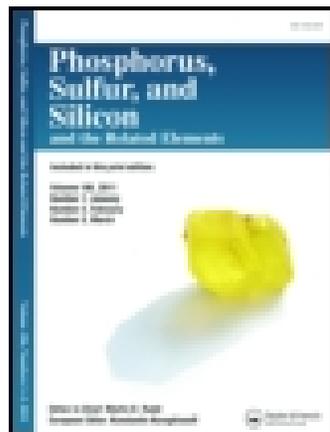


This article was downloaded by: [Uppsala universitetsbibliotek]

On: 04 October 2014, At: 14:03

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gpss20>

### Le Triflate de Bismuth(III) Comme Catalyseur Dans la Reaction de Carbonyl-Diels-Alder

Adyl Bernard<sup>a</sup> & Bernard Garrigues<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier, Toulouse, Cédex, France

Published online: 27 Oct 2010.

To cite this article: Adyl Bernard & Bernard Garrigues (2002) Le Triflate de Bismuth(III) Comme Catalyseur Dans la Reaction de Carbonyl-Diels-Alder, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 177:4, 825-832, DOI: [10.1080/10426500210673](https://doi.org/10.1080/10426500210673)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500210673>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>



## LE TRIFLATE DE BISMUTH(III) COMME CATALYSEUR DANS LA REACTION DE CARBONYL-DIELS-ALDER

*Adyl Oussaid et Bernard Garrigues*  
*Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul*  
*Sabatier, Toulouse, Cédex, France*

(Received May 15, 2001; accepted June 12, 2001)

*In presence of bismuth(III) triflate, a carbonylated electrophile (ethyl mesoxalate or glyoxylate) and usual diene led selectively (60–100) the hetero carbonyl-Diels-Alder reaction with the ene reaction product. Bi(OTf)<sub>3</sub> exhibits strong catalytic activity and reacts under mild conditions.*

*En présence de triflate de bismuth(III) le mésoxalate et le glyoxylate d'éthyle réagissent avec des diènes usuels pour donner un mélange de carbonyl-Diels-Alder et du produit de la ène réaction. Bi(OTf)<sub>3</sub> présente une forte activité catalytique et réagit dans des conditions douces.*

**Keywords:** Bismuth(III) triflate/carbonyl-Diels-Alder

La richesse et le potentiel de la réaction de Diels-Alder ont incité les chimistes à rechercher des méthodes permettant d'augmenter d'une part la vitesse et le rendement, d'autre part le régio et la stéréosélectivité. Parmi ces méthodes, on connaît les micro-ondes,<sup>1,2</sup> les ultrasons,<sup>3,4</sup> la pression,<sup>5</sup> les réactions dans l'eau<sup>6,7</sup> et surtout les acides de Lewis.<sup>8,9</sup> Des réactions hétérogènes avec des argiles<sup>10</sup> des zéolithes,<sup>11</sup> ZnCl<sub>2</sub> ou TiCl<sub>4</sub> supporté sur silice,<sup>12,13</sup> se sont avérées très efficaces.

Nous avons, dans un premier temps, comparé l'influence catalytique de dérivés de Bi(III), le triflate et le chlorure, à différents catalyseurs dans des réactions de Diels-Alder,<sup>14,15</sup> et d'aza-Diels-Alder.<sup>16</sup> Nous avons également étudié le comportement de BiCl<sub>3</sub> dans le cas de la carbonyl-Diels-Alder.<sup>17</sup> Enfin, il a été montré que le triflate de bismuth pouvait catalyser dans l'eau, la réaction entre l'acide glyoxylique et des diènes.<sup>18</sup>

Nous remercions le Comité franco-marocain pour son aide financière (AI 218/SM/00).  
Address correspondence to B. Garrigues, Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, (UMR 5069), Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062, Toulouse, Cédex, France.

Les cycloadditions [4 + 2] de composés carbonylés (aldéhydes ou cétones) sur des buta-1,3-diènes constituent une méthode de choix pour la synthèse de 5,6-dihydropyranes, précurseurs de nombreux produits naturels. Cependant, cette réaction a des limites imposées par la réactivité de ces deux espèces. L'activation du diénophile par l'emploi de catalyseur acide de Lewis est un des moyens de palier à ce manque de réactivité.

