ROYAUME DE BELGIQUE

RL

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 879.935

Classif. Internat.: C07F

Mis en lecture le: 09-05-1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 9 novembre *197*9 *à* 14 *h.* 50

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* la Sté dite : ANIC S.P.A., Via M. Stabile 216, Palerme, (Italie),

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

T. 40-D

un brevet d'invention pour : Procédé de préparation de composés de l'aluminium et de métaux alcalino-terreux et procédé d'hydrogénation les utilisant,
(Inv. : G. Dozzi et S. Cucinella),

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées en Italie le 10 novembre 1978, n° 29699 A/78 et le 4 avril 1979, n° 21564 A/79 au nom de Assonreni dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins), signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 9 mai *197*80

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:
Le Directeur

L. SALPETEUR

AB/LF - 3506/16

Société dite : ANIC S.p.A.

Procédé de préparation de composés de l'aluminium et de métaux alcalino-terreux et procédé d'hydrogénation les utilisant

Invention de Giovanni DOZZI
Salvatore CUCINELLA

Priorité de deux demandes de brevet déposées en Italie le 10 Novembre 1978 sous le n° 29699 A/78 et le 4 Avril 1979 sous le n° 21564 A/79 au nom de ASSORENI

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de composés de l'aluminium et de métaux alcalinoterreux contenant les atomes d'hydrogène de l'hydrure et des radicaux alcoxy, et ayant la composition :

$$M\left[AlH_{4-n}(OR)_n\right]_2 .xB \qquad (I)$$

dans laquelle n vaut 0,5 à 3,5; OR est un radical alcoxy dérivé d'un alcool primaire, secondaire ou trertiaire; R est un radical hydrocarboné aliphatique, cyclo-aliphatique ou aromatique; M est un métal alcalino-terreux; B est une base de Lewis (éthers cycliques ou non cycliques; trialkylamines); x peut varier entre 0 et 4; R peut aussi contenir des groupes fonctionnels OR', SR', NR'_2, etc.

Le mode opératoire consiste à faire réagir un alanate d'un métal alcalin, un halogénure d'un métal alcalinoterreux, et un alcool.

$$2\ M'AlH_4 + MX_2 + 2nROH \xrightarrow{B} M\left[AlH_{4-n}(OR)_n\right]_2 .xB + 2\ nM'X + 2n\ H_2 \qquad (1)$$

Il est connu que les alanates de métaux alcalins, c'est-à-dire les composés de départ pour la réaction 1, peuvent être préparés aussi bien par synthèse directe à partir de leurs éléments qu'en faisant réagir un halogénure d'aluminium avec un hydrure d'un métal alcalin, et en particulier en faisant réagir le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ avec un hydrure de métal alcalin dans l'éther éthylique (réaction 2).

$$4\ M'H + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O} M'\ AlH_4 + 3\ M'Cl \qquad (2)$$

Dans ce dernier cas, en utilisant par exemple l'hydrure de sodium NaH, le chlorure de sodium précipite simultanément avec l'alanate de sodium $NaAlH_4$ du mélange réactionnel.

Le procédé découvert permet de réaliser la synthèse du produit (I) en utilisant un mélange $NaAlH_4$ - NaCl, dont les constituants sont dans le rapport molaire 1:3, tel qu'il provient de la réaction 2. L'extraction de $NaAlH_4$ à l'état

pur peut par conséquent être évitée. NaCl n'interfère pas avec la réaction 1 et dans tous les cas le produit final I est obtenu avec un rendement élevé, un haut degré de pureté et avec une bonne vitesse de réaction.

La réaction a lieu dans des solvants organiques du type éther et/ou du type hydrocarbure. La présence d'une base de Lewis est préférable car elle accélère la réaction, et à la fin de la réaction, cette base peut former un complexe avec l'alcoxy-alanate du métal alcalino-terreux. La base de Lewis peut constituer le solvant de la réaction ou être présente en une quantité proche de la quantité nécessaire à la formation du complexe.

La température de la réaction peut être comprise entre -40°C et la température de décomposition du produit. Une température comprise entre +20°C et le point d'ébullition du mélange réactionnel est préférable. Il est donc préférable d'utiliser un excès de MX_2.

A la fin de la réaction, la solution du produit est séparée des halogénures métalliques par filtration, et le produit est récupéré de préférence par évaporation du solvant, ou par cristallisation, par précipitation avec un non-solvant ou par d'autres procédés.

Les inventeurs ont découvert que les alcoxy-alanates des métaux alcalino-terreux ont une bonne activité d'hydrogénation vis-à-vis d'un grand nombre de fonctions organiques. En général, l'hydrogénation a lieu en une période de temps court dans des conditions douces de température. Le produit d'hydrogénation est obtenu avec un rendement élevé et est exempt des sous-produits non désirés. La réaction d'hydrogénation exige la mise en contact de l'agent réducteur avec le substrat dans un solvant organique qui est inerte vis-à-vis de l'hydrogène de l'hydrure. Pour des raisons de sécurité les hydrocarbures aromatiques sont préférés. En général, la réaction tend vers la formation de produits intermédiaires solubles provenant des réactions d'addition et/ou d'échange entre l'agent réducteur et le substrat. Les produits hydrogénés sont finalement obtenus par la décomposition par hydrolyse des produits intermédiaires et, s'ils ne sont

pas déjà présents quantitativement dans la phase organique, ces produits peuvent être récupérés complètement par extraction répétée avec un solvant puis purifiés par des procédés connus.

Le choix correct du groupe OR pour l'alcooxy-alanate du métal alcalino-terreux facilite la purification du produit d'hydrogénation à partir de l'alcool ROH correspondant, qui résulte également de la réaction d'hydrolyse.

