

ETHERS D'ENOLS β -LITHIÉS; SYNTHÈSE D'ALDÉHYDES α -ÉTHYLÉNIQUES *

LUCETTE DUHAMEL *, FRANCIS TOMBRET,

Université de Rouen, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen, Laboratoire de Chimie Organique, Unité Associée au C.N.R.S. No. 464, B.P. No. 67, 76130 Mont Saint Aignan (France)

et YVES MOLLIER

Université de Caen, Laboratoire de Chimie des Composés Thioorganiques, Unité Associée au C.N.R.S. No. 480, avenue d'Edimbourg, 14032 Caen Cedex (France)

(Reçu le 16 juillet 1984)

Summary

β -Bromoénol ethers readily undergo bromine-lithium exchange with *t*-butyllithium in ether or THF at -70°C . The resulting lithium products react with aldehydes and ketones to produce, after hydrolysis, β -hydroxyénol ethers (basic medium) or α -unsaturated aldehydes (acidic medium).

Résumé

Les lithiens vinyliques obtenus rapidement par action du *t*-butyllithium sur les éthers d'énols β -bromés, dans l'éther ou le THF à -70°C , réagissent avec les aldéhydes et cétones pour conduire à des éthers d'énols β -hydroxylés (hydrolyse basique) ou à des aldéhydes éthyléniques (hydrolyse acide).

Introduction

La recherche d'équivalents synthétiques de carbanions en α de carbonyles a connu un important développement. Les premiers réactifs utilisés ont été des carbanions ambivalents de type 1, dérivés d'imines [1-5], de diméthylhydrazones [6-9], d'oximes [10]. A partir de 1977, des organométalliques de type 2 ont été décrits: l'éthoxy-2 vinylithium et le triméthylsiloxylvinyllithium [11-15] équivalents synthétiques de l'acétaldéhyde, ainsi que des énamines β -lithiées [11, 16-19]. Ils ont

* Ce mémoire constitue une partie de la thèse de 3ème cycle de Francis Tombret, soutenue le 16 Mai 1981 devant l'Université de Rouen.

été préparés par transmétallation à partir d'organostanniques résultant de l'addition d'hydrure de tributylétain sur un éther d'énol [11,12] ou sur une ynamine [11] ou par échange brome-métal [13-18] ou encore par réduction du groupe thiophényle [19].

Les réactifs de type 1 ou 2 réagissent avec les électrophiles; en particulier, la condensation avec les composés carbonylés conduit à des aldéhydes α -éthyléniques, permettant ainsi de réaliser des aldolisations dirigées. En effet, l'aldolisation par condensation directe d'un aldéhyde sur le carbonyle d'un autre aldéhyde ou d'une cétone n'est pas une méthode satisfaisante en raison de la grande réactivité de l'aldéhyde qui conduit à des produits d'autocondensation [1,2]. Que le réactif soit de type 1 ou de type 2, les groupements Y ou Z doivent être facilement relargables pour conduire, après réaction, à l'aldéhyde α -éthylénique (Schéma 1).

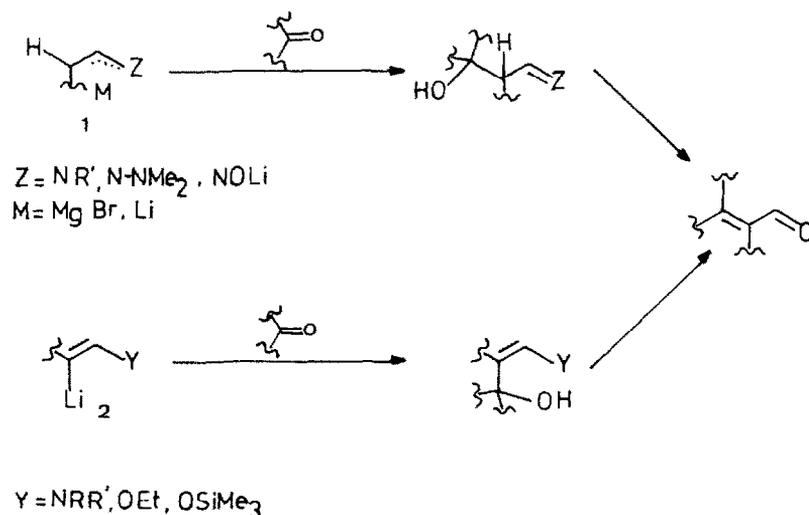


SCHÉMA 1

Nous décrivons dans ce mémoire nos résultats de l'échange halogène-métal à partir des éthers d'énols β -bromé 3, et l'utilisation des lithiens vinyliques 4 dans des réactions de condensation avec les composés carbonylés (Schéma 2).



- (a) $R = H, R' = SiMe_3$
 (b) $R = CH_3, R' = SiMe_3$
 (c) $R = C_2H_5, R' = C_2H_5$

SCHÉMA 2

Parmi les autres réactifs ou méthodes utilisés pour la préparation d'aldéhydes α -éthyléniques par extension de la chaîne carbonée, il faut citer les ylures du phosphore et les phosphonates fonctionnels [20], les lithio-oxazolines et lithiométhyl-2 thiazolines [21], les métalloéthynyléthers [22], la réaction d'un éther d'énol sur un

acétal ou un aldéhyde [23], la transposition allylique de vinylcarbinols obtenus par condensation du bromure de vinylmagnésium sur des composés carbonylés [24], l'addition de cuprates sur les acétals d'aldéhydes α -acétyléniques [25].

