

REDUCTION ASYMETRIQUE CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION

III*. DIPHOSPHINES CHIRALES DERIVEES DE L'ISOPROPYLIDENE DIHYDROXY-2,3 BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)-1,4 BUTANE (DIOP)

TUAN PHAT DANG, JEAN-CLAUDE POULIN et HENRI B. KAGAN

*Laboratoire de Synthèse Asymétrique***, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405-Orsay (France)

(Reçu le 3 décembre 1974)

Summary

Various chiral diphosphines related to diop, isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane, have been prepared. Substitution of a methyl group at the *meta* position of each aromatic ring increases optical yields, which can reach 90% (asymmetric synthesis of a 3-(3,4-dihydroxyphenyl)alanine derivative). Excellent results from asymmetric catalysis have also been obtained using structural analogues of diop in which the acetonide ring is placed by a carbon ring.

Résumé

Diverses diphosphines chirales dérivées de la diop, isopropylidène dihydroxy-2,3 bis(diphénylphosphino)-1,4 butane, ont été préparées. La substitution de chaque noyau aromatique par un méthyle en position *méta* accroît les rendements optiques qui peuvent atteindre 90% (synthèse asymétrique d'un dérivé de la (dihydroxy-3,4 phényl)-3 alanine). D'excellents résultats en catalyse asymétrique sont également obtenus avec des analogues structuraux de la diop où le cycle acétonide est remplacé par un cycle carboné.

Dans un article précédent [1] nous avons décrit la préparation de la diop, isopropylidène dihydroxy-2,3 bis(diphénylphosphino)-1,4 butane, (I) et l'utilisation du catalyseur RhCl-diop en synthèse asymétrique. Des rendements

* Pour la partie I voir réf. 1, et pour la partie II voir réf. 2b.

** Equipe de recherche associée au CNRS no. 070395-02.

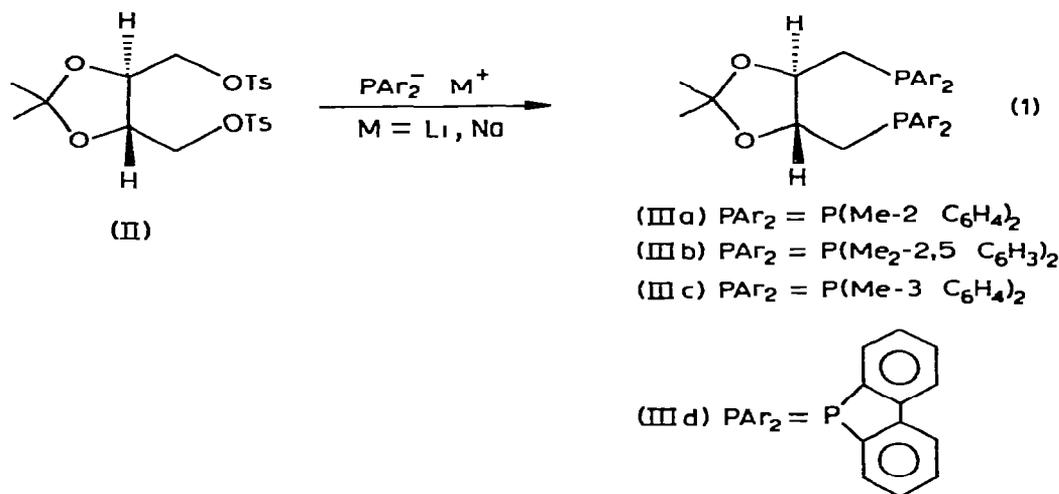
optiques de 80% sont atteints dans l'hydrogénation de précurseurs d'acides aminés à l'aide du complexe généré in situ de même qu'en utilisant un complexe cationique isolé $\text{Rh-diop-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4, \text{CH}_3\text{OH}$ (voir partie expérimentale).

Depuis cette diphosphine a été largement utilisée dans d'autres types de catalyse asymétrique, par exemple dans l'hydrosilylation des cétones [2] et des imines [3], l'hydroformylation [4] et l'hydrocarboxylation [5] des oléfines, le couplage de magnésiens avec les halogénures insaturés [6a, b]. L'alkylation asymétrique d'oléfinés engagés dans des complexes π -allyliques du palladium a été réalisée grâce à la présence de diop [6c]. En vue de disposer de diphosphines encore plus efficaces et pouvant s'adapter à chaque cas particulier, nous avons procédé à la préparation de diphosphines chirales ayant la structure de base de la diop (I) mais comportant des modifications sur l'un des points suivants: (1) nature des substituants liés aux atomes de phosphore, (2) variation sur les substituants du cétal et (3) nature et taille du cycle.

