

REACTIVITE DU DERIVE LITHIE ISSU DU DIOXOLANNE DU LEVULATE DE TRIMETHYLSIYLE VIS-A-VIS DES DERIVES CARBONYLES: UNE METHODE DIRECTE D'OLEFINATION DES ALDEHYDES AROMATIQUES ET DES CETONES

JEAN-LOUIS MOREAU et RENÉ COUFFIGNAL

Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F, 4, Place Jussieu, 75230 - Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 17 juillet 1985)

Summary

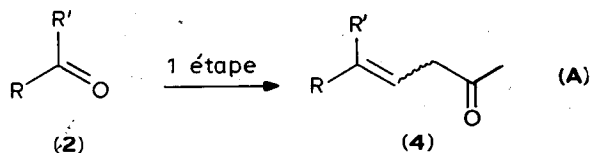
At -60°C and in ether, the organolithium reagent produced by trimethylsilyl 4,4-ethylenedioxypentanoate reacts with aldehydes and ketones, and gives the expected β -hydroxyacids. The β -ethylenic ketones are isolated when the condensation is carried out with aromatic aldehydes and ketones. This proves to be an efficient route for carbonyl olefination.

Résumé

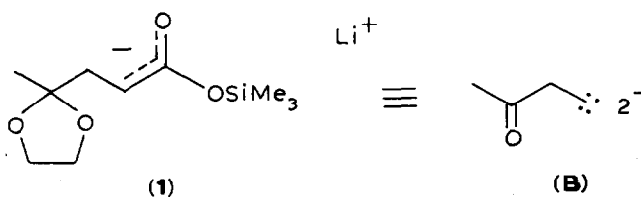
A -60°C , dans l'éther, le dérivé lithié issu du dioxolanne du γ -cétopentanoate de triméthylsilyle réagit avec les aldéhydes et les cétones et conduit aux β -hydroxyacides attendus. Les cétones β -éthyléniques peuvent être isolées lorsque la condensation est effectuée avec les aldéhydes aromatiques et les cétones. Cette réaction constitue une méthode efficace d'oléfination du groupe carbonyle.

Dans un récent mémoire [1], nous avons montré que le dérivé lithié **1**, issu du dioxolanne du lévulate de triméthylsilyle, se comportait, vis-à-vis des réactifs acylants, comme un anion β -acyle masqué, d'où la synthèse aisée de monodioxolannes de dicétones-1,4 et des dicétones correspondantes.

Nous montrons maintenant que cet énolate lithien **1**, opposé aux aldéhydes aromatiques et aux cétones **2**, permet la synthèse avec des rendements convenables, des cétones β -éthyléniques du type **4** en une seule étape (transformation A).



Dans cette réaction, le dérivé lithié **1** se comporte donc comme un dianion β -acyle équivalent au synthon **B** [2].



Les réactifs qui permettent d'introduire les synthons équivalents aux dianions de ce type ne sont pas nombreux [2-7]; ce sont essentiellement des intermédiaires de Wittig, utilisés dans la synthèse de dérivés carbonylés β -éthyléniques, synthèse conduite généralement en plusieurs étapes [2].

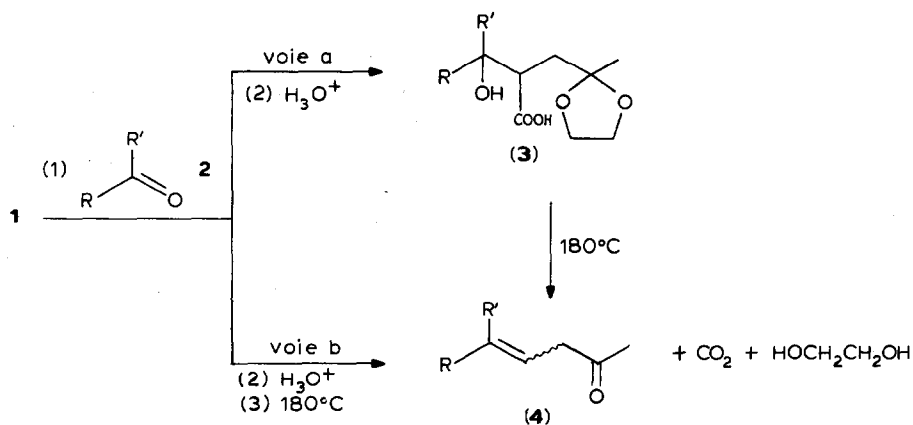
La transformation (A) réalisée à l'aide du dérivé lithié **1** constitue donc une extension de la méthode récente [8-11] d'oléfination des dérivés carbonylés qui, depuis la découverte de la réaction de Wittig [12], a fait l'objet de nombreux travaux [13,14].