Généralités

Par action d'un organolithien sur un éther d'énol β -bromé, on pouvait envisager, en plus de la réaction d'échange souhaitée (réaction A), les réactions concurrentielles suivantes décrites, plus ou moins faciles selon la configuration de l'éther d'énol bromé **3** (Schéma 3).

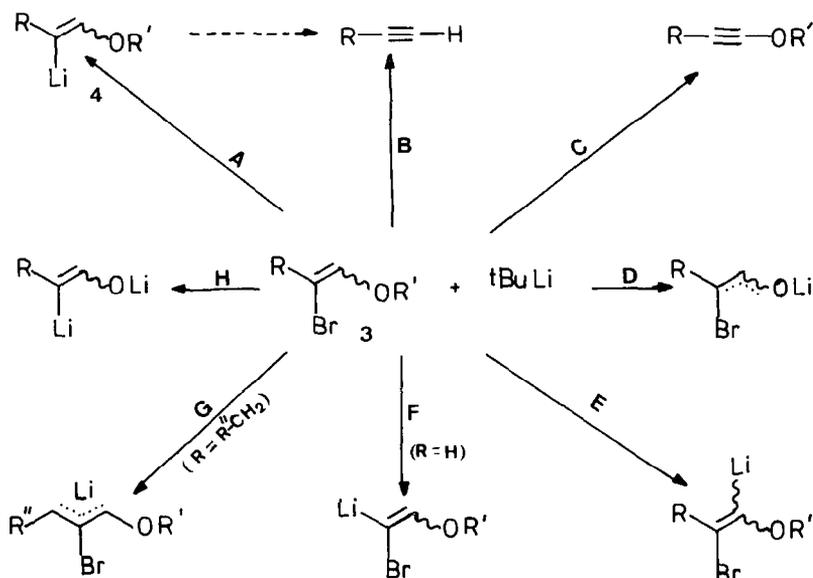


SCHÉMA 3

Formation d'acétylénique (réaction B): cette réaction d'élimination, initialement décrite dans la série des hétérocycles oxygénés par l'action de métaux (Mg [26], Na [27,28]) ou d'organométalliques (BuLi [27,29-31], BuNa [30]) a été également mise en évidence en série linéaire [13,32,33] sous l'action du sodium [32], du magnésium [33] ou du butyllithium [13,33]. Elle est plus facile lorsque la configuration de l'éther d'énol est *E* [13,26] et a lieu même à basse température [13,34]. Toutefois, Ficini et al. ont réussi à préparer le lithio-3 dihydropyranne et montré qu'il était stable à une température inférieure à -90°C [34].

Réaction de déshydrohalogénéation (C): il a été montré que les éthers d'ynols étaient facilement préparés par action d'une base (la potasse sèche) sur les éthers bromés **3** de configuration *Z* [35]. Cette réaction a été mise en évidence en faisant réagir le butyllithium sur le *Z*-bromo-1 éthoxy-2 éthylène dans certaines conditions [36].

Coupage de la liaison OR' (D): l'action d'un organolithien sur un éther d'énol triméthylsilylé est une méthode employée classiquement pour préparer les énoates de cétone, de façon régiospécifique [37-39]. En particulier, elle a été utilisée dans le cas des éthers d'ynols β -chlorés [39].

Métallation en α des hétéroatomes (E,F): La métallation des éthers vinyliques non bromés (réaction E) [40–43] a permis d'accéder aux équivalents des anions acylés [40–42] et de réaliser des synthèses dans la série des hétérocycles oxygénés insaturés [40,43]. Lorsque $R = H$, on peut encore envisager une métallation en α du brome (réaction F), effectivement observée à partir des bromo-2 éthoxyéthylènes *Z* [36] et *E* [13].

Métallation en position allylique (G), décrite pour les éthers d'énols non halogénés [44].

Formation de dianions: le dianion le plus probable (réaction H) serait obtenu par les réactions successives A et D. Des dianions de ce type ont été obtenus à partir d'acétates d'énols β -bromés, de cétones et d'énones α -bromées [45,46].

Au cours de ce travail, nous avons réussi à éviter les réactions C à H.

Résultats

Nous avons étudié l'action du *t*-butyllithium (1 éq. ou 2 éq.) sur les éthers d'énols bromés **3**, dans l'éther ou le THF, à basse température ($\sim -75^\circ\text{C}$), avec des concentrations de 0.15 à 0.25 *M*. Dans tous les cas, les conditions d'échange ont été déterminées en utilisant la condensation avec le benzaldéhyde. Une hydrolyse en milieu basique conduit au β -hydroxyéther d'énol **5**, en milieu acide ($\text{HCl} \sim 1N$), à l'aldéhyde éthylénique **6**. Si les conditions ne sont pas soigneusement mises au point, les composés **5** et **6** sont éventuellement accompagnés des alcools **7** et **8** provenant respectivement d'une décomposition de l'organolithien **4** ou d'un excès de *t*-butyllithium. Les pourcentages des différents constituants sont aisément déterminés par RMN ou CPG (Schéma 4).