Le but de cette étude a été d'évaluer dans un premier temps, l'activité catalytique de  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  dans la réaction de type carbonyl-Diels-Alder mettant en jeu deux diénophiles carbonylés, le mésosalate de diéthyle **1** et le glyoxylate d'éthyle **2**.

Le mésosalate d'éthyle **1** est le diénophile carbonylé le plus utilisé. Il a été montré dans la littérature qu'il conduit toujours au produit de Diels-Alder et non au produit d'ène réaction. Ce diénophile a été confronté à trois diènes: l'isoprène **3**, le 2,3-diméthylbutadiène **4** et le 2-méthylpenta-1,3-diène **5**.

Antérieurement, les conditions de réactions étaient assez dures: avec **3** (4 h/120°C ou 4 h/130°C),<sup>19,20</sup> avec **4** (4 h/120°C)<sup>20</sup> et avec **5** (1,5 h/130°C)<sup>20</sup> toujours en tube scellé. L'utilisation d'acides de Lewis a été très peu étudiée avec ce diénophile. Si  $\text{AlCl}_3$  ne conduit qu'à la polymérisation du diène;<sup>21</sup> en revanche, le pipéridène avec le mésosalate d'éthyle donne un rendement de 15% et un excès énantiomérique de 4% avec le dichlorure de menthoxy aluminium<sup>22</sup> Avec l' $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ , on n'obtient que des traces d'adduit.<sup>22</sup>

Nous avons fait réagir le mésosalate d'éthyle avec les diènes **3-5** (Schéma 1; Tableau I). La réaction est effectuée à 20°C avec **3**, **4** ou **5**, à

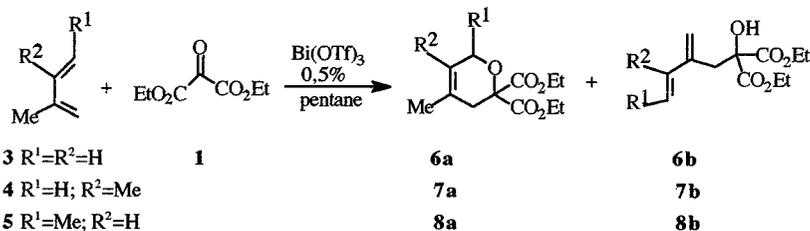


SCHÉMA 1

60°C avec **4** (entrée 3), dans le pentane, en présence de 0.5% de  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ . Ces réactions conduisent aux adduits **6a**, **7a**, **8a** de Diels-Alder avec des rendements moyens à très bons. De plus, il y a formation concurrentielle du produit **6b** (entrée 1), d'ène réaction (15 à 20%).

Ici, la catalyse par  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  permet l'obtention majoritaire des adduits attendus dans des conditions expérimentales plus douces.

**TABLEAU I** Catalyse par Bi(OTf)<sub>3</sub> de la Réaction de Diels-Alder Avec le Mésoxalate d'Éthyle Comme Diénophile

Entrée	Diène	Conditions expérimentales	Produits	Rendement (%)
1	<b>3</b>	20°C; 24 h	<b>6a/6b</b> (60/40)	37
2	<b>4</b>	20°C; 72 h	<b>7a/7b</b> (100/0)	78
3	<b>4</b>	60°C; 3,5 h	<b>7a/7b</b> (100/0)	64
4	<b>5</b>	20°C; 20 mn	<b>8a/8b</b> (100/0) <sup>a</sup>	91

<sup>a</sup>% cis/trans = 60/40.

Contrairement à la catalyse par AlCl<sub>3</sub>,<sup>21</sup> nous n'observons pas de polymérisation du diène et les adduits sont obtenus avec de meilleurs rendements.

La formation des adduits **6a** et **8a**, isomériquement purs, obéit aux règles de la théorie des orbitales frontières<sup>23</sup> et leur structure est établie à partir d'une étude RMN<sup>13</sup>C.<sup>24</sup>

Enfin, ce résultat est original si on le compare avec les résultats déjà observés avec 5% de BiCl<sub>3</sub>.<sup>17</sup> Avec ce catalyseur, le pourcentage entre le produit majoritaire résultant de la réaction de Diels-Alder et le produit de la ène-réaction était respectivement de 80/20 pour l'isoprène **3** et de 85/15 pour le 2,3-diméthylbutadiène **4** et le 2-méthylpenta-1,3 diène **5**.