Résultats expérimentaux

Après la condensation du dérivé carbonylé **2**, réalisée à -60°C dans l'éther, avec l'énolate lithien **1** issu du dioxolanne du lévulate de triméthylsilyle, le mélange réactionnel peut être traité de deux façons différentes (voir Schéma 1).

Voie a: Il est hydrolysé en milieu acide, puis extrait à l'éther. Après évaporation du solvant, le β -hydroxyacide normalement attendu **3** [15-18] précipite généralement et peut être isolé avec de bons rendements (voir Tableau 1).

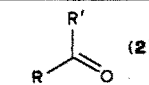
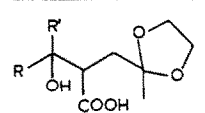
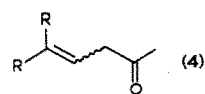
Voie b: Toujours hydrolysé en milieu acide et extrait à l'éther, le mélange réactionnel est, après évaporation du solvant, rapidement chauffé sous vide vers 180°C . Dans ces conditions, nous obtenons après dégagement de CO_2 , les cétones β -éthyléniques **4**, souillées du glycol provenant de l'hydrolyse du dioxolanne; cette



SCHEMA 1

TABLEAU 1

SYNTHÈSE DES β -HYDROXYACIDES 3 ET DES CÉTONES β -ÉTHYLÉNIQUES 4

	 (2)		 (3)	 (4)
	R	R'	Rdt, (%) ^a	Rdt, (%) ^a
a	Et	H	63	0
b	Pr	H	86	0
c	i.Pr	H	92	0
d	Ph	H	86	75 ^b
e	pCH ₃ OPh	H	87	81
f	Me	Me	56	41
g	Et	Et	90	71
h	(CH ₂) ₅		75	63
i	Ph	Me	86	80
j	Ph	Et	96	67
k	Ph	Ph	96	82
l	(CH ₃) ₂ C=CH	Me	91	

^a Rendements calculés par rapport au dioxolanne du lévulate de triméthylsilyle mis en oeuvre. ^b La thermolyse du β -hydroxyacide 3d fournit un mélange de trois produits: voir texte. ^c La thermolyse du β -hydroxyacide 3l donne un mélange complexe.

hydrolyse, réalisée in situ, est rendue possible par la libération de l'eau qui accompagne la décarboxylation déshydratante des β -hydroxyacides [19].

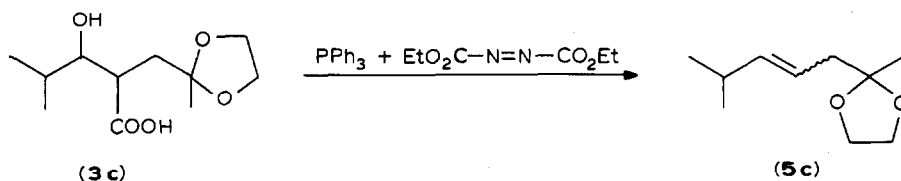
Cette seconde voie, conduisant directement aux cétones β -éthyléniques 4, est possible uniquement dans le cas où la condensation est effectuée avec les aldéhydes aromatiques et les cétones (Tableau 1). Avec les aldéhydes aliphatiques 2a–2c, la réaction fournit un mélange complexe dans lequel nous décelons seulement des traces de cétone β -éthylénique 4. Avec le benzaldéhyde 2d, nous obtenons un mélange dans lequel la cétone 4d prédomine.

Signalons également que la thermolyse des β -hydroxyacides 3d–3k, isolés selon la voie a, conduit aux mêmes cétones 4d–4k, isolées selon la voie b.