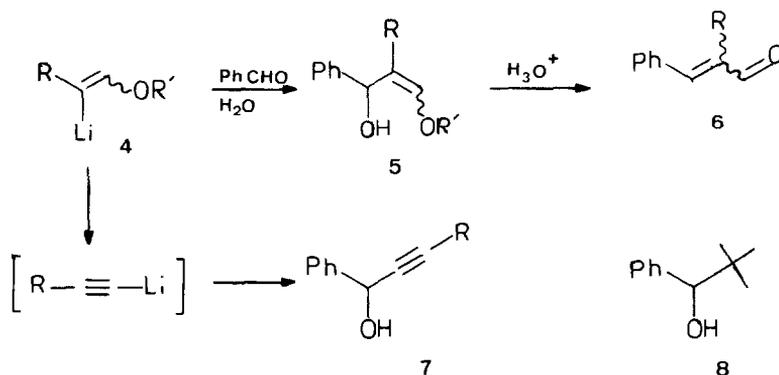


SCHÉMA 4

Bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (**3a**)

Nous disposons de dérivé bromé **3a** de configuration *Z*. Dans les conditions où nous avons opéré, dans l'éther à -70°C , l'échange halogène-métal est terminé quelques minutes après la fin de l'addition du *t*-butyllithium (Tableau 1, essai 1). Le bromure de *t*-butyle, libéré au cours de l'échange, réagit beaucoup moins rapidement avec le réactif **4a** qu'avec le *t*-butyllithium (Tableau 1, essais 2 et 4), et nous avons ainsi pu déterminer des conditions optimales utilisant soit un, soit deux équivalents

TABLEAU 1

RÉACTION DE **4a** AVEC LE BENZALDÉHYDE DANS L'ÉTHÉR. MISE AU POINT DES CONDITIONS D'ÉCHANGE HALOGÈNE-MÉTAL. INFLUENCE DU NOMBRE D'ÉQUIVALENTS DE *t*-BuLi

Essai	<i>t</i> -BuLi ^a (éq.)	Temps de contact (h) ^b	PhCHO (éq)	Produit brut			Rdt. (%)
				6a (%)	8 (%)	PhCHO (%)	
1	1	0.5	1	100	–	–	58 ^c
2	1	16.5	1	–	–	100	95 ^d
3	2	0.5	2	50	50	–	
4	2	16	1	100	–	–	65 ^c
5	1,8	1.5	1	100	–	–	68 ^c

^a *t*-BuLi ajouté à 2.2 mmol de **3a** (*Z/E* 96/4) en solution 0.15 *M* dans l'éther, entre -75 et -70 °C.

^b Avant l'addition du benzaldéhyde ($-75 < \theta < -70$ °C); la durée d'addition de *t*-BuLi (10 à 15 min) est incluse. ^c Rendement en produit distillé. ^d Rendement en produit brut.

de *t*-butyllithium (Tableau 1, essais 1 et 5). On a vérifié que le réactif **4a** était stable, au moins 16 h à -70 °C et 2 h à -50 °C (Tableau 1, essai 4).

Nous avons condensé quelques aldéhydes et cétones sur le réactif **4a** et isolé, selon les conditions d'hydrolyse, les β -hydroxyéthers d'énols **9** ou les aldéhydes α -éthyléniques **10** (Schéma 5, Tableau 2).

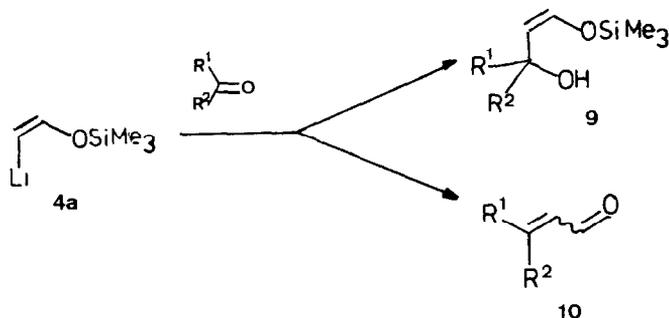


SCHÉMA 5

Le réactif **4a**, s'additionne sur les aldéhydes et cétones, même s'ils sont énoisables et donne l'addition 1,2 normalement attendue avec les aldéhydes et cétones α -éthyléniques. La condensation avec les aldéhydes étant rapide, il est possible d'utiliser un seul équivalent de *t*-butyllithium.

Les β -hydroxyéthers d'énols **9** sont obtenus avec rétention de configuration: la RMN ¹H montre un seul isomère et la constante de couplage ³*J*(H–H) (4.7 à 6.7 Hz) indique une structure *Z*. Nous avons vérifié la transformation aisée **9** → **10** en milieu acide dilué.

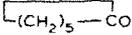
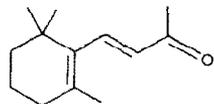
Dans le THF, les résultats sont identiques. Il est à souligner que nous n'avons jamais observé la formation d'alcool acétylénique **7a**.