Avec 0,5% de triflate de bismuth, le produit de la ène réaction n'est observé qu'avec l'isoprène **3** (entrée 1).

Le glyoxylate d'éthyle **2** nécessite un catalyseur pour réagir avec un diène. On obtient généralement un mélange de produit de Diels-Alder et de produit d'ène réaction. On a fait réagir le glyoxylate d'éthyle avec les diènes **3-5**.

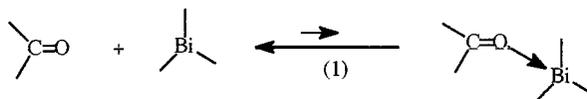
Dans la littérature, la réaction entre le glyoxylate d'éthyle et **3** catalysée par le tétrachlorure d'étain, donne un mélange de produit de Diels-Alder et de celui d'ène réaction dans le rapport 10/90.<sup>25</sup> Le complexe Cu(OTf)<sub>2</sub>-bisoxazoline a été récemment utilisé avec **3**.<sup>26</sup> (Diels-Alder/Ene réaction : 34/33), avec **4**<sup>27</sup> (30/38). Dans tous les cas, il a été observé un bon excès énantiomérique. En 1996, un complexe chiral de l'aluminium (BINOL-ALMe) donne un faible rendement à la fois en produit de Diels-Alder et d'ène réaction:<sup>28</sup> avec **3** (29/14), avec **4** (13/3) mais avec un excellent excès énantiomérique.

Les trois réactions du Tableau 2 (Schéma 2) ont été effectuées à 50°C dans le pentane en présence de 0,5% de Bi(OTf)<sub>3</sub>. Dans le cas de l'isoprène **3** (entrée 1) et du 2,3-diméthylbutadiène **4** (entrée 2), un mélange d'aduit de Diels-Alder majoritaire **9a** et **10a** et du produit de la ène réaction **9b** et **10b** est obtenu. Dans le cas du 2-méthylpenta-1,3 diène **5** (entrée 3), on observe la formation exclusive de l'aduit de Diels-Alder **11a**.



que  $\text{BiCl}_3$  se complexe sélectivement avec un chlorure d'acide et non pas avec une cétone aromatique présente dans le milieu, montrant ainsi le caractère plus halophile qu'oxophile du bismuth.<sup>30</sup>

A notre connaissance, un seul exemple d'une liaison de coordination carbonyle-Bi (intramoléculaire) a été rapporté dans la littérature.<sup>31</sup> Une interaction intermoléculaire de ce type avec un carbonyle cétonique n'a jamais été identifiée. La complexation d'un donneur d'électron sur l'atome de bismuth fait intervenir l'une des orbitales 6d et 5f (ou 7s) vacantes de cet élément.<sup>22</sup> Nous avons tenté de mettre en évidence une complexation entre le mésoxalate d'éthyle **1** et  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  par RMN<sup>13</sup>C dans les mêmes conditions qui ont permis l'identification de la complexation chlorure d'acide- $\text{BiCl}_3$ .<sup>30</sup> Aucune modification du spectre <sup>13</sup>C de **1** n'a été observée; par conséquent, lors de l'activation du diénophile, le nombre de molécules complexées est extrêmement faible (l'équilibre **1** est déplacé vers la gauche) mais, la réactivité électrophile du complexe est élevée et sa réaction avec le diène déplace l'équilibre **1** vers la droite.



## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Mode Opérateur Type

Dans un ballon de 50 ml le diénophile est mis en solution dans le pentane (0,15 M). A cette solution, on ajoute 0,5% de  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  préparé d'après,<sup>33</sup> et on laisse sous agitation durant 10 min. Le diène en solution dans le pentane est alors ajouté goutte à goutte, et le mélange réactionnel est agité durant le temps indiqué dans les tableaux. On ajoute alors 10 ml d'une solution saturée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , puis on extrait la phase aqueuse avec de l'éther ( $3 \times 10$  ml). Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , les solvants éliminés sous pression réduite.

Les adduits isomères de Diels-Alder et d'ène réaction **a** et **b** sont séparés par chromatographie sur colonne (gel de silice, éluant: hexane/acétate d'éthyle 5/1). Les isomères **a** ont des spectres de RMN <sup>1</sup>H identiques à ceux décrits dans la littérature. Leur structure a été confirmée par RMN <sup>13</sup>C. Les isomères **b**, minoritaires, ont été identifiés par RMN <sup>1</sup>H et lorsque la quantité isolée l'a permis, par RMN <sup>13</sup>C.