Des exemples d'hydrogénation comprennent l'hydrogénation des aldéhydes, des cétones, des acides, des esters, des anhydrides et des chlorures d'acide, en alcools, des lactones en diols, et des halogénures d'alkyle en alcanes selon les réactions 3 à 9, et également l'hydrogénation des amides, des nitriles et des dérivés nitrés, en amines, des sulfoxydes en sulfures, des phosphine-oxydes en phosphines, etc., en utilisant le produit $M\left[AlH_2(OR)_2\right]_2$:

$$M\left[AlH_2(OR)_2\right]_2 + 4R'R''CO \longrightarrow \overset{\text{Produit INTERMEDIAIRE}}{} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$4R'R''CHOH + 4ROH + 2Al(OH)_3 + M(OH)_2 \qquad (3)$$

où R'' est de l'hydrogène ou un groupe alkyle

$$3M\left[AlH_2(OR)_2\right]_2 + 4R'COOH \longrightarrow \overset{\text{Produit INTERMEDIAIRE}}{} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$4R'CH_2OH + 12ROH + 4H_2 + 6Al(OH)_3 + 3M(OH)_2 \qquad (4)$$

$$M\left[AlH_2(OR)_2\right]_2 + 2R'COOR'' \longrightarrow \overset{\text{Produit INTERMEDIAIRE}}{} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$2R'CH_2OH + 2R''OH + 4\,RCH + 2Al(OH)_3 + M(OH)_2 \qquad (5)$$

$$M\left[AlH_2(OR)_2\right]_2 + (R'CO)_2O \longrightarrow \overset{\text{Produit INTERMEDIAIRE}}{} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$2R'CH_2OH + 4ROH + 2\,Al(OH)_3 + M(OH)_2 \qquad (6)$$

$$3M\left[AlH_2(OR)_2\right]_2 + 6R'COCl \longrightarrow \overset{\text{Produit INTERMEDIAIRE}}{} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$6R'CH_2OH + 12ROH + 2AlCl_3 + 4Al(OH)_3 + 3M(OH)_2 \quad (7)$$

$$M\left[AlH_2(OR)_2\right]_2 + 2R'\text{-}CO \longrightarrow \underset{\text{INTERMEDIAIRE}}{\text{Produit}} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$2\ HC\text{-}R'\text{-}CH_2OH + 4\ ROH + 2Al(OH)_3 + M(OH)_2 \quad (8)$$

$$M\left[AlH_2(OR)_2\right]_2 + 4RX \longrightarrow M\left[AlX_2(OR)_2\right]_2 + 4RH \quad (9$$

Non seulement ces produits sont utilisés comme agents généraux d'hydrogénation, mais les alcoxy-alanates des métaux alcalinoterreux peuvent être utilisés pour l'hydrogénation sélective. Par exemple, des dérivés du type (I) provenant des alcools avec des radicaux à fort encombrement stérique et/ou ayant une valeur de n élevée, peuvent être utilisés pour l'hydrogénation stéréosélective et régiosélective. Les dérivés du type (I) provenant des alcools avec des radicaux présentant des centres d'asymétrie peuvent être utilisés dans l'hydrogénation des substrats possédant le pouvoir rotatoire, ou dans la réduction sélective d'un mélange d'énantiomères, pour donner dans les deux cas des produits ayant une activité optique, etc. Les réactions d'hydrogénation sélective entre différentes fonctions organiques peuvent aussi être obtenues en utilisant les alcoxy-alanates des métaux alcalino-terreux à basse température, de préférence en dessous de 0°C, car celle-ci rend les diverses fonctions organiques sensibles à des niveaux différents d'attaque par l'agent réducteur.

Les composés selon la présente invention peuvent aussi être utilisés comme produits desséchants pour les solvants.

Lesdits composés peuvent être préparés en faisant réagir un alanate de métal alcalin et un halogénure d'un métal alcalino-terreux avec un aldéhyde ou une cétone selon les réactions générales 1 ou 2 ci-dessous.

$$2\ M'AlH_4 + MX_2 + 2n\ R'CHO \xrightarrow{B} M\left[AlH_{4-n}(OCH_2R')_n\right]_2 .xB + 2\ M'X \qquad (1)$$

$$2\ M'AlH_4 + MX_2 + 2n\ R'R''CO \xrightarrow{B} M\left[AlH_{4-n}(OCHR'R'')_n\right]_2 .xB + 2\ M'X \qquad (2)$$

dans lesquelles R' et R" peuvent être identiques ou différents.

Pour ces deux réactions, les symboles M, B, n et x ont les mêmes significations que pour la formule (I). De plus, CH_2R' et CHR'R" sont équivalents à R dans la formule (I), M' est un métal alcalin et X est un halogène.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1

Préparation de $Ca\ (AlH_2\left[O\ CH\ (CH_3)_2\right])_2.2\ THF$

On opère sous atmosphère d'azote et on place dans un ballon de 500 ml équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 100 ml d'une suspension, dans un mélange éther-hexane, de $NaAlH_4$ (65,5 mmoles) et de NaCl dans un rapport molaire de 1:3, provenant directement de la préparation de $NaAlH_4$ à partir de NaH et de $AlCl_3$, selon la réaction

$$4\ NaH + AlCl_3 \longrightarrow NaAlH_4 + 3\ NaCl.$$

On laisse décanter pendant 2 heures et la phase liquide surnageante (40 ml) est éliminée par siphonnage et est remplacée par la même quantité de THF (tétrahydrofuranne).

7,8 g de chlorure de calcium $CaCl_2$ en poudre (pureté 92%, 65 mmoles) sont ajoutés, la suspension agitée est chauffée à la température de reflux du solvant, et une solution contenant 10 ml d'alcool isopropylique (131 mmoles) dans 30 ml de THF est ensuite ajoutée lentement par l'ampoule à brome.

