés carbonylés

L'examen des Tableaux 1 et 2 montre que les aldéhydes peuvent être réduits dans des conditions où les cétones ne le sont pas. Par ailleurs, la réduction des esters nécessite en général des températures élevées même en présence de CsF et avec  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ .<sup>7b</sup> Des essais de sélectivité analogues à ceux étudiés avec d'autres systèmes<sup>10-21</sup> ont donc été tentés. Nos résultats sont indiqués dans le Tableau 3.

Ils confirment que les éthoxyhydrogénosilanes, sur les sels en phase hétérogène, sont des réducteurs remarquablement sélectifs. La réduction totale d'un aldéhyde aliphatique ou aromatique est réalisée à température ambiante en présence de KF sans réduction de la cétone (Tableau 3; exp. 1 à 4). De même en présence de CsF il est possible de réduire complètement une cétone sans réduction d'un ester (Tableau 3; exp. 5, 6 et 8, 9). Il suffit donc de changer le sel catalyseur pour réduire à volonté et à température ambiante un aldéhyde en présence d'une cétone ou une cétone en présence d'un ester. De plus, les sels catalyseurs sont commerciaux et peuvent être réutilisés. Les méthodes précédemment proposées<sup>10-21</sup> ne présentaient pas à notre connaissance une telle gamme de sélectivité dans des conditions aussi simples.

### Composés bifonctionnels

Nous avons ensuite essayé de réduire le carbonyle de différents composés bifonctionnels: cétoesters, aldéhydes et cétones bromées ou nitrées ou pourvues d'une fonction amide. Nos résultats sont consignés dans le Tableau 4. Ils montrent qu'il est en général possible de réduire avec d'excellents rendements et de façon très sélective le groupe carbonyle des composés envisagés. Les groupements nitro (Tableau 4; exp. 1 et 2) amido (exp. 6, 7) et bromo (exp. 3, 4, 5) restent inattaqués. Cela est vrai même pour des  $\alpha$ -bromocétones comme l' $\alpha$ -bromopropiophénone ou le bromo-3 camphre (exp. 4 et 5). Un bromoalcane comme le bromododécane résiste à un traitement par  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$  sur CsF à 80° pendant 5 h. Il est intéressant aussi de pouvoir réduire sélectivement et avec de bons rendements le groupement oxo de cétoesters même si ce groupement est en  $\alpha$  comme dans le cas de l'oxo-2 glutarate d'isopropyle (exp. 8 et 9).

### CONCLUSION

La méthode de réduction par le méthyl-diéthoxy et le triéthoxysilane à la surface des sels en phase hétérogène est à la fois générale et sélective pour la réduction de dérivés carbonylés. Elle permet la réduction sélective d'aldéhydes en présence de cétones et celle des cétones en présence d'esters. Elle est inerte vis-à-vis des doubles liaisons non conjuguées et vis-à-vis des groupements nitro, halogéno et amido. Il est donc possible de réduire sélectivement les fonctions aldéhyde ou cétone de composés bifonctionnels portant l'un ou l'autre de ces groupements.

Le système réducteur que nous proposons est peu coûteux, le méthyl-diéthoxysilane et le triéthoxysilane pouvant être produits industriellement. La facilité de la réduction, son efficacité, sa sélectivité et son faible prix de revient rendent cette méthode très compétitive par rapport aux hydrures métalliques ou aux borohydrures jusqu'à présent largement utilisés.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### Produits de départ

Le triéthoxysilane et le méthyl-diéthoxysilane ont été synthétisés au laboratoire par éthanolyse respective du trichlorosilane et du méthyl-dichlorosilane en présence de diéthylaniline.

Les sels utilisés KF et CsF sont commerciaux et desséchés avant emploi sous vide et sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les composés étudiés sont des produits commerciaux de haute pureté. Si nécessaire, ils ont été purifiés par distillation ou recristallisation. Le céto-glutarate d'isopropyle a été synthétisé à partir de l'acide céto-glutarique et de l'alcool isopropylique.

#### Processus général

Les réactions sont effectuées sous azote et suivies par chromatographie en phase gazeuse (colonne SE 30 de 1,50 m) par chromatographie sur couches minces ou par modification des spectres IR ou RMN.