Résultats et discussion

Modification des substituants liés au phosphore

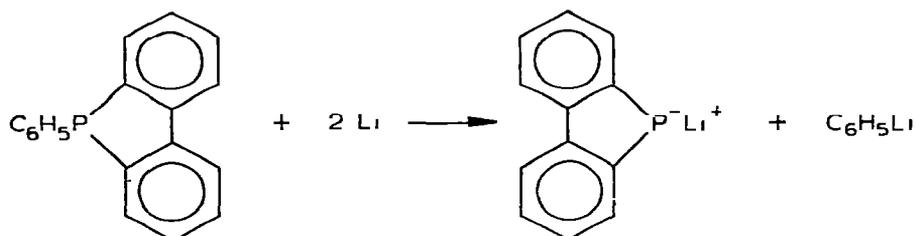
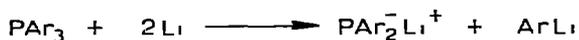
La préparation des différentes diphosphines est effectuée au départ du ditosyl-1,4 *O*-isopropylidène-2,3 threitol (II) par action de $\text{PAR}_2^- \text{M}^+$ selon la réaction générale II \rightarrow III.



$\text{PAR}_2^- \text{M}^+$ peut être préparé par différentes méthodes. Dans le cas de IIIa et IIIb où les groupements aryls sont suffisamment encombrés, $\text{PAR}_2^- \text{M}^+$ est préparé suivant les réactions:



Dans le cas de IIIc et III d, $\text{Ar}_2\text{P}^- \text{M}^+$ est obtenu par clivage des triaryl phosphines correspondantes par le lithium:



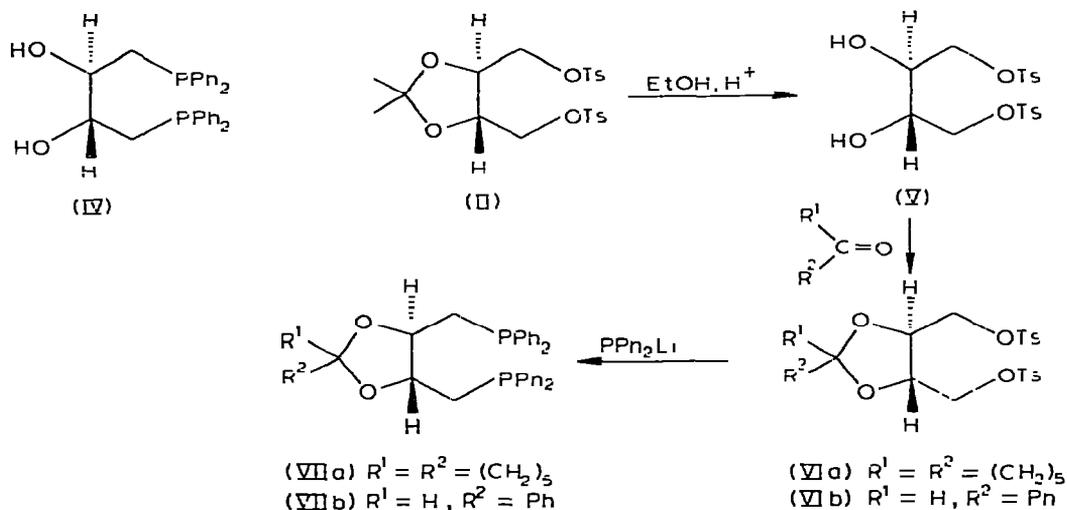
ArLi formé est éliminé par réaction sélective sur le chlorure de t-butyle [7].

Modification du cétal

Le bis(diphénylphosphino)-1,4 threitol (IV) serait l'intermédiaire de choix pour remplacer le système acétonide présent dans la diop par d'autres cétales, mais, malheureusement, il n'a pu être isolé par l'hydrolyse de la diop.

Tous les dérivés du type VII sont obtenus à partir du ditosyl threitol (V), préparé par hydrolyse de II. La céatalisation du diol V par un aldéhyde ou une cétone conduit aux ditosylates VI qui sont substitués pour obtenir les diphosphines VII (Schéma 1).