On maintient le reflux et on agite jusqu'à ce que le rapport atomique Ca/Al dans la solution soit très près de 0,5 (environ 4 heures). La suspension est finalement filtrée, le résidu est lavé sur le filtre trois fois avec 10 ml de THF, et le filtrat constitué par la solution mère et les

liquides de lavage est évaporé sous pression réduite pour obtenir un produit solide blanc qui est pesé (12,7 g) et analysé:

Trouvé Al = 11,9 %; Ca = 8,4%; Hatt = 9,2 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,48; Hatt/Al= 2,08

Calculé pour $C_{20}H_{48}Al_2CaO_6$

Al = 11,3%; Ca = 8,4%; Hatt = 8,4 méq/g

Rendement 85 %

EXEMPLE 2

Préparation de $Ca(AlH_2[O C(CH_3)_3]_2)_2 \cdot 2$ THF

On opère de la même façon et en utilisant les mêmes quantités de réactifs que dans l'exemple 1, sauf que l'alcool utilisé dans ce cas est l'alcool tertiobutylique (12,35 ml, 131 mmoles). On obtient finalement un produit solide blanc qui est pesé (15,3 g) et analysé :

Trouvé Al = 10,2 %; Ca = 7,2 %; Hatt = 8,0 méq/g

correspondant à: Ca/Al = 0,48; Hatt/Al = 2,1

Calculé pour $C_{24}H_{56}Al_2CaO_6$

Al = 10,1 %; Ca = 7,5 %; Hatt = 7,5 méq/g

Rendement 88 %.

EXEMPLE 3

Préparation de $Ca(AlH_2[O CH_2CH(CH_3)_2]_2)_2 \cdot$ THF

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 250 ml, 100 ml d'une suspension, dans un mélange éther-hexane, de $NaAlH_4$ (65 mmoles) et de NaCl dans un rapport molaire de 1:3 provenant directement de la préparation de $NaAlH_4$ (voir exemple 1).

Le solvant est évaporé complètement sous pression réduite puis 9,5 g de $CaCl_2$ en poudre (pureté 92%, 79 mmoles), 20 ml de THF et 80 ml de toluène sont ajoutés dans cet ordre.

La suspension est agitée, chauffée à la température du reflux et une solution contenant 12 ml d'isobutanol (130 mmoles) dans 40 ml de toluène est ensuite ajoutée lentement.

On laisse à la température de reflux sous agita-

tion pendant 8 heures.

La suspension est filtrée, le résidu est lavé sur le filtre avec du toluène, et le filtrat consistant en la solution mère et en liquide de lavage est évaporé sous pression réduite pour donner un produit solide blanc qui est pesé (12,3 g) et analysé:

Trouvé Al = 12,8 %; Ca = 9,6 %; Hatt = 9,2 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,50; Hatt/Al = 1,94

Calculé pour $C_{20}H_{40}Al_2CaO_6$

Al = 11,7%; Ca = 8,7%; Hatt = 8,7 méq/g

Rendement 89%

EXEMPLE 4

Préparation de $Ca(AlH_2[OCH_2CH(CH_3)_2]_2)_2$

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 250 ml, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 100 ml d'une suspension, dans un mélange éther-hexane, de $NaAlH_4$ (70 mmoles) et de NaCl dans un rapport molaire de 1:3 provenant directement de la préparation de $NaAlH_4$ (voir exemple 1). On laisse décanter, la phase liquide surnageante (40 ml) est éliminée et est remplacée par 130 ml d'éther diéthylique et 10 ml de THF.

Après avoir ajouté 17 g de $CaCl_2$ en poudre (pureté 92 %, 140 mmoles) la suspension est chauffée à la température du reflux du solvant et une solution contenant 12,9 ml d'isobutanol (140 mmoles) dans 40 ml d'éther est ensuite ajoutée lentement.

Après cette addition, le mélange est laissé sous agitation à la température du reflux jusqu'à ce que le rapport Ca/Al de 0,5 soit obtenu dans la solution (environ 5 heures).

La solution est filtrée, le résidu est lavé sur le filtre avec de l'éther, et le filtrat comprenant la solution mère et le liquide de lavage est évaporé sous pression réduite pour donner un produit solide blanc qui est pesé (13,3 g) et analysé :

Trouvé Al = 13,4 % ; Ca = 9,9 %; Hatt = 9,5 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,5; Hatt/Al = 1,91

Calculé pour $C_{16}H_{40}Al_2Ca O_4$

Al = 13,8 %; Ca = 10,3 %; Hatt = 10,2 méq/g

Rendement 94 %.

EXEMPLE 5

Préparation de $Ca(AlH_2\left[OCH_2CH(CH_3)_2\right]_2)_2 . 2\ THF$

En opérant sous atmosphère d'azote, on transfert dans un ballon de 500 ml, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 28 g d'un produit solide contenant $NaAlH_4$ (120 mmoles) et NaCl dans un rapport molaire de 1:3 obtenu comme dans l'exemple 3. On ajoute ensuite 24 g de $CaCl_2$ en poudre (pureté 92 %, 200 mmoles) puis 20 ml de THF et 130 ml de méthyl-tert.-butyl-éther.

La suspension ainsi obtenue est agitée et chauffée à la température de reflux du solvant et une solution contenant 22,2 ml d'isobutanol (240 mmoles) dans 50 ml d'un mélange de méthyl-tert-butyl-éther est ajoutée ensuite lentement.

Une fois cette addition terminée, on continue d'agiter à la température du reflux jusqu'à ce qu'un rapport Ca/Al de 0,5 soit obtenu dans la solution (environ 40 min.).

On filtre ensuite la solution, et le filtrat est évaporé sous pression réduite pour obtenir un produit solide blanc qui est pesé (23 g) et analysé.