Le mélange réactionnel (constitué de quantités équimolaires du composé étudié, du silane et du sel) est placé dans un tube de Schlenk sous courant d'azote et soumis à une agitation magnétique. Il est d'abord maintenu à température ambiante. Si aucune réaction n'est constatée, il est chauffé jusqu'à réaction aussi complète que possible. Par décantation, on sépare alors le sel du mélange réactionnel que l'on hydrolyse soit en milieu acide (mélange acétone  $\text{HCl}$  2N) soit en milieu basique ( $\text{Na}^+ \text{CH}_3\text{O}^-/\text{CH}_3\text{OH}$  1N). Après extraction à l'éther les produits réactionnels sont purifiés par distillation, cristallisation ou par chromatographie sur couche mince (silice Kieselgel 60 F 254 Merck; éluant  $\text{CHCl}_3$ ) et identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques. Les rendements sont déterminés par

Tableau 3. Réduction sélective de composés carbonyles

N° Exp.	Composés carbonyles	Hydrogénosilanes	Sol	Température réaction	Temps de réaction	Alcools obtenus	Rdt %
1	$\begin{cases} \text{PhCHO} \\ \text{PhCOMe} \end{cases}$	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	KF	25°	36 h	$\begin{cases} \text{PhCH}_2\text{OH} \\ \text{PhCHOHMe} \end{cases}$	$\begin{matrix} 100 \\ 0 \end{matrix}$
2	$\begin{cases} \text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \\ \text{PhCH}_2\text{COCH}_2\text{Ph} \end{cases}$	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	KF	25°	7 h	$\begin{cases} \text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{PhCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Ph} \end{cases}$	$\begin{matrix} 100 \\ 0 \end{matrix}$
3	$\begin{cases} \text{PhCHO} \\ \text{Me}_3\text{CCOMe} \end{cases}$	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	KF	25°	20 h	$\begin{cases} \text{PhCH}_2\text{OH} \\ \text{Me}_3\text{CCOHMe} \end{cases}$	$\begin{matrix} 100 \\ 0 \end{matrix}$
4	$\begin{cases} \text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \\ \text{PhCOPh} \end{cases}$	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	KF	25°	6 h	$\begin{cases} \text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{PhCHOHPh} \end{cases}$	$\begin{matrix} 100 \\ 0 \end{matrix}$
5	$\begin{cases} \text{PhCOMe} \\ \text{PhCOOEt} \end{cases}$	$(\text{EtO})_2\text{SiMeH}$	CsF	100°	3 h	$\text{PhCHOHMe}$	100
6	$\text{PhCOOEt}$	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	CsF	25°	1 mn	$\text{PhCH}_2\text{OH}$	0
7	$\text{PhCOOEt}$	$\text{H}$	KF	100°	30 h	$\begin{cases} \text{PhCHOHMe} \\ \text{PhCH}_2\text{OH} \end{cases}$	$\begin{matrix} 10 \\ 0 \end{matrix}$
8	$\begin{cases} \text{PhCH}_2\text{COMe} \\ \text{Me}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOEt} \end{cases}$	$(\text{EtO})_2\text{SiMeH}$	CsF	25°	5 h	$\begin{cases} \text{PhCH}_2\text{CHOHMe} \\ \text{Me}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	$\begin{matrix} 100 \\ 0 \end{matrix}$
9	$\begin{cases} \text{Cyclohexanone} \\ \text{PhCOOEt} \end{cases}$	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	CsF	25°	1 mn	$\begin{cases} \text{Cyclohexanol} \\ \text{PhCH}_2\text{OH} \end{cases}$	$\begin{matrix} 100 \\ 0 \end{matrix}$

Tableau 4. Réduction sélective d'un des groupements fonctionnels de composés bifonctionnels

N° Exp.	Composé	Hydrogénosilane	Sel	Température	Temps	Composés isolés	Rdt %
1		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	100°	2h		80
2		(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	25°	1h		80
3		(EtO) <sub>3</sub> SiH	KF	100°	1h		90
4		(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	25°	30mn		70
5		(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	70°	3h		60
6		(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	80°	*		80
7		(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	25°	10mn		90
8		(EtO) <sub>2</sub> SiNEtH	CsF	25°	2h30mn		85
9		(EtO) <sub>3</sub> SiH	CsF	25°	30mn		70

\* En raison de l'insolubilité totale de l'aldéhyde dans le (EtO)<sub>3</sub>SiH le temps de réaction ne peut être dans ce cas déterminé.

pesée des produits isolés. Dans le cas où nous ne disposions pas des échantillons authentiques les produits obtenus et isolés ont été caractérisés à partir de leurs données spectrales (IR, RMN, masse).

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 257, les spectres RMN du  $^1\text{H}$  sur un appareil Varian EM 390 dans  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques sont notés en ppm par rapport au TMS. A côté des  $\delta$  nous indiquons le nombre de protons (nH) correspondant et la nature du pic (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet). Les spectres de masse sont obtenus avec un spectromètre de masse Jéol JMS D 100 à une énergie d'ionisation de 75 eV.