L'obtention des composés 4d–4k n'est pas surprenante. En effet, la littérature mentionne la formation d'alcènes lors du chauffage de certains β -hydroxyacides; pour créer la double liaison carbone-carbone, il faut généralement que la fonction alcool soit tertiaire sans ramification en α de la fonction acide, ou bien qu'il y ait une insaturation ou un groupe aromatique en α de l'hydroxyle [16,19,20].

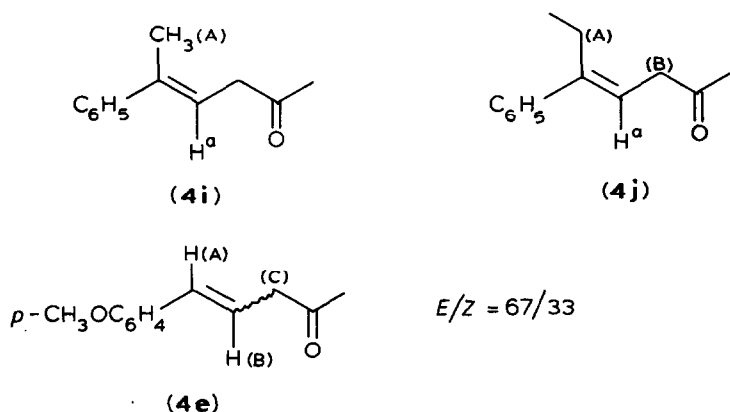
L'énolate lithien 1 peut donc être utile en synthèse: il permet l'oléfination des aldéhydes aromatiques et des cétones; notre procédé conduit directement des dérivés carbonylés 2 aux cétones β -éthyléniques 4 (transformation A), avec des rendements convenables.

Nous étudions actuellement le moyen de généraliser cette réaction aux β -hydroxyacides provenant de la condensation des aldéhydes aliphatiques 2a–2c avec le dérivé lithié 1. Nous pouvons indiquer, à ce sujet, que l'hydroxyacide 3c, traité par le mélange triphénylphosphine-azodicarboxylate d'éthyle selon le procédé de Mulzer et al. [11,21], nous a donné le dioxolanne 5c avec un rendement de 30%.



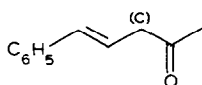
Détermination de la structure des cétones β -éthyléniques

Les structures des cétones β -éthyléniques **4d**, **4e**, **4i**, **4j**, qui présentent l'isomérisie géométrique, ont été déterminées par RMN. Pour les cétones **4i** et **4j**, un seul stéréoisomère a été décelé. Les spectres de RMN du proton de ces composés, enregistrés à 250 MHz, montrent une seule série de signaux. L'absence d'effet Overhauser mesuré sur le proton H^a par irradiation du CH_3 (A) d'une part pour **4i**, et par irradiation du CH_2 (A) d'autre part pour **4j**, permet d'attribuer la structure *E* à ces cétones (dans le cas d'une structure *Z*, l'accroissement Overhauser mesuré sur H^a par irradiation des mêmes protons serait d'environ 30%); remarquons également que l'accroissement Overhauser, mesuré sur H^a , par irradiation du CH_2 (B) pour **4j** est de 9% [22]. De même, le spectre de RMN du ^{13}C de **4i** présente également une seule série de signaux, ce qui est en faveur du stéréoisomère unique.

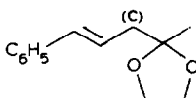


Pour la cétone **4e**, le spectre de RMN du proton présente deux séries de signaux attribuables à chaque stéréoisomère et permet un dosage aisé. Le système éthylénique est analysé selon le modèle AB [23]: la partie B est détriplée par le méthylène (C) voisin, alors que la partie A présente un couplage plus lointain. L'irradiation du CH_2 (C), dont le déplacement chimique est distinct pour chaque isomère, permet d'attribuer sans ambiguïté les différents signaux aux isomères *E* et *Z*; le dosage donne: $E/Z = 67/33$.

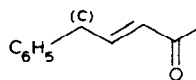
Enfin, le cas de la cétone **4d** est plus ambigu; c'est le seul exemple où le dioxolanne n'est pas entièrement hydrolysé lors de la thermolyse du β -hydroxyacide **3d**, thermolyse qui engendre le mélange **4d** + **6d** + **7d**:



(4d: 65% dans
1^e mélange)



(6d: 24%)



(7d: 11%)

Ces trois composés ont été parfaitement identifiés et dosés par RMN; l'attribution des déplacements chimiques a été facilement réalisée par irradiation du CH_2 (C), distinct pour chaque produit.