Bromo-2 triméthylsiloxy-1 propène-1 (3b)

Nous avons utilisé des échantillons constitués de 65% d'isomère *Z* et 35% de *E*. Après addition de *t*-butyllithium (2 éq.) dans le THF à -70 °C, et condensation du

TABLEAU 2

 RÉACTION DU LITHIO-1 TRIMÉTHYLSILOXY-2 ÉTHYLÈNE (**4a**) AVEC DES COMPOSÉS CARBONYLÉS

Composé carbonylé	Conditions de condensation (h/°C)	Rdt. (%) ^a	Rdt. (%) ^b
PhCHO	°	5a 82	6a 68
t-C ₄ H ₉ CHO	°	9b 60	10b 49
n-C ₃ H ₇ CHO	°	9c 84	10c 46
C ₆ H ₅ CH=CHCHO	0.5/-75		10d 82
	16/-75	9d 75	10e 73
	2/-50		10f 40 92 ^d

^a Rendement en produit brut, après hydrolyse en milieu basique. ^b Rendements non optimisés en produit distillé, après hydrolyse du milieu réactionnel par HCl dilué. ^c Après addition de l'électrophile à -75 °C en 5 min, on laisse la température revenir à 0 °C, puis traite selon les conditions usuelles ^d Rendement en produit brut [47].

benzaldéhyde, nous avons obtenu, après hydrolyse acide, l'aldéhyde α -éthylénique **6b** et l'alcool acétylénique **7b** dans un rapport correspondant à celui des isomères initiaux. Ce rapport n'est pas modifié si le réactif **4b** est conservé 14.5 h à -70 °C ou 2 h à -40 °C (Tableau 3, essais 1 et 2), ce qui indique une bonne stabilité de l'organométallique **4b** *cis* (lithium et oxygène en *cis*).

Nous avons pu mettre en évidence une très nette différence de réactivité des éthers d'énols bromés **3b** *Z* et **3b** *E* vis-à-vis du t-butyllithium. Si on additione à -70 °C une quantité d'organolithien équivalente au pourcentage de **3b** *E*, et qu'on injecte la solution en CPV, on note que le pic de l'isomère *E* a pratiquement disparu alors que celui de l'isomère *Z* reste inchangé (Fig. 1).

Ce résultat est confirmé par l'étude des produits de réaction avec le benzaldéhyde après l'addition de 2 éq. de t-butyllithium, quantité calculée par rapport au pourcentage d'isomère **2b** *E* dans le mélange initial (Tableau 3, essai 3). On caractérise la formation presque exclusive d'alcool acétylénique **7b**. On en déduit que les réactions suivantes: échange halogène-métal à partir de **3b** *E*, décomposition du carbonion **4b** *trans*, et métallation de l'acétylénique résultant, sont plus rapides que la formation du réactif **4b** *cis*.

TABLEAU 3

 RÉACTION DE **4b** AVEC LE BENZALDÉHYDE DANS LE THF

Essai	3b <i>Z/E</i>	t-BuLi (éq)	Conditions ^a θ °C/temps	Produit brut 6b %/ 7b %	Rdt. (%)
1	70/30	2	-70/14.5 h	68/32	62 ^b
2	65/35	2	-40/ 2 h	64/36	59 ^b
3	65/35	0.7	-70/ 5 mn	5/95	73 ^c

^a Temps de contact après l'addition de t-BuLi (addition: 5 min à -70 °C). ^b Rendement en produit brut par rapport à **3b** (*Z* + *E*). ^c Rendement en produit brut par rapport à **3b** *E*.

Bromo-2 éthoxy-1 butène-1 (3c)

L'action de 2 équivalents de *t*-butyllithium dans le THF, à -65°C sur un échantillon de bromure vinylique **3c** très fortement enrichi en isomère *Z*, conduit après réaction avec le benzaldéhyde à la formation exclusive d'aldéhyde α -éthylénique **6c** (Tableau 4, essais 1 et 2). A -65°C , le réactif **4c cis** est stable (Tableau 4, essai 2), mais à des températures supérieures, il se transforme lentement en acétylénique (Tableau 4, essais 3 et 4; Schéma 6); sa stabilité est donc moins bonne que celle des réactifs **4a** et **4b cis**. La transformation en acétylénique est beaucoup plus rapide à partir du bromure vinylique **3c E** (tableau 4, essai 5); on retrouve l'analogie avec l'éther d'énol triméthylsilylé β -bromé **3b E**.

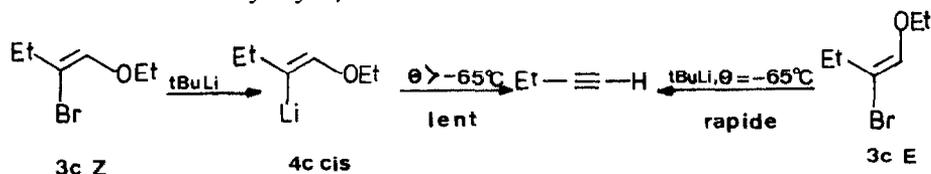


SCHÉMA 6

Pour la métallation de l'acétylénique, on peut envisager l'action soit du *tert*-butyllithium, soit de l'éthylate de lithium libéré, soit partiellement du réactif **4c cis**. L'alcool acétylénique **7c** a été caractérisé par ses propriétés spectrales et par son produit de réduction identifié au phényl-1 pentanol-1 préparé à partir de benzaldéhyde et de *n*-butyllithium (Tableau 4).

Nous avons étudié la condensation de réactif **4c cis** avec quelques dérivés carbonyles (Tableau 5). Selon que l'hydrolyse est basique ou acide, on isole un éther d'énol β -hydroxylé **11** ou un aldéhyde α -éthylénique **12** (Schéma 7).