SCHEMA 1

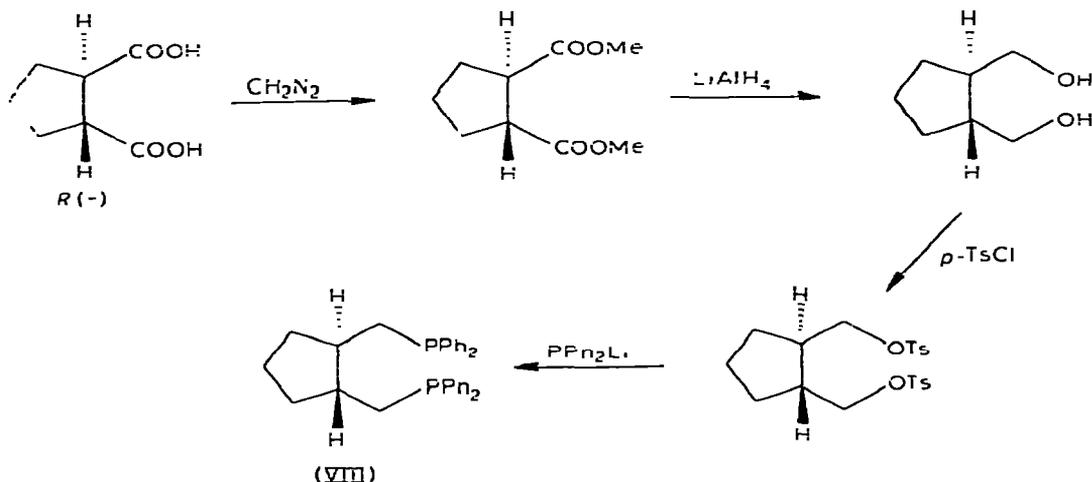


Il est à noter que pour $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ la diphosphine ne possède plus d'axe C_2 ; mais la modification étant apportée à une grande distance du centre métallique, on peut néanmoins supposer que la symétrie locale au niveau des phosphores n'en est pas affectée. La voie d'accès à VII que nous avons adoptée permet de créer le motif optiquement actif de la diop dans des systèmes très variés, par exemple VIIb où $\text{R}^2 = \text{polystyrène}$ a été préparé et utilisé comme catalyseur insoluble [2a, 2b].

Analogues hydrocarbonés VIII et IX de la diop

La diphosphine VIII est obtenue à partir de l'acide cyclopentane dicarboxylique-1,2 *trans*, préparé selon Bailey et Sorenson [8]. Celui-ci est dédoublé puis transformé en ditosylate suivant la méthode de Jacques et coll. [9] (Schéma 2).

SCHEMA 2



La configuration absolue *R*(-) de l'acide cyclopentane dicarboxylique 1,2 *trans* est connue [10].

La diphosphine IX a été synthétisée selon le Schéma 3. L'acide bicyclo-[2.2.2]octène dicarboxylique, préparé par réaction de Diels-Alder entre l'hexadiène-1,3 et le chlorure de fumaroyle [11], a été dédoublé par la brucine, réduit, puis transformé en tosylate selon Varech et Jacques [12]. La configuration absolue des diacides précurseurs indiquée dans le Schéma 3 est celle donnée dans la littérature [12].

Les caractéristiques physiques des différentes diphosphines sont présentées dans le Tableau 1.

Les différentes diphosphines ainsi obtenues ont été essayées en catalyse d'hydrogénation d'éthyléniques par des complexes du rhodium.

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES DIPHOSPHINES PREPAREES

Diphosphine	Fusion (°C)	$[\alpha]_D^{22}$	Benzène
diop (I) [11]	85-87	-12.6	(C 1)
IIIa	huile	-13.5	(C 2,2)
IIIb	121-122	-18.9	(C 1,6)
IIIc	huile	-3.46	(C 2)
IIId	188-190	-65.5	(C 2)
VIIa	118-121	-18.7	(C 2)
VIIb	huile	-26.0	(C 2)
VIII	huile	-25.9	(C 1)
IX	amorphe	-20.0	(C 1)