Partie expérimentale

Enregistrement des spectres

Spectres IR: appareil Perkin-Elmer 257. Les absorptions caractéristiques sont données en cm^{-1} .

Spectres de RMN du proton: appareil Perkin-Elmer R12 (60 MHz) ou, pour les produits 3e, 4d, 4e, 4i et 4j, appareil Brüker WM 250 (250 MHz).

Spectres de RMN du ^{13}C de l'hydroxyacide 3i et de la cétone éthylénique 4i: appareil Brüker SY 80 (20.13 MHz).

Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm (référence: TMS) et, les constantes de couplage J en Hz.

L'analyse élémentaire des composés 3a-3l et 4d-4k décrits a donné, pour les éléments carbone et hydrogène, des résultats dans les limites de $\pm 0.3\%$ par rapport aux valeurs calculées.

Préparation des β -hydroxyacides (3) et des cétones β -éthyléniques (4)

Méthode générale. L'énolate lithié 1 est préparé, à -60°C dans l'éther, selon le mode opératoire rapporté dans le mémoire précédent à partir de 0.04 mol du dioxolanne du lévulate de triméthylsilyle et de 0.04 mol de diisopropylamidure de lithium [1]. Après une heure d'agitation le dérivé carbonyle (0.05 mol), dilué dans 10 ml d'éther anhydre, est ajouté goutte à goutte en maintenant la température à -60°C . Le milieu réactionnel est agité 3 h à cette température puis progressivement réchauffé à 20°C en une heure environ. L'hydrolyse est effectuée par de l'eau glacée acidifiée par 12 ml d'acide chlorhydrique pur. Le mélange réactionnel est ensuite extrait à l'éther, la phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium et l'éther est évaporé.

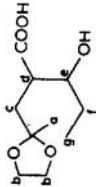
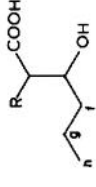
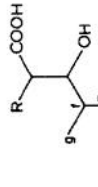
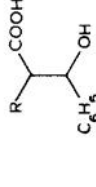
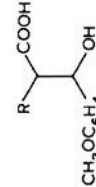
Voie a: Pour isoler le β -hydroxyacide 3, le produit brut résultant est chauffé, sous 10^{-1} mm de mercure, à une température inférieure à 80°C ; les produits volatils ainsi que le dérivé carbonyle en excès sont ainsi éliminés. Généralement, le β -hydroxyacide précipite, il est filtré et lavé avec très peu d'éther de pétrole. Les β -hydroxyacides 3d et 3e, qui refusent de cristalliser, se présentent sous la forme d'une huile visqueuse dont les spectres de RMN sont corrects.

Voie b: Si le produit désiré est la cétone β -éthylénique 4, le produit d'extraction, après évaporation de l'éther, est rapidement porté à 180°C sous vide. Un mélange d'éthylèneglycol et de cétone 4 se vaporise et est condensé dans un ballon récepteur. L'éthylène glycol est séparé par décantation et la cétone β -éthylénique attendue 4 est rectifiée.

Les caractéristiques physiques des β -hydroxyacides 3 et des cétones β -éthyléniques

(Suite sur la page 10)

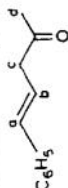
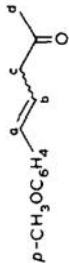
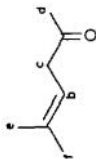
TABLEAU 2
CARACTÉRISTIQUES DES β -HYDROXYACIDES 3