Trouvé Al = 9,9 %; Ca = 7,5 %; Hatt = 7,1 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,51; Hatt/Al = 1,93

Calculé pour $C_{24}H_{56}Al_2Ca O_6$

Al = 10,1%; Ca = 7,5 %; Hatt = 7,5 méq/g

Rendement 70%

EXEMPLE 6

Préparation de $Ca(AlH_{2,5}\left[O\ CH_2CH(CH_3)_2\right]_{1,5})_2 . THF$

En opérant dans une atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 250 ml, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 70 ml d'une suspension dans un

mélange éther-hexane, de $NaAlH_4$ (45,3 mmoles) et de NaCl dans un rapport molaire de 1:3 provenant directement de la préparation de $NaAlH_4$ (voir exemple 1).

On laisse décanter, on élimine la phase liquide surnageante (30 ml) et on la remplace par 40 ml de THF.

Après avoir ajouté 6,5 g de $CaCl_2$ en poudre (pureté 92%, 54 mmoles), la suspension agitée est chauffée à la température de reflux du solvant et une solution contenant 6,3 ml d'isobutanol (68,2 mmoles) dans 40 ml de toluène est ajoutée lentement.

Une fois l'addition terminée, on continue d'agiter à la température du reflux jusqu'à ce que le rapport Ca/Al de 0,5 soit obtenu dans la solution (environ 6 heures).

La solution est filtrée, le résidu est lavé sur le filtre avec du toluène, et le filtrat constitué par la solution mère et le liquide de lavage est évaporé sous pression réduite pour obtenir un produit solide blanc qui est pesé (7,35 g) et analysé.

Trouvé Al = 14,7%; Ca = 11,0 %; Hatt = 13,5 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,5; Hatt/Al = 2,5

Calculé pour $C_{16}H_{40}Al_2Ca O_4$

Al = 13,8 %; Ca = 10,3 %; Hatt = 12,8 méq/g

Rendement 88%.

EXEMPLE 7

Préparation de $Ca(AlH_2\left[O\,CH_2CH(CH_3)_2\right]_2)_2.THF$

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 500 ml équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 3,5 g de $NaAlH_4$ pur (65 mmoles) dissous dans 130 ml de THF.

On ajoute environ 9 g de $CaCl_2$ en poudre (pureté environ 92 %, 75 mmoles) et la suspension agitée est chauffée à la température de reflux du solvant.

Une solution contenant 12 ml d'isobutanol (130 mmoles) dans 40 ml de THF est ajoutée lentement par l'ampoule à brome.

On continue ensuite d'agiter au reflux pendant 1 heure.

On filtre la suspension, le résidu est lavé sur

le filtre avec THF et le filtrat constitué par la solution mère et le liquide de lavage est évaporé sous pression réduite pour obtenir un produit solide blanc qui est pesé (14,8 g) et analysé.

Trouvé Al = 11,3%; Ca = 8,2 %; Hatt = 8,0 méq/g

correspondant à: Ca/Al = 0,49; Hatt/Al = 1,9

Calculé pour $C_{20}H_{48}Al_2Ca O_5$

Al = 11,7 %; Ca = 8,7 %; Hatt = 8,7 méq/g

Rendement 95 %.

EXEMPLE 8

Préparation de $Ca(AlH_2 OCH_2CH_2CH(CH_3)_2 _2)_2$

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 500 ml équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 100 ml d'une suspension dans un mélange éther-hexane, de $NaAlH_4$ (78 mmoles) et de NaCl dans un rapport molaire de 1:3 provenant directement de la préparation de $NaAlH_4$ (voir exemple 1).

On laisse décanter pendant 2 heures et la phase liquide surnageante (40 ml) est éliminée par siphonnage et est remplacée par la même quantité de THF.

9 g de $CaCl_2$ en poudre (pureté 92%, 75 mmoles) sont ensuite ajoutés, la suspension agitée est chauffée à la température de reflux du solvant, et une solution contenant 17 ml d'alcool isoamylique (156 mmoles) dans 40 ml de THF est ensuite ajoutée lentement par l'ampoule à brome.

On continue d'agiter au reflux pendant environ 3 heures.

La suspension est finalement filtrée, le résidu est lavé sur le filtre 3 fois avec 15 ml de THF et les liquides de lavage sont combinés avec la solution mère. La solution résultante est évaporée sous pression réduite pour obtenir un produit solide qui est pesé (17 g) et analysé.

Trouvé Al = 11,2%; Ca = 8,1 %; Hatt = 8,08 méq/g
correspondant à Ca/Al = 0,49; Hatt/Al = 1,95
Calculé pour C_{20} H_{48} Al_2 Ca O_4;
Al = 12,1% Ca = 9,0%; Hatt = 9,0 méq/g
Rendement 91%

EXEMPLE 9

Préparation de Ca $\left[AlH_2 (OCH_2CH_2OCH_3)_2\right]_2$

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 500 ml à deux tubulures 140 ml d'une suspension, dans un mélange éther-hexane, de $NaAlH_4$ (91 mmoles) et de NaCl dans un rapport molaire de 1:3 provenant directement de la préparation de $NaAlH_4$ (voir exemple 1).

7,5 g de $CaCl_2$ en poudre (pureté 92 %, 62 mmoles) sont ajoutés et le solvant éther-hexane est complètement éliminé par évaporation sous pression réduite. 140 ml de toluène sont ajoutés au résidu constitué par $NaAlH_4$ et NaCl.

On monte un réfrigérant à boules et une ampoule à brome sur le ballon.

La suspension est agitée avec un agitateur magnétique et est chauffée à la température de reflux du solvant.

Une solution contenant 14,2 ml de 2-méthoxy-éthanol (180 mmoles) dans 45 ml de toluène est ensuite ajoutée lentement par l'ampoule à brome.

On continue d'agiter à la température du reflux pendant environ 6 heures.