### Caractérisation des Produits

*Composé 6a.* Ce produit a été identifié par comparaison à un échantillon authentique.<sup>20</sup>

RMN  $^1\text{H}$  (80 MHz):  $\delta = 1,16$  (t, 6H,  $J = 7,1$  Hz, 2  $\underline{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ ); 1,66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,46 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cycle); 4,30 (m, 6H, 2  $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$  et  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 5,35 (m, 1H,  $\text{CH=}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 13,9$  ( $\underline{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ ); 22,8 ( $\text{CH}_3\text{-C=}$ ); 33,4 ( $\text{CH}_2$  cycle); 61,9 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$ ); 63,8 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 79,7 ( $\text{O-C-C=O}$ ); 118,1 ( $\text{CH=}$ ); 129,5 ( $\text{CH}_3\text{-C=}$ ); 168,1 ( $\text{C=O}$ ).

*Composé 6b.* RMN  $^1\text{H}$  (80 MHz):  $\delta = 1,16$  (t,  $J = 7,0$  Hz, 6H, 2  $\underline{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ ); 2,89 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C=}$ ); 4,02–4,30 (m, 4H, 2  $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$ ); 5,08 (m, 5H, 2  $\text{CH}_2\text{=}$  et  $\text{CH=}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 13,8$  ( $\text{CH}_3$ ); 35,4 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-C=}}$ ); 62,3 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$ ); 76,5 ( $\text{C-OH}$ ); 114,1 et 119,5 ( $\text{CH}_2\text{=}$ ); 138,9 ( $\text{CH=}$ ); 140,0 ( $\text{=C-CH}_2$ ); 168,9 ( $\text{C=O}$ ).

*Composé 7a.* Ce produit a été identifié par comparaison à un échantillon authentique.<sup>20</sup>

RMN  $^1\text{H}$  (80 MHz):  $\delta = 1,27$  (t, 6H,  $J = 7,1$  Hz, 2  $\underline{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ ); 1,47 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=}$ ); 1,65 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=}$ ); 2,54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , cycle); 4,15 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 4,23 (q, 4H,  $J = 7,1$  Hz, 2  $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$ ).

*Composé 8a.* Ce produit a été identifié par comparaison à un échantillon authentique.<sup>20</sup>

RMN  $^1\text{H}$  (80 MHz):  $\delta = 1,27$  (t, 6H,  $J = 7$  Hz, 2  $\underline{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ ); 1,59 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_3\text{-CH=}}$ ); 1,72 (d,  $J = 7,0$ , 3H,  $\underline{\text{CH}_3\text{-CH-O}}$ ); 2,50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cycle); 4,32 (q, 4H,  $J = 7$  Hz, 2  $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$ , + m, 1H,  $\text{CH-O}$ ); 5,27 (m, 1H,  $\text{CH=}$ ).

*Composé 9a.* Ce produit a été identifié par comparaison à un échantillon authentique.<sup>26</sup>

RMN  $^1\text{H}$  (80 MHz):  $\delta = 1,27$  (t, 3H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ ); 1,70 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_3\text{-}}$ ); 2,20 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cycle); 4,22 (q, 2H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$  + m, 1H,  $\text{CH-O}$ , + m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 5,39 (m, 1H,  $\text{CH=}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 14,2$  ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 22,8 ( $\text{CH}_3$ ); 32,3 ( $\text{CH}_2$  cycle); 61,1 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$ ); 65,6 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 72,4 ( $\text{CH-O}$ ); 119,4 ( $\text{CH=}$ ); 130,5 ( $\text{CH}_3\text{-C=}$ ); 171,5 ( $\text{C=O}$ ).

*Composé 9b.* Ce produit a été identifié par comparaison à un échantillon authentique.<sup>26</sup>

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz):  $\delta = 1,27$  (t, 3H,  $J = 7,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 2,47 (dd, 1H,  $J = 11,8$  Hz,  $J = 6,4$  Hz,  $\text{HC-C=}$ ); 2,74 (dd, 1H,  $J = 11,8$  Hz,  $J = 2,8$  Hz,  $\text{HC-C=}$ ); 4,25 (q, 2H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$ ); 4,30 (m, 1H,  $\text{CH-OH}$ ); 5,06–5,29 (m, 5H, 2  $\text{CH}_2\text{=}$  et  $\text{CH=}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 13,7$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $36,7$  ( $\text{CH}_2\text{-C=}$ );  $61,6$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ );  $69,2$  ( $\text{CH-OH}$ ),  $114,0$  et  $119,0$  ( $\text{CH}_2=$ );  $138,2$  ( $\text{CH=}$ );  $141,2$  ( $=\underline{\text{C}}\text{-CH}_2$ );  $174,5$  ( $\text{C=O}$ ).