Nous indiquons ci-dessous les caractéristiques des composés ainsi identifiés.  $\gamma$ -Phényl  $\gamma$ -butyrolactone: IR  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C=O}}$  1775 masse  $M^+$  162 Eb:  $130^\circ\text{C/O}$ , 1 mm Hg.<sup>22</sup> Hydroxy-3 butyranilide: F:  $110^\circ$  (alcool/benzène), litt  $112^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>23</sup> Masse  $M^+$  179. Hydroxyméthyl-4' acetanilide: F ( $121^\circ\text{C}$ ) (diméthylacétone) masse  $M^+$  165 analyse:  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$  Tr C, 65.33; H, 6.75; N, 8.32; Calc. C, 65.45; H, 6.66; N, 8.48%. Hydroxy-2 glutarate de diisopropyle  $n_D$  1.442, litt. 1.444. <sup>24</sup> IR  $\nu_{\text{OH}}$  3520, 3300  $\nu_{\text{C=O}}$  1730 RMN ( $\delta$  ppm) 5.04 (2H, m) 4.1 (1H, m) 2.30 (3H, m) 1.72 (2H, t) 1.30 (12H, t). Masse  $M^+$  232.

# RÉFÉRENCES

- <sup>1</sup>J. Boyer, R. Corriu, R. Perz et C. Reyé, *J. Organometal. Chem.* **145**, C31 (1978).
- <sup>2</sup>J. Boyer, R. Corriu, R. Perz et C. Reyé, *Ibid.* **148**, C1 (1978).
- <sup>3</sup>J. Boyer, R. Corriu, R. Perz et C. Reyé, *Ibid.* **157**, 153 (1978).
- <sup>4</sup>J. Boyer, R. Corriu, R. Perz et C. Reyé, *Ibid.* **172**, 143 (1979).
- <sup>5</sup>I. Ojima et T. Kogure, *Tetrahedron Letters* 5035, (1972); <sup>6</sup>I. Ojima, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 938 (1972); <sup>7</sup>I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi et K. N. Nakatsugawa, *J. Organometal. Chem.* **94**, 449 (1975).
- <sup>8</sup>R. J. P. Corriu et J. J. E. Moreau, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 38 (1973); <sup>9</sup>N. Dumont, J. C. Poulin, T. P. Dang et H. B. Kagen, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8295.
- <sup>10</sup>J. Boyer, R. Corriu, R. Perz et C. Reyé, *J. Organometal. Chem.* **184**, 157 (1980); <sup>11</sup>J. Boyer, R. Corriu, R. Perz, M. Poirier et C. Reyé (résultats non publiés).
- <sup>12</sup>T. Yamanaka et G. Tagaki, *Brevet Japonais P 25 654* (63) 1960, *Chem. Ab.* **60**, 5568e (1964).
- <sup>13</sup>N. Nobori et T. Kobashi, *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.* **51**, 46 (1948); *Chem. Abs.* 1951, 544 g.
- <sup>14</sup>J. M. Lalancette, A. Freche, J. R. Brindle et M. Labiberte, *Synthesis* 526 (1972).
- <sup>15</sup>G. W. Gribble et D. Ferguson *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 535 (1975).
- <sup>16</sup>Y. Maki, K. Kikuchi, H. Sugiyama et S. Seto, *Tetrahedron Letters* 263 (1977).
- <sup>17</sup>Y. Yamamoto, H. T. A. Sonoda et S. I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1965, (1978).
- <sup>18</sup>M. M. Midland et A. Tramontano, *J. Org. Chem.* **43**, 1470 (1978).
- <sup>19</sup>G. C. Andrew, *Tetrahedron Letters* **21**, 697 (1980).
- <sup>20</sup>H. C. Brown et S. U. Kilani, *J. Org. Chem.* **42**, 4169 (1977).
- <sup>21</sup>R. O. Hutchins et D. Kandasamy, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6131 (1973).
- <sup>22</sup>N. Y. M. Fung, P. de Mayo, J. H. Schuabert et A. C. Weedoh, *J. Org. Chem.* **43**, 3977 (1978).
- <sup>23</sup>C. S. Sell, *Austral J. Chem.* **28**, 1383 (1975).
- <sup>24</sup>J. L. Namy, P. Girard et H. B. Kagan, *Nouveau J. de Chimie* **5**, (1977).
- <sup>25</sup>G. H. Posner, A. W. Runquist et M. J. Chapdelaine, *J. Org. Chem.* **42**, 1202 (1977).
- <sup>26</sup>R. R. Russel et Calvin A. Vauderwerf, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 11 (1947).
- <sup>27</sup>Y. Iwakura, K. Nagakubo, H. Kawasussi et S. Kigawa, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **72**, 406 (1951).
- <sup>28</sup>H. M. Chiles et W. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 1798 (1922).