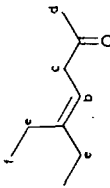
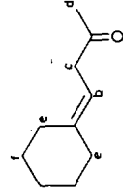
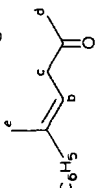
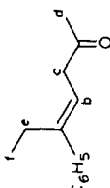
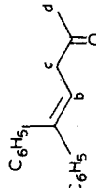
β -Hydroxyacide ^a	F (°C)	IR (cm ⁻¹) Suspension dans le nujol	¹ H RMN solvant: δ (ppm)
(3a) 	70	3400, 1710	CD ₃ COCD ₃ : 0.97 (t, 3H, H ^s); 1.28 (s, 3H, H ^a); 1.50 (m, 2H, H ^f); 1.80–2.70 (m, 3H, H ^e + H ^d); 3.65 (m, 1H, H ^e); 3.94 (s, 4H, H ^b); 7.05 (s, 2H, 2OH)
(3b) 	78	3380, 1705	CD ₃ COCD ₃ : 0.93 (t, 3H, H ^b); 1.29 (s, 3H, H ^a); 1.25–1.80 (m, 4H, H ^f + H ^e); 1.95–2.70 (m, 3H, H ^e + H ^d); 3.65 (m, 1H, H ^e); 3.94 (s, 4H, H ^b); 6.95 (s, 2H, 2OH)
(3c) 	112	3390, 1705	CD ₃ COCD ₃ : 0.94 (d, 6H, H ^s); 1.27 (s, 3H, H ^a); 1.70 (m, 1H, H ^f); massif centré à 2.12 (2H, H ^e); massif centré à 2.65 (1H, H ^e); 3.40 (m, 1H, H ^e); 3.92 (s, 4H, H ^b); 7.0 (s, 2H, 2OH)
(3d) 	^b	3400, 3070, 3035 1720, 1605, 1585	CDCl ₃ : 1.59 (s) et 1.65 (s): 3H, H ^a ; 1.95–3.1 (m, 3H, H ^e + H ^d); 3.68 (s très large, 4H, H ^b); 5.31 (d, J 5.8 Hz) et 5.56 (d, J 8.2 Hz); 1H, H ^e ; signal très large à 7.35 (5H, C ₆ H ₅); 7.95 (s, 2H, 2OH)
(3e) 	77	3430, 3070, 1710 1618, 1605	CD ₃ COCD ₃ : 1.15 (s) et 1.22 (s): 3H, H ^a ; 1.98–2.19 (m, 2H, H ^e); 2.74–2.93 (m, 1H, H ^d); 3.76 (s) et 3.78 (s): 3H, CH ₃ O; 3.7–4.0 (m, 4H, H ^b); 6.84 (m) et 7.27 (m): 4H: C ₆ H ₄

(3f)		94	3360, 1695	DMSO- <i>d</i> ₆ : 1.14 (s, 3H) et 1.17 (s, 3H); H ^f : 1.27 (s, 3H, H ^a); 1.85–2.90 (m, 3H, H ^e + H ^d); 3.89 (s, 4H, H ^b); 7.4 (s, 2H, 2OH)
(3g)		72	3460, 3150, 1690	CCl ₄ : 0.7–1.1 (m, 6H, H ^a); 1.28 (s, 3H, H ^a); 1.3–2.8 (m, 7H, H ^e + H ^d + H ^f); 3.91 (s, 4H, H ^b); 7.0 (s, 2H, 2OH)
(3h)		130	3380, 1695	CD ₃ COCD ₃ : 1.25 (s, 3H, H ^a); 1.35–1.80 (m, 10H, (CH ₂) ₅); 1.90–2.23 (m, 2H, H ^e); 2.25–2.70 (m, 1H, H ^d); 3.93 (s, 4H, H ^b)
(3i)		136	3525, 3100, 3060 1723, 1610	CD ₃ COCD ₃ : 1.13 (s, 3H, H ^a); 1.57 (s, 3H, H ^f); 1.97–2.60 (m, 2H, H ^e); 2.90–3.15 (m, 1H, H ^d); 7.1–8.2 (m, 7H, C ₆ H ₅ + 2OH)
(3j)		128	3510, 3080, 1717	CDCOCD ₃ : 0.62 (t, J 7.3 Hz, 3H, H ^a); 1.11 (s, 3H, H ^a); 1.3–2.45 (m, 4H, H ^e + H ^f); 3.09 (dd, 1H, H ^d); 4.85 (s, 4H, H ^b); 7.25–7.75 (m, 5H, C ₆ H ₅)
(3k)		152	3480, 3060, 1710 1675, 1598	CD ₃ COCD ₃ : 1.25 (s, 3H, H ^a); 1.55–2.6 (m, 2H, H ^e); 3.8–4.15 (m, 5H, H ^b + H ^d); 7.15–7.9 (m, 12H, 2C ₆ H ₅ + 2OH)
(3l)		^b	3430, 1690	CDCI ₃ : 1.33 (s, 3H) et 1.38 (s, 3H); H ^a + H ^f : 1.75 (s large, 3H) et 1.88 (s large, 3H); H ^b + H ⁱ : 2.0–2.9 (m, 3H, H ^e + H ^d); 3.97 (s, 4H, H ^b); 5.28 (m, 1H, H ^a); 7.6 (s, 2H, 2OH).