*Composé 10a.* Ce produit a été identifié par comparaison à un échantillon authentique.<sup>26</sup>

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz):  $\delta = 1,24$  (t, 3H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $1,50$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=}$ );  $1,63$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=}$ );  $2,19$  (m, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  cycle);  $4,05$  (m, 1H,  $\text{CH-O}$ );  $4,17$  (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ );  $4,18$  (q, 2H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 14,2$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $18,2$  et  $21,1$  (2  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C=}$ );  $33,0$  ( $\text{CH}_2$  cycle);  $61,0$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ );  $69,2$  ( $\text{CH}_2\text{-O}$ );  $72,9$  ( $\text{CH-C-O}$ );  $122,5$  et  $124,2$  ( $\text{CH}_3\text{-C=}$ );  $171,5$  ( $\text{C=O}$ ).

*Composé 10b.* Ce produit a été identifié par comparaison à un échantillon authentique.<sup>26</sup>

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz):  $\delta = 1,30$  (t, 3H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $1,89$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=}$ );  $2,56$  (dd, 1H,  $J = 6,3$  Hz,  $J = 14,1$  Hz,  $\text{HC-C=}$ );  $2,82$  (dd, 1H,  $J = 3,4$  Hz,  $J = 14,1$  Hz,  $\text{HC-C=}$ );  $4,20$  (q, 2H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ );  $4,17$  (m, 1H,  $\text{CH-OH}$ );  $5,09$  (m, 4H, 2  $\text{CH}_2=$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 13,7$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $30,2$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C=}$ );  $39,1$  ( $=\underline{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-C}$ );  $62,0$  ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ );  $69,9$  ( $\text{CH-OH}$ ),  $113,2$  et  $115,6$  ( $\text{CH}_2=$ );  $142,1$  et  $142,7$  ( $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$ );  $174,5$  ( $\text{C=O}$ ).

*Composé 11a.* Ces produits ont été identifiés par comparaison à des échantillons authentiques.<sup>34</sup>

*Isomère cis.* RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz):  $\delta = 1,21\text{-}1,24$  (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CO}$  et  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $1,71$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=}$ );  $2,08\text{-}2,28$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cycle);  $4,16\text{-}4,30$  (m, 4H, 2  $\text{CH-O}$  et  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ );  $5,32$  (m, 1H,  $\text{CH=}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 14,2$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $21,5$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-O}$ );  $22,8$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C=}$ );  $32,8$  ( $\text{CH}_2$  cycle);  $61,0$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ );  $71,6$  et  $73,4$  ( $\text{CH-O}$ );  $125,0$  ( $\text{CH=}$ );  $130,9$  ( $\text{CH}_3\text{-C=}$ );  $171,4$  ( $\text{C=O}$ ).

*Isomère trans.* RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz):  $\delta = 1,23$  (d, 3H,  $J = 4,2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-CO}$ );  $1,28$  (t, 3H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $1,72$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=}$ );  $2,26$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cycle);  $4,23$  (q, 2H,  $J = 7,1$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ );  $4,41$  (t, 1H,  $J = 6,0$  Hz,  $\text{CH-CO}_2\text{Et}$ );  $4,48\text{-}4,58$  (m, 1H,  $\text{CH}_3\text{-CH-O}$ );  $5,36$  (m, 1H,  $\text{CH=}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 14,2$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ );  $20,5$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-O}$ );  $22,9$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C=}$ );  $31,5$  ( $\text{CH}_2$  cycle);  $61,0$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ );  $68,6$  et  $68,7$  ( $\text{CH-O}$ );  $124,4$  ( $\text{CH=}$ );  $129,8$  ( $\text{CH}_3\text{-C=}$ );  $172,0$  ( $\text{C=O}$ ).

## REFERENCES

- [1] B. Garrigues, C. Laporte, R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac, *Liebigs Ann.*, 739 (1996).