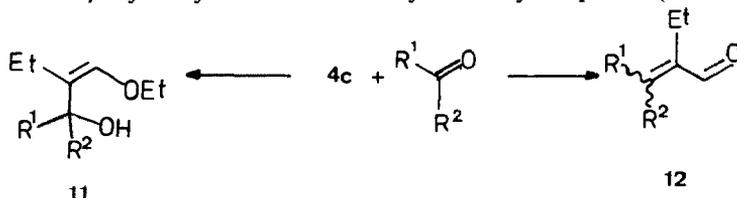


SCHÉMA 7

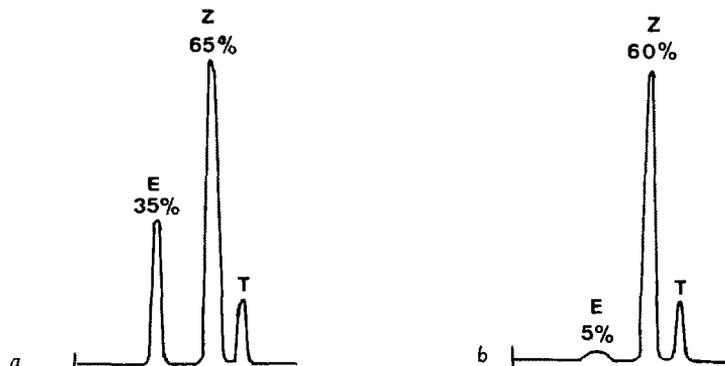


Fig. 1. (a) Chromatogramme de **3b** avant l'addition de *t*-BuLi, T = témoin (mésitylène). (b) Chromatogramme de **3b** après l'addition de 0.35 éq. de *t*-BuLi. Colonne inox 1.5 m; silicone SE30 5%, Chromosorb WAW 80-100 mesh.

TABLEAU 4
 RÉACTION DE **4c** AVEC LE BENZALDÉHYDE DANS LE THF

Essai	3c Z/E	Conditions ^a (θ °C/temps) ^b	Produit brut 6c (%) / 7c (%)	Rdt (%) ^c
1	95/ 5	-65/ 5 min	100/ -	79
2	95/ 5	-65/17 h	100/ -	71
3	95/ 5	-55/ 2.3 h	50/ 50	
4	95/ 5	-55/17 h	-/100	81
5	60/40	-65/ 5 min	60/ 40	

^a 2 éq. de t-BuLi sont ajoutés à la température indiquée, en 10 min. ^b Temps de contact, après l'addition de t-BuLi et avant l'addition du benzaldéhyde. ^c Rendement en produit brut.

TABLEAU 5
 RÉACTION DE **4c** AVEC DES COMPOSÉS CARBONYLÉS

Composé carbonylé	Conditions ^a	Rdt. (%) ^b	Rdt. (%) ^c
C ₆ H ₅ CHO	5 min	5c 75	6c 83
t-C ₄ H ₉ CHO	30 min	11b 52	12b 72
$\overline{[(CH_2)_5CO]}$	150 min	11c 45	12c 60
C ₆ H ₅ COCH ₃	5 h	11d 54	12d 67

^a Temps de contact à -70 °C après l'addition de t-BuLi (2 éq. en 10 min) sur **4c** (Z/E 95/5) et du composé carbonylé à cette température. ^b Rendement en produit brut, après hydrolyse par une solution de Na₂CO₃ à 1%. ^c Rendement en produit brut, après hydrolyse acide du milieu réactionnel.

Les dérivés **11** sont constitués d'un seul isomère, auquel nous pensons attribuer la géométrie *Z* en raison des rétentions de configuration observées dans les réactions avec les lithiens vinyliques, et en particulier avec **4a**. Les aldéhydes α -éthyléniques **12** ne présentent également qu'un seul isomère géométrique. La configuration *E* a été attribuée à l'aldéhyde α -éthylcinnamique (**12**, R¹ = Ph, R² = H), d'après les caractéristiques spectrales [48].

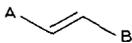
Préparation et configuration des éthers d'énols bromés (**3a-3c**)

Le bromo-1 triméthylsiloxyéthylène (**3a**) a été obtenu selon la méthode de Zembayashi [49] par action du brome, puis de la triéthylamine sur le triméthylsiloxyéthylène; la configuration *Z* a été établie par RMN ¹H.

Pour la préparation du dérivé **3b**, nous avons utilisé la réaction du bromotriméthylsilane sur l' α -bromopropanal, en présence de triéthylamine dans l'éther). La distillation donne un mélange d'isomères (65/35) dont le prédominant possède la structure *Z*, déterminée par Effet Overhauser Nucléaire [50].

Le bromo-2 éthoxy-1 butène-1 (**3c**) a été préparé à partir du butanal par la méthode de Normant et Ficini [32,35]; l'isomère à plus haut point d'ébullition est prédominant. La RMN du proton n'a pas permis de préciser les configurations: les valeurs des constantes de couplage allylique ⁴J(H-H) des deux isomères sont très voisines (0.80 et 1.10 Hz) (51), l'irradiation des méthylènes en α de la double liaison n'a pas conduit à une augmentation de l'intensité du signal vinylique de l'un ou l'autre isomère; enfin, la méthode de Pascual [52] pour déterminer les déplacements

TABLEAU 6
MOMENTS DIPOLAIRES

	A	B	μ (D)	Réf.
	Cl		1.39	53
	Br		1.38	53
	OCH ₃		1.07	54
	OC ₂ H ₅		1.18	55
	CH ₃	OCH ₃	1.23	55
	Cl	OCH ₃	1.60	53
	CH ₃	OCH ₃	1.30	55
	CH ₃	OC ₂ H ₅	1.40	55
	Cl	OCH ₃	2.53	53

des protons vinyliques en fonction des incréments des substituants de la double liaison a prévu des valeurs ($\delta(H_Z)$ 6.80 ppm, $\delta(H_E)$ 6.64 ppm) trop éloignées de celles observées (6.33 et 6.29 ppm). Nous avons utilisé une autre technique, la mesure des moments dipolaires.