R = pour les β-hydroxyacides 3b–3l, on adopte la même numérotation des protons a → e que pour l'hydroxyacide 3a. ^b Hydroxyacide visqueux, ne cristallisant pas. ^c Le dédoublement de certains signaux est dû à la présence des deux diastéréoisomères (mélange 60/40 pour 3d et 3e). ^d Spectre enregistré à 250 MHz.

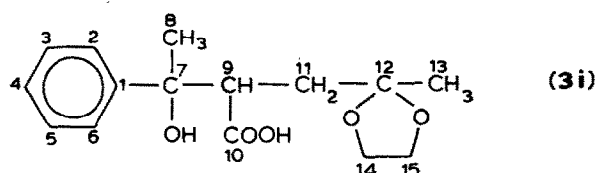
TABLEAU 3
CARACTÉRISTIQUES DES CÉTONES β -ÉTHYLÉNiques 4

Cétones β -éthyléniques	Eb (°C/mmHg)	IR (cm ⁻¹)	¹ H RMN Solvant: δ (ppm)
(4d) 	87-90/0.1	3070,3050 1714,1600	CDCl ₃ : ^a : 2.21 (s, 3H, H ^d); 3.33 (d, 2H, J 6.9 Hz, H ^c); J(H ^a H ^b) 16.0 Hz et $\Delta(\nu(H^a) - \nu(H^b)) = 40.1$ Hz $\rightarrow \delta(H^a)$ 6.48 et $\delta(H^b)$ 6.25; 7.17-7.50 (m, 5H, C ₆ H ₅)
(4e) 	115-117/0.1	3070,3050,1715,1675 1612,1581	CDCl ₃ : ^a : isomère E: 2.20 (s, 3H, H ^d); 3.30 (dd, J 7.1 Hz et 1.0 Hz, 2H, H ^c); 3.80 (s, 3H, CH ₃ O) J(H ^a H ^b) 15.9 Hz et $\Delta(\nu(H^a) - \nu(H^b)) = 65.0$ Hz $\rightarrow \delta(H^a)$ 6.42 et $\delta(H^b)$ 6.16. CDCl ₃ : ^a : isomère Z: 2.18 (s, 3H, H ^d); 3.43 (dd, J 7.3 Hz et 1.7 Hz, 2H, H ^c); 3.81 (s, 3H, CH ₃ O) J(H ^a H ^b) 11.5 Hz et $\Delta(\nu(H^a) - \nu(H^b)) = 193.2$ Hz $\rightarrow \delta(H^a)$ 6.59 et $\delta(H^b)$ 5.82. 4H aromatiques: 2 multiplets centrés à 6.86 et 7.27 CCl ₄ : 1.64 (s large, 3H) et 1.78 (s large, 3H): H ^c + H ^f ; 2.10 (s, 3H, H ^d); 3.02 (d, J 7.5 Hz, 2H, H ^e); 5.32 (t, J 7.5 Hz, 1H, H ^b)
(4f) 	49/11	1710,1670	