On filtre ensuite la suspension, le résidu est lavé trois fois sur le filtre avec 15 ml de toluène, et le filtrat constitué par la solution mère et les liquides de lavage est évaporé sous pression réduite pour obtenir un produit solide blanc qui est pesé (15,4 g) et analysé.

Trouvé Al = 12,3 %; Ca = 9,1%; Hatt = 8,7 méq/g
correspondant à Ca/Al = 0,5; Hatt/Al = 1,9
Calculé pour C_{12} H_{32} Al_2 Ca O_8 Al=13,5% Ca=10,1% Hatt=10,1méq/g
Rendement 77 %.

EXEMPLE 10

Préparation de $Ca\left[AlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2\right]_2$

On opère de la même façon que dans l'exemple 6, sauf que dans ce cas, le solvant est l'éther diéthylique et la quantité de $CaCl_2$ est de 30 grammes, et on obtient un produit solide blanc fini qui est séché, pesé (12 g) et analysé.

Trouvé Al = 12,6 %; Ca = 9,1%; Hatt = 9,5 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,49; Hatt/Al = 2,04

Calculé pour $C_{12}H_{32}Al_2Ca O_8$

Al = 13,5%; Ca = 10,1%; Hatt = 10,1 méq/g

Rendement environ 60 %

EXEMPLE 11

Préparation de $Ca\left[AlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2\right]_2$

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 500 ml, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 150 ml d'une solution contenant $LiAlH_4$ (80 mmoles) dans l'éther diéthylique.

24 g de $CaCl_2$ en poudre (pureté 92 %, 200 mmoles) sont ensuite ajoutés. La suspension agitée est chauffée à la température de reflux du solvant et une solution contenant 12,6 ml de 2-méthoxy-éthanol (160 mmoles) dans 50 ml d'éther est ensuite ajoutée lentement par l'ampoule à brome.

On continue d'agiter au reflux pendant environ 4 heures et les rapports Ca/Al et Hatt/ Al dans la solution, sont ensuite déterminés. On trouve :

Ca/Al = 0,48 Hatt/Al = 1,85.

EXEMPLE 12

En opérant sous atmosphère d'azote, 1 ml d'une solution toluénique contenant 1 mmole d'aldéhyde n-butyrique est ajouté, à la température ambiante, à 1,5 ml d'une solution toluénique agitée contenant 0,375 mmole de $Ca\left[AlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2\right]_2$.

Il se produit immédiatement une réaction exothermique. On continue d'agiter pendant encore 15 minutes à la température ordinaire. On refroidit et on hydrolyse avec une solution aqueuse 6N de H_2SO_4.

Après décantation, la phase organique est recueillie, séchée sur tamis moléculaire et analysée par chromatographie en phase gazeuse.

Le rendement en n-butanol provenant de la réduction de l'aldéhyde butyrique est quantitatif.

EXEMPLE 13

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, 1 ml de solution toluénique contenant 1 mmole de benzaldéhyde est ajoutée à la température ordinaire à 1,5 ml d'une solution toluénique agitée contenant 0,375 mmole de $Ca(AlH_2[OCH_2CH(CH_3)_2]_2)_2 THF$. On maintient l'agitation pendant 1 heure à la température ordinaire. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en alcool benzylique provenant de la réduction du benzaldéhyde est quantitatif.

EXEMPLE 14

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 1 millimole de 4-méthyl-2-pentanone dans 1 ml de toluène avec 0,375 mmole de $Ca\left[AlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2\right]_2$ dissoute dans 1,5 ml de toluène. On maintient l'agitation pendant 30 minutes à la température ordinaire. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en 4-méthyl-2-pentanol provenant de la réduction de la 4-méthyl-2-pentanone est 99,5 %.

EXEMPLE 15

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 1 ml d'une solution toluénique contenant 1mmole de cyclohexanone avec 0,375 mmole de $Ca\left[AlH_2(Otert.C_4H_9)_2\right]_2 . 2 THF$ dissoute dans 1,5 ml de toluène. On maintient l'agitation pendant 1 heure à la température ordinaire. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en cyclo-

hexanol provenant de la réduction de la cyclohexanone est quantitatif.

EXEMPLE 16

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 1 mmole d'acide caproïque dans le toluène (1 ml de solution 1M) avec 1mmole de $Ca\left[AlH_2(Oiso\ C_4H_9)_2\right]_2.THF$ dans le toluène (3,2 ml d'une solution 0,313 M), pendant 3,5 heures à 80°C.

Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

Le rendement en n-hexanol provenant de la réduction de l'acide caproïque est quantitatif.

EXEMPLE 17

En opérant selon le procédé de l'exemple 1., on fait réagir 1 millimole de caproate d'éthyle dans le toluène (1 ml d'une solution 1M) avec 0,75 mmole de $Ca\left[AlH_2(Otert.\ C_4H_9)_2\right]_2.\ 2\ THF$ dans le toluène (2,5 ml d'une solution 0,3 M) pendant 30 minutes, à la température ordinaire. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en n-hexanol provenant de la réduction du caproate d'éthyle est quantitatif.

EXEMPLE 18

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 1 mmole de caproate d'éthyle dans le toluène (1 ml d'une solution 1M) avec 0,75 mmole de $Ca\left[AlH_2(Oiso\ C_4H_9)_2\right]_2.\ THF$ dans le toluène (2,5 ml d'une solution 0,3 M) pendant 15 minutes, à la température ordinaire. Après hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en n-hexanol provenant de la réduction du caproate d'éthyle est quantitatif.

EXEMPLE 19

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 2 mmoles de benzoate d'éthyle dans le toluène (2 ml d'une solution 1M) avec 1,1 mmole de $Ca\left[AlH_2(Oiso\ C_4H_9)_2\right]_2.THF$ dans le toluène (3,5 ml d'une solution 0,315 M) pendant

15 minutes, à 50°C. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en alcool benzylique provenant de la réduction du benzoate d'éthyle est quantitatif.