SCHEMA 3

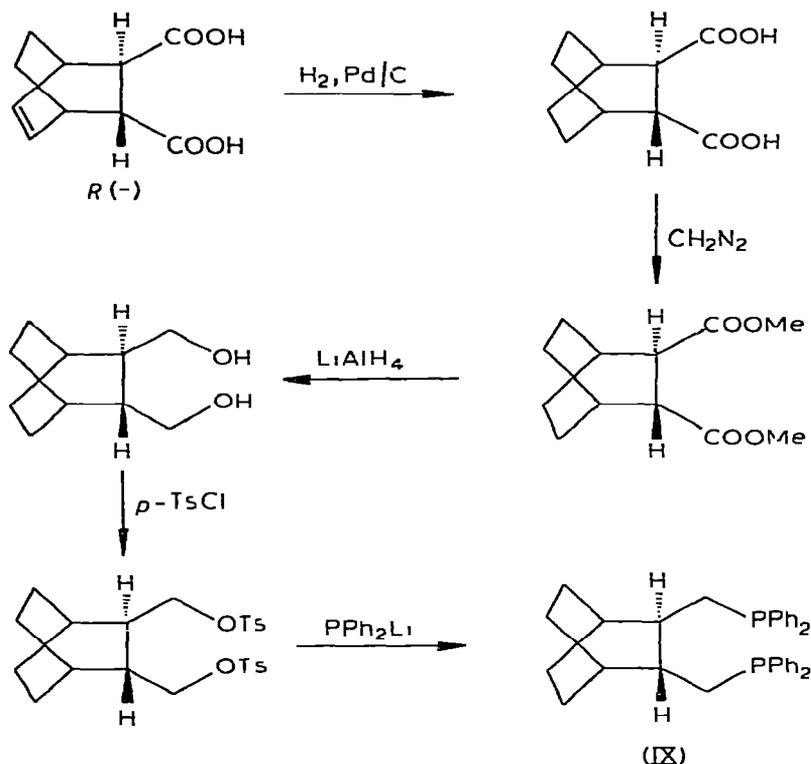


TABLEAU 2

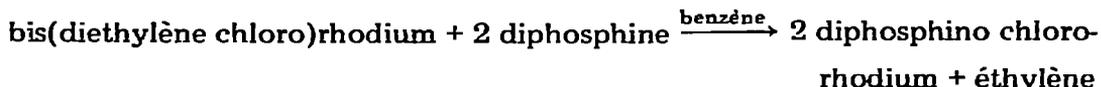
 CATALYSE ASYMETRIQUE DANS L'HYDROGENATION DE L'ACIDE α -ACETAMIDO
 CINNAMIQUE EN *N*-ACETYL PHENYLALANINE ^a

Diphosphine	Rendement optique ^b et configuration absolue	degré de conversion (%)	Vitesse ^c relative
diop (I)	81	R	100
IIIa	27	R	60
IIIb	44	R	100
IIIc	87.5	R	100
IIId	28	S	94
IIla	77.5	R	100
VIIb	79.5	R	100
VIII	63	R	100
IX	79.5	R	100

^a [Rh] 3 mmol/l; *P* 1.1 atm; *T* ambiante; solvant C₆H₆/EtOH (1/2). ^b Evalué à partir de $[\alpha]_D^{26}$ 46.0° (c 1, EtOH) pour l'énantiomère pur. Cette rotation spécifique a été redéterminée (voir partie expérimentale), la valeur -51.8° [13] précédemment utilisée par nous [1] est erronée et nous avait amené à calculer un rendement optique, sous estimé, de 72% lors de l'hydrogénation de l'acide α -acétamido cinnamique en présence de RhCl-diop. ^c Evaluée à partir de v_{\max} 12.5 ml H₂/min pour la diop.

Hydrogénation asymétrique: résultats et discussion

Le système catalytique est préparé in situ suivant la réaction:



Afin de faire des comparaisons de vitesse et de stéréosélectivité nous avons essayé les différentes diphosphines dans l'hydrogénation d'un même substrat l'acide α -acétamido cinnamique, qui conduit à la *N*-acétyl phénylalanine.

Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2.

La (—)-diop et ses analogues hydrocarbonnés VIII et IX de même configuration absolue, donnent des inductions asymétriques de même sens, l'induction étant plus faible dans le cas de VIII probablement à cause des différences de conformation des cycles. Il est intéressant de noter que la diphosphine IX se comporte exactement comme la diop en ce qui concerne le rendement optique tout en ayant une activité catalytique accrue.

Les changements de groupes cétaux n'apportent pas de modification sensible à la stéréosélectivité de la réduction asymétrique, car ils ne perturbent pas l'environnement stérique au voisinage du centre de coordination (cas des phosphines VIIa, VIIb).

Les changements sur les substituants liés aux atomes de phosphore ont une nette influence sur l'induction asymétrique. Le cas le plus spectaculaire est celui de la diphosphine III d où les phényles de chaque phosphore sont rendus coplanaires, on obtient une inversion de la configuration absolue par rapport à la catalyse asymétrique mettant en jeu la diop. Ceci constitue un exemple rare d'obtention de configurations opposées à partir de la même matière première chirale (l'acide tartrique initial).