Les données de la bibliographie pour des molécules modèles permettent de prévoir les moments dipolaires des isomères **3c Z** et **3c E**: $\mu_Z = 2.8 \pm 0.2$ D, $\mu_E = 1.9 \pm 0.2$ D. L'évaluation des moments dipolaires des isomères de **3c** est effectuée à partir des moments des chloro-2 méthoxy-1 éthylènes *Z* et *E* auxquels on ajoute un incrément de 0.3 D pour tenir compte de l'allongement de la chaîne carbonée (cf. Tableau 6). Les résultats expérimentaux (2.92 ± 0.03 D et 2.27 ± 0.06 D) obtenus à partir d'échantillons séparés par chromatographie gazeuse préparative indiquent sans ambiguïté que l'isomère prédominant possède la configuration *Z*. Ils confirment l'attribution proposée par Ficini [35] établie d'après la différence de réactivité des deux isomères vis-à-vis de la potasse, l'élimination *trans* du bromure d'hydrogène étant favorisée.

Conclusion

En résumé, nous avons montré que les éthers d'énols β -bromés **3** conduisaient rapidement, dans l'éther ou le THF à -70°C , à l'échange halogène-lithium. Dans les conditions où nous avons opéré, les lithiens vinyliques **4b** et **4c trans** n'ont pas été mis en évidence et conduisent aux produits acétyléniques correspondants.

Les réactifs **4 cis** sont plus stables vraisemblablement en raison d'une solvation interne du lithium par l'oxygène [13]; ils réagissent dans des conditions douces (-70 à -50°C) avec les aldéhydes et cétones. L'hydrolyse en milieu basique fournit des hydroxyéthers d'énols qui sont des intermédiaires utiles pour accéder en particulier aux composés 1,5 dicarbonylés [56,57]. L'hydrolyse en milieu acide conduit en quelques minutes à température ambiante aux aldéhydes α -éthyléniques. Nous n'avons jamais isolé, au cours de cette étude, de β -hydroxyaldéhydes. Nous avons particulièrement étudié le lithio-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (**4a**). La facilité d'accès au bromure vinylique correspondant de configuration *Z* et sa réactivité en font un réactif de choix pour la vinylogation des aldéhydes et cétones; des résultats récents du Laboratoire confirment ces propriétés [47,58]. Nous pensons qu'il peut être

comparé aux réactifs les plus efficaces pour l'homologation des aldéhydes et cétones de deux atomes de carbone, récemment recensés par Clive et al. [59].

Partie expérimentale

Les spectres de RMN du ^1H (δ , ppm) ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer R12 (60 MHz), les spectres de RMN du ^{13}C (δ , ppm) sur appareil Varian CFT 20, les spectres IR sur spectrographe Perkin-Elmer Infracord 237 (échantillon à l'état de film), les spectres de masse sur appareil Jeol JMSD 100 couplé à un chromatographe. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage en RMN sont exprimés respectivement en δ et Hertz. Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été réalisées sur appareil Girdel série 30 avec des colonnes de 1.5 m (silicone SE 30 5% sur chromosorb WAW 80-100 mesh ou Ucon Polar 50 HB 2000 polar sur chromosorb WAW). Les chromatographies préparatives en phase gazeuse ont été effectuées sur appareil Girdel série 3000 avec une colonne de 2 m (silicone SE 30 20% sur Chromosorb 45/60 WAW). Les moments dipolaires ont été déterminés à 20 °C en solution dans le benzène selon la méthode d'Halverstadt et Kumler [60] en utilisant les réfractions moléculaires calculées à partir des réfractions de liaison [61]. La technique utilisée a déjà été décrite [62]. Les rapports massiques des solutions de **3c** sont compris entre 3×10^{-3} et 2×10^{-2} .

L'éther et le tétrahydrofuranne ont été distillés sur LiAlH_4 ou sur benzophénone-sodium. Le t-butyllithium a été dosé selon [63].

Ethers d'énols β -bromés (**3**)

Bromo-1 triméthylsiloxo-2 éthylène (3a) [49]. Rendement: 42.5%; Eb 32-40 °C/0.2 mmHg, **3a** Z/**3a** E 96/4; IR: 1640 cm^{-1} (C=C).

3a Z: RMN ^1H (CDCl_3) 6.80 (d, 1H), 5.18 (d, 1H, 3J 4 Hz), 0.2 (s, 9H); RMN ^{13}C (C_6D_6) 142.77 (C-O), 88.87 (C-Br), 0.68 (SiMe_3).

3a E: RMN ^1H (CDCl_3) 6.60 (d, 1H), 5.42 (d, 1H, J 11.3 Hz), 0.1 (s, 9H); RMN ^{13}C (C_6D_6) 146.28 (C-O), 91.58 (C-Br), 1.27 (SiMe_3).