EXEMPLE 20

En opérant sous atmosphère d'azote, on fait réagir 1 mmole de 4-butyrolactone dans le toluène (1ml d'une solution 1M) avec 0,75 mmole de $Ca\left[AlH_2(Otert.C_4H_9)_2\right]_2$. 2 THF dans le toluène (3,1 ml d'une solution 0,242 M). On maintient l'agitation pendant 1 heure à la température ordinaire. On décompose avec quelques gouttes d'eau, et on ajoute quelques millilitres de méthanol.

La solution est séchée sur tamis moléculaire et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en 1,4-butanediol provenant de la réduction de la 4-butyrolactone est quantitatif.

EXEMPLE 21

En opérant par le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 1 mmole de chlorure de benzoyle dans le toluène (1 ml d'une solution 1M) avec 0,75 mmole de $Ca\left[AlH_2(Otert.C_4H_9)_2\right]_2$. 2 THF dans le toluène (3 ml d'une solution 0,25 M) pendant 1 heure à la température ordinaire. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en alcool benzylique provenant de la réduction du chlorure de benzoyle est de 95 %.

EXEMPLE 22

En opérant selon l'exemple 1, on fait réagir 1 mmole de chlorure de benzoyle dans le toluène (1 ml d'une solution 1M) avec 0,55 mmole de $Ca\left[AlH_2(Oiso\ C_4H_9)_2\right]_2$.THF dans le toluène (2,2ml d'une solution 0,25M) pendant 1 heure à la température ordinaire. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en alcool benzylique provenant de la réduction du chlorure de benzoyle est de 97%.

EXEMPLE 23

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 0,5mmole d'anhydride propionique dans le benzène, (0,5 ml d'une solution 1M) avec 0,85 mmole de $Ca\left[AlH_2(Oiso\ C_4H_9)_2\right]_2$.THF dans le benzène (2,9 ml d'une solution 0,293 M) pendant 2,5 heures à la température de reflux. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en alcool n-propylique provenant de la réduction de l'anhydride propionique est quantitatif.

EXEMPLE 24

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 0,5 mmole d'anhydride pivalique dans le toluène (0,5 mmole de solution 1M) avec 0,6 mmole de $Ca\left[AlH_2(Oiso\ C_4H_9)_2\right]_2$.THF dans le toluène, (2,9 ml d'une solution 0,207M) pendant 1 heure à 80°C. Après l'hydrolyse par l'acide, la solution toluénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en alcool néopentylique provenant de la réduction de l'anhydride pivalique est quantitatif.

EXEMPLE 25

En opérant selon le procédé de l'exemple 1, on fait réagir 1 mmole de chlorure de benzyle dans le toluène (1 ml d'une solution 1M) avec 0,375 mmole de $Ca\left[AlH_2(Oiso\ C_4H_9)_2\right]_2$. THF dans le benzène (1,95 ml d'une solution 0,192M) pendant 4 heures au reflux.

Après l'hydrolyse par l'acide, la solution benzénique résultante est analysée par chromatographie en phase gazeuse. On trouve que le chlorure de benzyle a été transformé en toluène avec un rendement de 55%.

EXEMPLE 26

Préparation de $Ca(AlH_2[OCH_2CH(CH_3)_2]_2)_2 \cdot THF$.

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 500 ml, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 50 mmoles de $NaAlH_4$, 90 ml de tétrahydrofuranne et 50 mmoles de $CaCl_2$. La suspension est agitée par un agitateur magnétique et chauffée à la température du reflux. Une solution de 100 mmoles d'aldéhyde isobutyrique dans 40 ml de tétrahydrofurane est ajoutée lentement à la suspension, ce qui demande environ 30 minutes. Pendant l'addition, le niveau exothermique de la réaction est suffisant pour maintenir la température du reflux sans qu'il soit nécessaire de chauffer extérieurement. Une fois l'addition terminée, on laisse refroidir le mélange à la température ordinaire, tout en agitant. On maintient ensuite cette agitation à la température ordinaire, on contrôle de temps à autre l'augmentation du rapport molaire Ca/Al dans la solution qui varie de la façon suivante :

Durée en heures (Depuis la fin de l'addition de l'aldéhyde)	Rapport molaire Ca/Al dans la solution
4	0,40
7	0,43
9	0,45
12	0,49

On filtre ensuite le mélange réactionnel; on évapore évaporé la solution sous pression réduite, et le résidu solide blanc est séché sous vide pendant 8 heures, à la température ordinaire, sous 1,33 x 10^{-2} mbar et analysé :

Trouvé Al = 12,6%; Ca = 9,0 %; Hatt = 9,8 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,48; Hatt/Al = 2,09

Calculé pour $C_{20}H_{48}Al_2CaO_5$

Al = 11, 7 %; Ca = 8,7%; Hatt = 8,7 méq/g

Rendement 95 %.

EXEMPLE 27

Préparation de $Ca(AlH_2\left[OCH(CH_3)_2\right]_2)_2$. 2 THF

En opérant par le procédé et avec les quantités de l'exemple 26, on fait réagir dans le THF: $NaAlH_4$, $CaCl_2$ et l'acétone. Une fois, l'addition de l'acétone terminée, les variations observées dans le rapport Ca/Al dans la solution sont les suivantes :

Durée en heures (Depuis la fin de l'addition de l'acétone)	Rapport molaire Ca/Al dans la solution
0	0,33
2	0,40
7	0,49

On filtre ensuite le mélange réactionnel, on évapore la solution sous pression réduite, et le résidu solide blanc est séché sous vide (8 heures, température odinaire, pression 1,33 x 10^{-2} mbar) et analysé :

Trouvé Al = 10,9 %; Ca = 7,9 %; Hatt = 8,1 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,49; Hatt/Al = 2,01

Calculé pour $C_{20}H_{48}Al_2CaO_6$

Al = 11,3 %; Ca = 8,4 %; Hatt = 8,4 méq/g

Rendement 92 %.