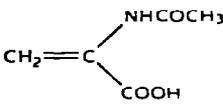
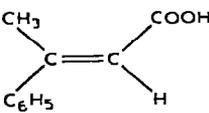
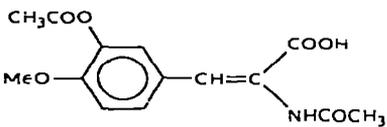
La meilleure induction asymétrique a été obtenue avec la diphosphine III c où chaque noyau phényle est *mé*ta-substitué par un méthyle.

Les différences de vitesses observées entre I et les phosphines III a-III c ne s'expliquent pas uniquement par les effets électroniques donneurs des substituants sur les phényles. Une bonne stéréosélectivité concorde dans les exemples du Tableau 1 avec une bonne vitesse de réaction. D'autre part, la phosphine III b conduit à un rendement optique et une vitesse supérieure à celle fournie par la phosphine III a pourtant stériquement moins encombrée. Ce fait témoigne de la complexité des phénomènes d'interaction substrat-catalyseur. Nous devons noter que le complexe métallique constitue une matrice sur laquelle se fixent à la fois les réactifs et l'agent inducteur (diphosphine). Une bonne complémentarité stérique des différents réactifs sur le site réactionnel a pour conséquence d'une part le déroulement facile de la réaction, d'autre part l'obtention d'une stéréosélectivité élevée. Le phénomène observé ici présente une certaine analogie avec les réactions enzymatiques qui sont à la fois rapides et fortement stéréosélectives. Pour comparer de façon plus détaillée les différentes phosphines, nous avons étudié l'hydrogénation de divers substrats (Tableau 3).

Les rendements obtenus confirment la caractère particulier de la diphosphine III d qui donne de nouveau une inversion de configuration (comparée à la réduction en présence de diop I dans l'obtention de la *N*-acétyl *O*-méthyl-3

TABLEAU 3

HYDROGENATIONS DE DIVERS PRECURSEURS D'ACIDES AMINES ^a, RENDEMENTS OPTIQUES ^b ET CONFIGURATIONS ABSOLUES DES PRODUITS OBTENUS

Substrat	D10p (I) (%)	IIb (%)	IIc (%)	IIId (%)	VIII (%)	IX (%)
	73 (R)	18 (R)		34 (R)	65 (R)	74 (R)
	24 (R)	12 (R)				
	84 (R)		90 (R)	14 (S)		

^a [Rh] 0.06 mmol/l, P 1.1 atm, T ambiante, solvant C₆H₆/EtOH (1/2). ^b Les rendements optiques sont basés sur les pouvoirs rotatoires suivants des produits optiquement purs: N-acétyl alanine (R) [α]_D 66.5° (c 2, H₂O) [14], acide phényl-3 butyrique (R) [α]_D²⁵ 58.5° (c 3.75, C₆H₆) [15, 16], N-acétyl O-méthyl-3 acétyl-4 dopa (R) [α]_D²² -22.0° (c 1, acetone).

acétyl-4 dopa)*. On retrouve d'autre part la qualité exceptionnelle de la diphosphine IIIc. Du point de vue de l'induction asymétrique IIIc se révèle être supérieure à toutes les diphosphines chirales que nous avons étudiées. Vis à vis des mêmes substrats prochiraux à hydrogéner, cette diphosphine donne des résultats comparables (rendements optiques maximum de l'ordre de 90%) à la meilleure monophosphine chirale connue. Celle-ci est l'*ortho* anisyl cyclohexyl méthyl phosphine préparée par Knowles et coll. [17].

Les résultats de ce travail vont pouvoir nous guider dans la recherche de ligands chiraux très accessibles et parfaitement adaptés à la synthèse stéréospécifique d'acides aminés tout en apportant des éléments utiles d'information à une meilleure compréhension du mécanisme de cette réaction catalytique que nous étudions activement. Il est en effet essentiel d'essayer de comprendre dans le détail comment une diphosphine telle que IIIc dont les centres de chiralités sont relativement éloignés du rhodium donnent des résultats identiques à ceux observés avec une phosphine [17] asymétrique par son atome de phosphore.