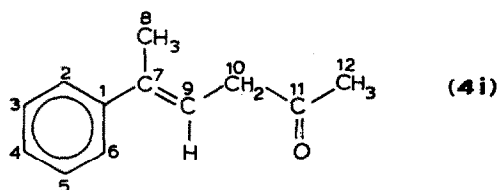
(4g)		69/11	1715,1675	CCl ₄ : 0.96 (t,3H) et 1.02 (t,3H); H ^f : 2.05 (q,4H,H ^e); 2.08 (s,3H,H ^d); 3.05 (d, J 7.4 Hz, 2H,H ^c); 5.30 (t, J 7.4 Hz, 1H,H ^b)
(4h)		68-70/0.1	1712	CCl ₄ : 1.4-1.8 (m,6H,H ^f); 1.9-2.3 (m,4H,H ^e); 2.09 (s, 3H,H ^d); 3.03 (d, J 8.1 Hz, 2H,H ^c); 5.24 (t, J 8.1 Hz, 1H,H ^b)
(4i)		81-82/0.08	3075,3045,3020 1722,1604,1580	CDCl ₃ : 2.05 (m,3H,H ^e); 2.20 (s,3H,H ^d); 3.33 (d, J 7.3 Hz, 2H,H ^c); 5.96 (t de q, J 7.3 et 1.3 Hz, 1H,H ^b); 7.28 (m, 5H, C ₆ H ₅)
(4j)		86-87/0.05	3070,3045,3020 1718,1602,1580	CDCl ₃ : 0.97 (t, J 7.5 Hz, 3H,H ^f); 2.22 (s,3H,H ^d); 2.52 (q, J 7.5 Hz, 2H,H ^c); 3.36 (d, J 7.5 Hz, 2H,H ^b); 5.60 (t, J 7.5 Hz, 1H,H ^b); 7.25-7.45 (m, 5H, C ₆ H ₅)
(4k)		138-140/0.1	3095,3080,1717 1663,1603,1583	CCl ₄ : 2.01 (s,3H,H ^d); 3.15 (d, J 7.5 Hz, 2H,H ^c); 6.28 (t, J 7.5 Hz, 1H,H ^b); 7.1-8.0 (m, 10H, 2C ₆ H ₅)

^a Spectre enregistré à 250 MHz.

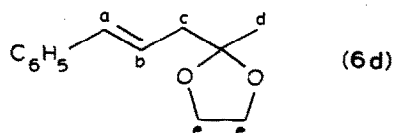
4 sont rassemblées dans les Tableaux 2 et 3; nous donnons également pour les composés **3i** et **4i** les déplacements chimiques des ^{13}C (solvant CDCl_3): l'attribution des différents carbones est effectuée après enregistrement des spectres avec découplage total des protons et découplage hors résonance des protons.



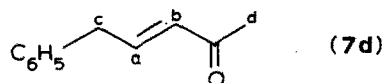
23.9 et 30.0: C(8) et C(13); 36.8: C(11); 50.6: C(9); 64.3 et 64.6: C(14) et C(15); 74.6: C(7); 108.9: C(12); 124.8, 126.9 et 128.3: C(2-6); 144.9: C(1); 181.3: C(10).



16.8: C(8); 29.6: C(12); 43.9: C(10); 119.2: C(9); 125.8, 127.1 et 128.3: C(2-6); 138.3: C(7); 143.1: C(1); 206.3: C(11).



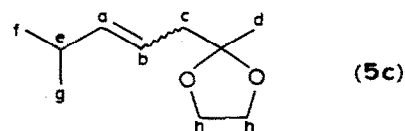
^1H RMN (solvant CDCl_3): 1.37 (s, 3H, H^d); 2.55 (d, J 6.9 Hz, 2H, H^c); $J(\text{H}^a\text{H}^b)$ 15.9 Hz et $\Delta(\nu(\text{H}^a) - \nu(\text{H}^b)) = 53.2 \Rightarrow \delta(\text{H}^a) = 6.46$ et $\delta(\text{H}^b) = 6.32$; 7.17-7.50 (m, 5H, C_6H_5).



^1H RMN (solvant CDCl_3): 2.24 (s, 3H, H^d); 3.54 (dd, J 7.0 et 1.6 Hz, 2H, H^c); $J(\text{H}^a\text{H}^b)$ 15.9 Hz et $\Delta(\nu(\text{H}^a) - \nu(\text{H}^b)) = 207.5 \text{ Hz} \Rightarrow \delta(\text{H}^a) = 6.90$ et $\delta(\text{H}^b) = 6.07$; 7.17-7.50 (m, 5H, C_6H_5).