EXEMPLE 28

Préparation de $Ca\ (AlH_2\left[OCH(CH_3)_2\right]_2)_2$. 2 THF

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 500 ml, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 42 mmoles de $NaAlH_4$, 90 ml d'éther éthylique, 10 ml de tétrahydrofurane et 42 mmoles de $CaCl_2$. La suspension est agitée avec un agitateur magnétique et

chauffée à la température du reflux. Une solution de 84 mmoles d'acétone dans 40 ml d'éther éthylique est ajoutée lentement dans cette suspension en l'espace d'environ 30 minutes. Pendant l'addition, l'effet exothermique de la réaction est suffisant pour maintenir la température du reflux sans qu'il soit nécessaire de chauffer extérieurement. Une fois l'addition terminée, on continue d'agiter à la température du reflux tandis qu'on contrôle de temps à autre l'augmentation du rapport molaire Ca/Al dans la solution, qui varie de la façon suivante :

Durée en heures (Depuis la fin de l'addition de l'acétone)	Rapport molaire Ca/Al dans la solution
0,25	0,37
3,25	0,46
6,25	0,49

Le mélange réactionnel est ensuite filtré. La solution est évaporée sous pression réduite et le résidu solide blanc est séché sous vide (8 heures, température ordinaire, pression $1,33 \times 10^{-2}$ mbar) et analysé :

Trouvé Al = 10,8 %; Ca = 8,1 %; Hatt = 8,0 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,5; Hatt/Al = 2,0

Calculé pour $C_{20}H_{48}Al_2CaO_6$

Al = 11,3 %; Ca = 8,4 %; Hatt = 8,4 méq/g

Rendement 95 %.

EXEMPLE 29

Préparation de $Ca(AlH_2\left[OCH(CH_3)(C_2H_5)\right]_2)_2.THF$

En opérant selon le procédé et avec les quantités de l'exemple 26, on fait réagir $NaAlH_4$, $CaCl_2$ et la méthyl-éthylcétone dans le tétrahydrofuranne. Une fois l'addition de la cétone terminée, les variations observées dans le rapport Ca/Al dans la solution sont les suivantes :

Durée en heures (Depuis la fin de l'addition de la cétone)	Rapport molaire Ca/Al dans la solution
0	0,34
2	0,42
7	0,49

Le mélange réactionnel est finalement filtré,

la solution est évaporée sous pression réduite et le résidu solide blanc est séché sous vide (8 heures, température ordinaire, $1,33 \times 10^{-2}$ mbar) et analysé :

Trouvé Al = 11,6%; Ca = 8,5 %; Hatt = 8,2 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,5; Hatt/Al = 1,9

Calculé pour $C_{20}H_{48}Al_2CaO_5$

Al = 11,7 %; Ca = 8,7 %; Hatt = 8,7 méq/g

Rendement 90%.

EXEMPLE 30

Préparation de $Ca\ (AlH\left[OCH(CH_3)(C_2H_5)\right]_3)_2 \cdot 2THF$

On opère comme dans l'exemple 29 sauf en ce qui concerne la quantité de méthyléthylcétone qui est différente (150 mmoles). Une fois l'addition de la cétone terminée, on maintient la solution sous agitation à la température ordinaire pendant 1 heure, et le rapport molaire Ca/Al dans la solution est mesuré ; ce rapport est de 0,49. Le mélange réactionnel est filtré, la solution est évaporée sous pression réduite et le résidu solide blanc est séché sous vide (8 heures, température ordinaire, $1,33 \times 10^{-2}$ millibar) et analysé :

Trouvé Al = 9,5%; Ca = 7,0 %; Hatt = 3,5 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,5; Hatt/Al = 1

Calculé pour $C_{32}H_{54}Al_2CaO_8$

Al = 9,3 %; Ca = 6,9 %; Hatt = 3,4 méq/g

Rendement 93 %

EXEMPLE 31

Préparation de $Ca\left[AlH_2(OC_6H_{11})_2\right]_2 \cdot 2\ THF$

En opérant par le procédé avec les quantités de l'exemple 26, on fait réagir dans le THF; $NaAlH_4$, $CaCl_2$ et la cyclohexanone. Une fois l'addition de la cyclohexanone terminée, les variations observées pour le rapport Ca/Al dans la solution sont les suivantes :

Durée en heures (Depuis la fin de l'addition de la cyclohexanone)	Rapport molaire Ca/Al dans la solution
1	0,33
5	0,42
8	0,47
9	0,48

On filtre finalement le mélange réactionnel et on évapore la solution sous pression réduite et le résidu solide blanc est séché sous vide (8 heures, température ordinaire, 1,33 x 10^{-2} mbar) et analysé :

Trouvé Al = 8,2 %; Ca = 5,8 %; Hatt = 5,8 méq/g

correspondant à Ca/Al = 0,48; Hatt/Al = 1,92

Calculé pour $C_{32}H_{64}Al_2CaO_6$

Al = 8,4%; Ca = 6,3 %; Hatt = 6,3 méq/g

Rendement 95%

EXEMPLE 32

Préparation de $Ca\left[AlH_2(OC_6H_{11})_2\right]_2 . THF$

En opérant sous atmosphère d'azote, on place dans un ballon de 500 ml, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules, 42 mmoles de $NaAlH_4$, 90 ml de toluène, 15 ml de tétrahydrofuranne et 42 mmoles de $CaCl_2$. La suspension est agitée avec un agitateur magnétique et chauffée à 80°C, et on ajoute lentement à cette suspension une solution de cyclohexanone (84 mmoles) dans 35 ml de toluène (en l'espace d'environ 30 minutes). Une fois l'addition terminée, on laisse sous agitation à 80°C tandis qu'on contrôle de temps à autre l'augmentation du rapport molaire Ca/Al dans la solution, qui varie de la façon suivante :

Durée en heures (Depuis la fin de l'addition de la cyclohexanone)	Rapport molaire Ca/Al dans la solution
0	0,26
3	0,44
6	0,46

On ajoute encore un excès de $CaCl_2$ (8,5 mmoles) et on continue d'agiter à 80°C pendant encore 3 heures, afin que le rapport molaire Ca/Al atteigne 0,50.