Partie expérimentale

Généralités

Les hydrogénations sont effectuées dans un pareil conventionnel à pression

* dopa = (dihydroxy-3,4 phenyl)-3 alanine.

atmosphérique. La fiole à hydrogéner est fermée par un bouchon à serum permettant les injections à la seringue. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans une cellule thermostatée de 1 dm à l'aide d'un polarimètre Perkin—Elmer 141. Les spectres RMN sont enregistrés sur un spectrographe Jéol 60 MHz avec le TMS comme référence interne.

Solvants, substrats

Les solvants sont purifiés comme pour les travaux précédents [1].

Les acides α -acétamido acrylique et α -acétamido cinnamique (Fluka) sont utilisés sans purification.

L'acide β -méthyl cinnamique est préparé selon ref. 18.

L'acide α -acétimido β (acétoxy 4 méthoxy-3 phényl) acrylique est obtenu par hydrolyse dans un mélange acétone/eau [19] de l'azalactone de la vanilline (F. 146-148°C). L'acide obtenu est recristallisé dans l'eau (F. 205-207°C) RMN (DMSO- d_6). δ : 2.05 (s, CH₃CON); 2.30 (s, CH₃COO); 3.85 (s, OCH₃); 7.3-7.5 (m, NH, CH= et aromatiques).

Phosphines

Les tosylates suivants sont préparés selon la littérature: (+)-ditosyl-1,4 *O*-isopropylidène-2,3 threitol [20], (+)-ditosyl 1,4 threitol [2b], ditosyl bis(hydroxyméthyl)-1,2 cyclopentane *trans* [9].

Le bis(hydroxyméthyl)-2,3 bicyclo[2.2.2]octane *trans* est obtenu par réduction à l'aide de LiAlH₄ du bicyclo[2.2.2]octane dicarboxylate de méthyle [12]. Après sublimation F. 108-110°C, $[\alpha]_D^{25}$ 50.9° (*c* 1, MeOH). Par action du chlorure de tosyloxy dans la pyridine à 0°C on obtient le ditosylbis(hydroxyméthyl)-2,3 bicyclo[2.2.2]octane *trans*, après recristallisation dans l'éthanol absolu F. 99-100°C et $[\alpha]_D^{24}$ -8.3 (C 2, acetone).

La (+)-diop est préparée comme décrit précédemment [1].

Diphosphine IIIa. La bis(méthyl-2 phényl) chlorophosphine est préparée à partir du chlorure d'*ortho*-tolyl magnésium dans le THF, dosé avant réaction sur PCl₃. La phosphine est purifiée par distillation de 130-131°C/0.15 mmHg.

Par réaction avec le sodium dans le dioxanne on génère PAr₂⁻Na⁺ que l'on fait réagir avec le ditosyl-1,4 isopropylidène threitol selon la méthode utilisée pour la diop [1]. La diphosphine IVa est purifiée par chromatographie sur plaques de silice, éluant acétone/hexane (15/85). RMN (CDCl₃): 1.33 (s, CH₃-isopropylidène); 2.30-2.48 (CH₃ et CH₂); 3.83 (m, CH); 7.17 (aromatiques). Analyse: Trouvé: C, 75.50; H, 7.40. C₃₅H₄₀O₂P₂ calc.: C, 75.80; H, 7.27%.

Diphosphine IIIb. La bis(diméthyl-2,5 phényl) bromophosphine est préparée à partir du magnésien correspondant selon le même mode opératoire que précédemment. Distillation à 130°C/0.2 mmHg, F. 66-68°C.

La diphosphine IIIb obtenue est recristallisée dans l'éthanol absolu, F. 121-122°C, RMN (CDCl₃): 1.36 (s, CH₃ isopropylidène); 2.21 et 2.29 (2s, CH₃Ph); 2.37 (d, CH₂); 3.77 (m, CH); 7.0 (aromatiques). Analyse: Trouvé: C, 76.70; H, 7.99; P, 10.14. C₃₉H₄₈O₂P₂ calc.: C, 76.70; H, 7.92; P, 10.14%.

Diphosphine IIIc. La tris(méthyl-3 phényl) phosphine est préparée par réaction de PCl₃ sur le chlorure de (méthyl-3 benzène) magnésium dans le THF. Recristallisation dans l'éthanol F. 100°C.

Par réaction avec un excès de lithium dans le THF à température ambiante

on prépare PAr_2Li . On détruit ArLi formé par du chlorure de *t*-butyle; on introduit ensuite le ditosyl-1,4 isopropylidène threitol dans le THF.