Bromo-2 triméthylsiloxo-1 propène-1 (3b) [50]. Rendement: 62%; Eb 51-59 °C/17 mmHg, **3b** Z/**3b** E 63/37; IR: 1665-1675 cm^{-1} ; RMN ^1H (C_6D_6) **3b** Z: 6.30 (q, J 1.3 Hz, 1H), 1.85 (d, 3H), 0.2 (s, 9H); **3b** E 6.65 (q, J 1.3 Hz, 1H), 2.20 (d, 3H), 0.1 (s, 9H); RMN ^{13}C [50].

Bromo-2 éthoxy-1 butène-1 (3c) [32,35]. Selon [35], à partir d'une mole de butanal, nous avons obtenu après distillation, 98 g d'éther d'énol bromé **3c** (Z/E = 85/15); Rendement: 55%. Après rectification, nous avons retenu pour nos essais d'échange halogène-métal, les fractions suivantes: Eb 55-58 °C/10 mmHg, Z/E = 60/40; 16 g, 9%. Eb 66-68 °C/13 mmHg, Z/E = 95/5; 50 g, 28%.

Le traitement de la première de ces fractions par la potasse sèche selon [35] a conduit à un enrichissement en isomère E (Z/E 15/85). Des échantillons d'une pureté $\geq 99\%$ ont été isolés par chromatographie gazeuse préparative.

3c Z: IR 1675 cm^{-1} (C=C); RMN ^1H (C_6D_6) 5.92 (t, 1H), 3.38 (q, 2H), 2.16 (q, 2H), 1.15 à 0.75 (m, 6H); (CDCl_3) 6.33 (t, 1H), 3.89 (q, 2H), 2.34 (q, 2H), 1.28 (t, 3H), 1.09 (t, 3H); RMN ^{13}C (C_6D_6) 144.81 (C(1)), 105.55 (C(2)), 67.99 (O- CH_2), 29.46 (C(3)), 14.81 (C(4)), 15.22 (O- CH_2 - CH_3).

3c E: RMN ^1H (C_6D_6) 6.10 (t, 1H), 3.27 (q, 2H), 2.58 (q, 2H), 1.15 à 0.75 (m, 6H); (CDCl_3) 6.29 (t, 1H), 3.87 (q, 2H), 2.34 (q, 2H), 1.28 (t, 3H), 1.09 (t, 3H);

RMN ^{13}C (C_6D_6) 144.41 (C(1)), 109.93 (C(2)), 67.99 (O- CH_2), 25.84 (C(3)), 13.21 (O- CH_2 - CH_3), 12.91 (C(4)).

Lithio-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (4a) (cf. Tableaux 1, 2, 7)

Triméthylsiloxy-1 hexène-1 ol-3 (9c). A une solution de 0.45 g de bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (**3a**) (*Z/E* 96/4) (2.3 mmol) dans 15 cm^3 d'éther anhydre, refroidie à -70°C sous azote sec, on ajoute 2.9 cm^3 de t-BuLi 1.45 *M* en solution dans le pentane (4.2 mmol soit 1.8 éq.), en 15 min. Après 75 min à -70°C , on ajoute 0.16 g de butanal (2.2 mmol) dans 1 cm^3 d'éther anhydre. On laisse la température revenir à 0, $+5^\circ\text{C}$ et on additionne 2 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium à 5%, en agitant vigoureusement jusqu'à décoloration de la phase étherée (2 à 3 min). On extrait rapidement à l'éther ($3 \times 20 \text{ cm}^3$), lave à l'eau et sèche la phase organique sur MgSO_4 . Après filtration, on concentre à l'évaporateur rotatif sous un vide de 15 mmHg, puis 1 mmHg. On récupère 0.365 g de **9c**. Rendement: 84%.

Phényl-5 pentadiène-2,4 al (10d). On ajoute goutte à goutte en 10 min à -70°C , avec agitation sous atmosphère d'azote sec, 2.2 cm^3 de t-BuLi 1.8 *M* en solution dans le pentane (4 mmol, 1.8 éq.) à une solution de 0.43 g de bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (2.2 mmol) dans 15 cm^3 d'éther anhydre. On poursuit l'agitation pendant 80 à 90 min à une température comprise entre -70 et -75°C . On ajoute 0.28 g de cinnamaldéhyde (2.1 mmol) à -70°C en 5 min. Après 30 min à cette température, on laisse la température remonter à 0°C en 20 min, puis on additionne une solution de 2 cm^3 d'acide chlorhydrique 1.6 *N* dans 15 cm^3 de THF. Après 30 min d'agitation à 20°C , on extrait à l'éther ($3 \times 10 \text{ cm}^3$), sèche sur MgSO_4 , filtre, évapore les solvants et distille 0.285 g de **10d**. Rendement: 82%.

Diméthyl-4,4 triméthylsiloxy-1 pentène-1 ol-3 (9b). On ajoute goutte à goutte en 10 min 1.8 cm^3 d'une solution de t-butyllithium 1.2 *M* dans le pentane (2.2 mmol) à une solution de 0.43 g de bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (**3a**) (*Z/E* 96/4) (2.2 mmol) dans 15 cm^3 d'éther anhydre, sous agitation et sous azote. Après 20 min à -70°C , on ajoute 0.18 g de diméthyl-2,2 propanal (2.1 mmol) dans 1 cm^3 d'éther. On laisse la température remonter à 0°C puis traite par 2 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium à 5% pendant 10 min sous agitation, jusqu'à décoloration de la solution hétérogène. On extrait à l'éther ($3 \times 10 \text{ cm}^3$) et après séchage sur MgSO_4 , on obtient 0.265 g de **9b**. Rendement: 60%.