Préparation du dioxolanne **5c** de la cétone β -éthylénique **4c**

Nous avons traité selon la technique de Mulzer et al. [11,21] 2.32 g (0.01 mol) de l'hydroxyacide **3c** dans 10 ml de THF anhydre et 2.68 g (0.01 mol) de triphénylphosphine dans 7 ml de THF anhydre par 1.74 g (0.01 mol) de azodicarboxylate d'éthyle dans 7 ml de THF anhydre. Après 2 h d'agitation à 0°C puis 2 h à 10°C , le traitement du milieu réactionnel selon réf. 11 nous a fourni le dioxolanne **5c** de la cétone β -éthylénique **4c** avec un rendement de 30%. Eb $32^\circ\text{C}/0.08 \text{ mmHg}$.



RMN (solvant CCl_4): 0.94 (d, 3H) et 0.98 (d, 3H): $\text{H}^f + \text{H}^g$; 1.21 (s) et 1.25 (s): 3H, H^d (mélange de stéréoisomères); 2.1–2.6 (m, 3H, $\text{H}^c + \text{H}^e$); 3.89 (s, 4H, H^h); 5.2–5.55 (m, 2H, $\text{H}^a + \text{H}^b$).

Les spectres de RMN du proton à 250 MHz ont été enregistrés par Mademoiselle Nicole Goasdoué; nous la remercions pour le travail réalisé ainsi que pour sa collaboration dans l'interprétation de ces spectres.

Bibliographie

- 1 J.-L. Moreau et R. Couffignal, *J. Organomet. Chem.*, sous presse.
- 2 D. Hoppe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 932.
- 3 A. Bell, A.H. Davidson, C. Earnshaw, H.K. Norrish, R.S. Torr et S. Warren, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1978) 988.
- 4 E.J. Corey et K. Shimoji, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1662.
- 5 H.S. Corey, Jr., J.R.D. McCormick et W.E. Swensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1884.
- 6 E.J. Corey et P. Ulrich, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3685.
- 7 H.-J. Cristau, J.-P. Vors et H. Christol, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 2377.
- 8 A. Rüttimann, A. Wick et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1450.
- 9 S. Hara, H. Taguchi, H. Yamamoto et H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1545.
- 10 J. Mulzer, U. Kühn et G. Brüntrup, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2953.
- 11 J. Mulzer et G. Brüntrup, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 255.
- 12 G. Wittig et G. Geissler, *Ann. Chem.*, 580 (1953) 44.
- 13 E.J. Corey, H. Yamamoto, D.K. Herron et K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6635; E.J. Corey et H. Yamamoto, *ibid.*, 92 (1970) 226; J. Reucroft et P.G. Sammes, *Quart. Rev. (London)*, 25 (1971) 135; D.H.R. Barton et B.J. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1972) 305; R.L. Sowerby et R.M. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4758; I. Kuwajima, S.J. Sato et Y. Kurata, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 737.
- 14 T.-H. Chan et J.-S. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 969; A. Pelter, B. Singaram et J.W. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 635; D.J. Peterson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 780; T. Cohen, J.P. Sherbine, J.R. Matz, R.R. Hutchins, B.M. McHenry et P.R. Willey, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3245; G.L. Larson, C. Fernandez de Kaifer, R. Seda, L.E. Torres et J.R. Ramirez, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 3385.
- 15 B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 1848; S. Watanabe, K. Suga, T. Fujita et K. Fujiyoshi, *Israel J. Chem.*, 8 (1970) 731.
- 16 G.W. Moersch et A.R. Burkett, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1149.
- 17 A. Horeau, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3227.
- 18 M. Bellassoued, R. Couffignal et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 9.
- 19 M. Vilkas et N.A. Abraham, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1196.
- 20 O. Wallach, *Ann. Chem.*, 365 (1909) 255; F.G. Fischer et K. Löwenberg, *Ber.*, 66 (1933) 669; A. Horeau et A. Ormancey, *C.R. Acad. Sci.*, 236 (1953) 826.
- 21 J. Mulzer et O. Lammer, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 897 et *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 628.
- 22 J.M. Noggle et R.E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, 1971; S. Altenburger-Combrisson, Thèse A.O. 12 218 (1976), Université P. et M. Curie, Paris; C. Goasdoué, N. Goasdoué et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 273.
- 23 G. Mavel, *Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire*, Dunod, Paris, 1966, p. 133; M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de résonance magnétique nucléaire*, Azoulay, Paris, 1971, p. 104.