Le mélange réactionnel est filtré. La solution est évaporée sous pression réduite et le résidu solide blanc est séché sous vide (8 heures, température ordinaire, $1,33 \times 10^{-2}$ mbar) et analysé.

Trouvé Al = 10,1%; Ca = 7,5 %; Hatt = 7,5 méq/g
correspondant à Ca/Al = 0,50; Hatt/Al = 2,0
Calculé pour $C_{28}H_{56}Al_2CaO_5$
Al = 9,5%; Ca = 7,1%; Hatt = 7,1 méq/g
Rendement 92%.

EXEMPLE 33

Préparation de $Ca\left[AlH_{2,5}(OC_6H_{11})_{1,5}\right]_2 \cdot THF$.

On opère comme dans l'exemple 31, sauf que, la quantité de cyclohexane est différente (75 mmoles). Une fois l'addition de la cétone terminée, on continue d'agiter pendant 1 heure à la température ordinaire et le rapport Ca/Al dans la solution est mesuré et on trouve 0,49. Le mélange réactionnel est filtré. La solution est évaporée sous pression réduite et le résidu solide blanc est séché sous vide (8 heures, température ordinaire, $1,33 \times 10^{-2}$ mbar) et analysé:

Trouvé Al = 10,9%; Ca = 8,2 % ; Hatt = 10,2 méq/g
correspondant à Ca/Al = 0,51; Hatt/Al = 2,55
Calculé pour $C_{22}H_{46}Al_2CaO_4$
Al = 11,5%; Ca = 8,6%; Hatt = 10,7 méq/g
Rendement 97%.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation de composés de l'aluminium et de métaux alcalino-terreux, contenant les atomes d'hydrogène de l'hydrure et des radicaux alcoxy, et ayant la composition suivante :

$$M\left[AlH_{4-n}(OR)_n\right]_2 \cdot xB$$

dans laquelle n vaut 0,5 à 3,5; OR est un radical alcoxy dérivé d'un alcool primaire, secondaire ou tertiaire; R est un radical hydrocarboné aliphatique, cyclo-aliphatique ou aromatique; M est un métal alcalino-terreux; B est une base de Lewis; x peut varier entre 0 et 4; et R peut aussi contenir des groupes fonctionnels OR', SR', NR'_2 etc., ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on fait réagir ensemble :

a) un halogénure d'un métal alcalino-terreux;

b) un alanate d'un métal alcalin de formule :
$M' AlH_4$ (M' est un métal alcalin);

c) un alcool choisi parmi les alcools aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, primaires, secondaires ou tertiaires, contenant de 1 à 20 atomes de carbone.

2. Procédé pour la préparation de dérivés mixtes alcoxy-hydrure d'aluminium et de métaux alcalino-terreux, ayant la composition :

$$M\left[AlH_{4-n}(OR)_n\right]_2 \cdot xB \qquad (I)$$

dans laquelle n vaut 0,5 à 3,5; OR est un radical alcoxy dérivé d'un alcool primaire ou secondaire; R est un radical hydrocarboné aliphatique, cyclo-aliphatique, ou aromatique; M est un métal alcalino-terreux; B est une base de Lewis et x peut varier entre 0 et 4, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on fait réagir un alanate d'un métal alcalin et un halogénure d'un métal alcalino-terreux avec un aldéhyde ou une cétone.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée dans un solvant

organique éther ou dans un hydrocarbure aliphatique ou aromatique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi l'éther diéthylique, le méthyl-tertio-butyléther, le tétrahydrofuranne, le benzène, le toluène, l'hexane et l'heptane.

5. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée à une température comprise entre -40°C et la température de décomposition du produit.

6. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'alcool utilisé est choisi parmi les alcools contenant des groupes fonctionnels dans une chaîne.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'alcool contient les fonctions amine, éther ou phosphine dans une chaîne.

8. Procédé pour l'hydrogénation de fonctions organiques, caractérisé par le fait qu'on fait réagir le substrat à hydrogéner avec des composés de l'aluminium et de métaux alcalino-terreux contenant les atomes d'hydrogène de l'hydrure et des radicaux alcoxy, et ayant la composition :

$$M\left[AlH_{4-n}(OR)_n\right]_2 \cdot xB \qquad (I)$$

dans laquelle n vaut 0,5 à 3,5; OR est un radical alcoxy dérivé d'un alcool primaire, secondaire ou tertiaire; R est un radical hydrocarboné aliphatique, cyclo-aliphatique, ou aromatique; M est un métal alcalino terreux; B est une base de Lewis (éthers cycliques ou non-cycliques ; trialkylamines, etc.); x peut varier de 0 à 4; et R peut aussi contenir les groupes fonctionnels OR', SR', NR'_2.

9. Procédé pour la préparation de composés de l'aluminium et de métaux alcalino-terreux, et procédé pour l'hydrogénation de fonctions organiques, tels que décrits ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

BRUXELLES, le 9 novembre 1979
P. Pon. de ANIC S.p.A.
P. Pon. du Bureau GEVERS
société anonyme