La diphosphine IIIc est séparée par chromatographie sur plaque de silice, éluant acétone/hexane (20/50). RMN (CDCl_3): 1.38 (s, CH_3 isopropylidène); 2.34 (s, CH_3Ph); 2.40 (CH_2); 3.91 (m, CH); 7.25 (aromatiques). Analyse: Trouvé: C, 75.88; H, 7.13; P, 11.01. $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2$ calc.: C, 75.80; H, 7.27; P, 11.77%.

Diphosphine III d. Le phényl-1 dibenzophosphole est préparé selon le mode opératoire décrit [21], un excès de lithium dans le THF permet de préparer le lithien correspondant [22], selon le même opératoire que précédemment on isole la diphosphine III d, purifiée par recristallisation dans l'éthanol absolu. RMN (CDCl_3): 1.53 (s, CH_3); 1.90 (d, CH_2); 4.05 (m, CH); 7.55 (m, aromatique). Analyse: Trouvé: C, 75.13; H, 5.64; P, 12.53. $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2$ calc. C, 75.29; H, 5.71; P, 12.53%.

Diphosphines VIIa et VIIb. La cétalisation du ditosyl-1,4 threitol avec la cyclohexanone ou le benzaldéhyde s'effectue par distillation azéotropique de l'eau au benzène pendant 20 h, avec un peu d'acide *para*-toluène sulfonique.

Par évaporation du solvant puis recristallisation dans un mélange benzène-hexane on obtient les ditosylates.

Ditosyl-1,4 cyclohexylidène-2,3 threitol: F. 102-105°C. RMN (CD_3COCD_3): 1.50 (CH_2 cyclohexylidène); 2.50 (s, CH_3Ph); 4.19 (CH_2 et CH); 7.65 (q, C_6H_4).

Ditosyl-1,4 benzylidène-2,3 threitol: F. 132-135°C. RMN (CDCl_3): 2.46 (s, CH_3Ph); 4.22 (CH_2 et CH); 5.81 (s, CH benzylidène); 7.55 (aromatiques).

La substitution par PPh_2Li s'effectue comme précédemment.

La diphosphine VIIa est recristallisée dans le méthanol.

RMN (CDCl_3): 1.48 (CH_2 cyclohexylidène); 2.25 (d, CH_2P); 3.96 (CH); 7.30 (C_6H_5). Analyse: Trouvé: C, 75.65; H, 6.71; P, 11.44. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2$ calc.: C, 75.82; H, 6.74; P, 11.50%.

La phosphine VIIb ne cristallisant pas est purifiée par chromatographie sur plaques de silice, éluant acétone/hexane (25/75). RMN (CDCl_3): 2.52 (d, CH_2); 4.20 (m, CH); 5.92 (s, CH benzylidène); 7.32 (C_6H_5). Analyse: Trouvé: C, 77.15; H, 6.19; P, 11.42. $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2$ calc.: C, 76.91; H, 5.90; P, 11.34%.

Diphosphine VIII. Le ditosylate est préparé selon le mode opératoire décrit [8, 9].

La substitution par PPh_2Li s'effectue comme précédemment. Après réaction le THF est évaporé sous vide, le résidu est repris par du benzène et de l'eau, après décantation, lavage et séchage de la phase organique l'évaporation du benzène laisse un résidu huileux.

La phosphine est isolée par chromatographie sur plaques d'alumine, éluant acétone/hexane (10/90). RMN (CDCl_3): 1.2 (CH_2 cycle); 2.45 (d, CH_2P); 4.08 (m, CH); 7.4 (C_6H_5). L'analyse révèle une oxydation de la phosphine à l'air. Trouvé: C, 78.88; H, 6.83; P, 13.30; après 1 semaine C, 78.50; H, 6.51. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{P}_2$ calc.: C, 79.81; H, 6.91; P, 13.28%.

Diphosphine IX. Le diester est préparé selon le mode opératoire décrit [11, 12]; les étapes suivantes étant effectuées dans les mêmes conditions que pour la diphosphine VIII.

La solution éthanolique de la phosphine, refroidie à -50°C permet de filtrer la phosphine qui devient pâteuse à température ambiante. RMN (CDCl_3): 1.44 (CH_2 cycle); 1.6-1.7 (CH); 2.00 (CH_2P); 7.30 (C_6H_5).

Hydrogénations

Le complexe précurseur $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_2)_2]_2$ est préparé selon le mode opératoire de Cramer [23]. Les hydrogénations sont effectuées et les produits traités selon le mode opératoire décrit [1], les conditions étant rappelées dans les Tableaux.