- [2] B. Garrigues, R. Laurent, C. Laporte, A. Laporterie, J. Dubac, *Liebigs Ann.*, 743 (1996).
- [3] T. P. Caulier et J. Reisse, *J. Org. Chem.*, **61**, 2547 (1996).
- [4] L. Da Cunha et B. Garrigues, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **106**, 817 (1997).
- [5] T. Butz et J. Sauer, *Tetrahedron Asym.*, **8**, 703 (1997).
- [6] S. Otto, F. Bertoncin, et B. F. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7702 (1996).
- [7] G. K. Van der Wel, J. W. Wijnen, et B. F. Engberts, *J. Org. Chem.*, **61**, 9001 (1996).
- [8] Mc M. B. Ginnis, K. Vagle, J. F. Green, L. C. Tan, R. Palmer, J. Siler, R. M. Pagni, et G. W. Kabalka, *J. Org. Chem.*, **61**, 3496 (1996).
- [9] D. K. Singh, J. B. Springer, P. A. Goodson, et R. C. Corcoran, *J. Org. Chem.*, **61**, 1436 (1996).
- [10] P. Laszlo et J. Luchetti, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4367 (1984).
- [11] Y. V. Narayama Murthi et C. N. Pillai, *Synth. Commun.*, **21**, 783 (1991).
- [12] J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. Massam, J. A. Mayoral, et E. Pires, *J. Mol. Catal. A.*, **123**, 43 (1997).
- [13] J. M. Fraile, J. I. Garcia, D. Garcia, J. A. Mayoral, et E. Pires, *J. Org. Chem.*, **61**, 9476 (1996).
- [14] B. Garrigues, F. Gonzaga, H. Robert, et J. Dubac, *J. Org. Chem.*, **62**, 4880 (1997).
- [15] B. Garrigues et A. Oussaid, *J. Organometal. Chem.*, **585**, 253 (1999).
- [16] H. Laurent-Robert et B. Garrigues, *J. Dubac, Synlett.*, 1160 (2000).
- [17] H. Robert, B. Garrigues, et J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1161 (1998).
- [18] H. Laurent-Robert, C. Le Roux, et J. Dubac, *Synlett.* 1138 (1998).
- [19] O. Achmatowicz et A. Zamojski, *Roczniki Chem.*, **35**, 1251 (1961).
- [20] R. Boujouklian et R. A. Ruden, *J. Org. Chem.*, **42**, 4095 (1977).
- [21] J. Belanger, N. L. Landry, J. R. Pare, et K. Jankowski, *J. Org. Chem.*, **47**, 3649 (1982).
- [22] M. Quimper et K. Jankowski, *J. Chem. Soc. Commun.*, 676 (1987).
- [23] Y. Fleming, *Frontier Orbitals et Organic Chemical Reactions* (Wiley: New York, 1976) p. 140.
- [24] E. L. Eliel, M. Monoharan, K. M. Pieyrusiewicz, et K. D. Hargrave, *Org. Magn. Res.*, **21**, 94 (1983).
- [25] E. I. Klimova, E. G. Treshchova, et Y. Arbuzov, *Zh. Org. Khim.*, **6**, 413 (1970).
- [26] M. Johannsen et K. A. Jorgensen, *J. Org. Chem.*, **60**, 5757 (1995).
- [26] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- [27] M. Johannsen et K. A. Jorgensen, *Tetrahedron*, **52**, 7321 (1996).
- [27] R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1827 (1967).
- [28] A. Graven, M. Johannsen, et K. A. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2373 (1996).
- [28] R. G. Parr et R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512 (1983).
- [29] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **64**, 561 (1987).
- [30] J. Desmurs, M. Labrouillere, J. Dubac, A. Laporterie, H. Gaspard, et F. Metz, *Ind. Chem. Libr.*, **8**, 15 (1996).
- [31] T. Murafuji, T. Mutoh, K. Satoh, et K. Tsunenari, *Organometallics*, **14**, 3848 (1995).
- [32] K. C. H. Lange et T. M. Klapötke, *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Ed: S. Patai, Wiley: New York, 1994) p. 315.
- [33] M. Labrouillère, C. Le Roux, H. Gaspard, A. Laporterie, et J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 285 (1999).
- [34] E. Grand, Thèse, Université, Paris XI, Orsay, no 3287 (1994).