Complexe Rh-diop- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4, \text{CH}_3\text{OH}$

Sous argon 0.4 mmol (197 mg) de $[\text{Rh}(\text{cyclo-C}_8\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ [24] et 0.7 mmol (350 mg) de diop sont agités dans 15 ml de méthanol pendant 30 min. Le résidu insoluble est filtré puis on ajoute goutte à goutte au filtrat une solution de 310 mg de $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ dans 5 ml de méthanol. Il se forme un précipité jaune abondant qui est filtré après 1 heure de repos puis lavé avec 12 ml de méthanol. F. 132°C. Analyse: Trouvé: C, 70.13; H, 6.08; P, 6.50. $\text{BC}_{56}\text{H}_{56}\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$ calc.: C, 70.60; H, 5.92; P, 6.50%.

Ce complexe, mis en solution dans un mélange benzène/éthanol (6.6 ml/5 ml), puis injecté dans la cellule d'hydrogénation contenant le substrat permet une hydrogénation rapide de l'acide α -acétamido cinnamique, le rendement optique étant indentique à celui obtenu sans isoler de complexe catalytique.

N-Acétyl phénylalanine

Par acétylation de la L-phénylalanine (Merck) puis recristallisation de l'acétylphénylalanine on obtient un produit de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{26} 46.0^\circ$ (c 1, EtOH). La pureté énantiomérique est directement vérifiée, après estérification au diazométhane, par chromatographie en phase vapeur sur colonne de *N*-lauroyl L-valyl t-butylamide [25].

Remerciements

Nous remercions le Prof. Gil-Av pour un don de *N*-lauroyl L-valyl t-butylamide et le Dr. G. Gelbard qui a déterminé le pouvoir rotatoire maximum de la *N*-acétyl phénylalanine.

Deux de nous (T.P.D. et J.C.P.) remercient l'Institut Français du Pétrole qui leur a attribué une bourse.

Nous remercions aussi le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide matérielle.

Bibliographie

- 1 H.B. Kagan et T.P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 2 (a) J.C. Poulin, W. Dumont, T.P. Dang et H.B. Kagan, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 277 (1973) 41.
(b) W. Dumont, J.C. Poulin, T.P. Dang et H.B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295.
(c) I. Ojima et T. Kogure, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1889.
- 3 N. Langlois, T.P. Dang et H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4865.
- 4 (a) E. Stern, A. Hirschauer et L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3243.
(b) C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi et P. Pino, *Chimia*, 27 (1973) 215; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 12 (1973) 669.
- 5 C. Botteghi, G. Consiglio et P. Pino, *Chimia*, 27 (1973) 477.
- 6 (a) G. Consiglio et C. Botteghi, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 460.
(b) Y. Kiso, K. Tamao, N. Miyake, K. Yamamoto et M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3.
(c) B.M. Trost et T.J. Dietsche, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8200.
- 7 (a) A.M. Aguiar, J. Giacín et A. Mills, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 674.
(b) A.M. Aguir, J. Beisler et A. Mills, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1001.

- 8 W.J. Bailey et W.R. Sorenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5421.
- 9 A. Collet, M.J. Brienne et J. Jaques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 341.
- 10 Y. Inouye, S. Sawada, M. Ohno et H.M. Walborsky, *Tetrahedron*, 23 (1967) 3237.
- 11 J.B. Clements, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2595.
- 12 D. Varech et J. Jaques, *Tetrahedron*, 28 (1972) 5671.
- 13 (a) F. Knoop et J.C. Blanco, *Z. Phys. Chem.*, 146 (1925) 272.
(b) V. du Vigeaud et O.J. Irish, *J. Biol. Chem.*, 122 (1938) 360.
- 14 S.M. Birbaum, L. Levintow, R.B. Kingsley et J.P. Greenstein, *J. Biol. Chem.*, 194 (1952) 455.
- 15 D.J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2137.
- 16 J.H. Brewster et M.W. Klyne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 5179.
- 17 W.S. Knowles, M.J. Sabacky et B.D. Vineyard, *Chem. Commun.*, (1972) 10.
- 18 D. Lipkin et T.D. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 3295.
- 19 S. Yamada, T. Fujii et T. Shiori, *Chem. Pharm. Bull.*, 10 (1962) 680.
- 20 H. Carmack et C.J. Kelley, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2171.
- 21 H. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2563.
- 22 E.H. Braye, I. Caplier et R. Saussez, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5523.
- 23 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, (1962) 722.
- 24 J. Chatt et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.
- 25 E. Gil Av, *Proc. 13th European Peptide Symp.*, Jerusalem, 1974.