Lithio-2 triméthylsiloxy-1 propène-1 (4b cis)

Méthyl-2 phényl-3 propène-2 al (6b). A 0.63 g de bromo-2 triméthylsiloxy-1 propène-1 (**3b**) (*Z/E* 70/30) dans 20 cm^3 de THF anhydre, refroidi à -70°C sous azote sec, on ajoute 4 cm^3 d'une solution de t-butyllithium 1.45 *M* dans le pentane (5.8 mmol, 1.9 éq.). Après 14.5 h à cette température, on ajoute 0.31 g de benzaldéhyde (2.9 mmol) en solution dans 1 cm^3 de THF, puis on laisse la température remonter à 0°C en 30 min environ. On traite par 4 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à 10% pendant 30 min sous agitation. On extrait à l'éther ($3 \times 20 \text{ cm}^3$), neutralise la phase organique par une solution de CO_3Na_2 à 5%, sèche sur MgSO_4 , filtre et concentre sous 15, puis sous 1 mmHg. On obtient 0.27 g (Rendement: 62%) d'un produit brut constitué de **6b** (68%) et de phényl-1 butyne-2 ol-1 (**7b**, 32%). Par distillation, on obtient l'aldéhyde **6b** avec une pureté de 85%.

6b: IR 1675 cm^{-1} (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C); RMN ^1H (CDCl_3) 9.55 (s, 1H), 7.48 (m, 5H), 7.38 (s, 1H), 2.05 (d, *J* 1.5 Hz, 3H) [9b,65].

TABLEAU 7

COMPOSÉS DE STRUCTURE 9 ET 10 OBTENUS PAR RÉACTION DU LITHIO-1 TRIMÉTHYLSILOXY-2 ÉTHYLÈNES 4a AVEC LES DÉRIVÉS CARBONYLÉS

Composé	Eb (°C/mmHg)	IR (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (CDCl ₃) δ (ppm)	m/e (%)	Lit.
5a		1655 3420	7.40 à 7.35 (m, 5H), 6.29 (d, J 6 Hz, 1H), 5.73 (d, J 8 Hz, 1H), 4.85 (dd, J 6 et 8 Hz, 1H), 0.20 (s, 9 H), 2.75 (s large, 1 H, éch. D ₂ O)		
9b		1660 3450	6.27 (d, J 6 Hz, 1H), 4.60 (dd, J 6 et 7.3 Hz, 1H), 4.22 (d, J 7.3 Hz, 1H), 0.9 (s, 9H), 0.20 (s, 9H), 3.1 (s large, 1H, éch. D ₂ O)		
9c		1658 3400	6.20 (d, J 4.7 Hz, 1H), 5.35 (m, 1H), 4.56 (m, 1H), 1.90 à 1.10 (m, 4H), 1.10 à 0.8 (t, 3H), 0.20 (s, 9H), 3.2 (s large, 1 H, éch. D ₂ O)		
9e		1655 3420	6.05 (d, J 6.7 Hz, 1H), 4.53 (d, J 6.7 Hz, 1H), 1.5 à 1.0 (m, 10H), 0.15 (s, 9H), (s large, 1 H éch. D ₂ O)		
6a	70-75/0.8	1665 1630	9.72 (d, J 6.7 Hz, 1 H), 7.6 à 7.3 (m, 6H), 6.68 (dd, J 6.7 et 16 Hz, 1H)		

10b	45-50/14	1695 1638	9.56 (d, <i>J</i> 7.3 Hz, 1H), 6.83 (d, <i>J</i> 16 Hz, 1H), 6.03 (dd, <i>J</i> 7.3 et 16 Hz, 1H), 1.15 (s, 9H)	13
10c	40/15	1695 1645	9.53 (d, <i>J</i> 7.3 Hz, 1H), 6.92 (m, 1H), 6.10 (m, 1H), 2.35 (q, 2H), 1.8 à 0.8 (m, 5H)	29b, 61
10d	115-120/0.1	1675 1625	9.55 (d, <i>J</i> 8 Hz, 1H), 7.5 à 6.9 (s, 8H), 6.25 (dd, <i>J</i> 8 et 14.7 Hz, 1H)	21b
10e	55-60/0.8	1670 1630	10.0 (d, <i>J</i> 8 Hz, 1H), 5.82 (d de t, <i>J</i> 8 et < 1, 1H), 2.85 à 2.55 (m, 2H), 2.35 à 2.05 (m, 2H), 1.8 à 1.5 (m, 6H)	64,65
10f	115-120/0.1	1670 1615	10.27 (d, <i>J</i> 8 Hz, 0.25 H), 10.14 (d, <i>J</i> 8 Hz, 0.75 H), 7.05 à 5.57 (m, 3H), 2.33 (d, <i>J</i> < 1 Hz, 0.75 H), 2.13 (d, <i>J</i> < 1 Hz, 0.25 H), 2.07 à 1.53 (m, 6H), 1.73 (s, 3H), 1.07 (s, 6H)	66

158 (87), 157 (29), 130 (48), 129 (100), 128 (64), 127 (29), 115 (42), 104 (8), 103 (10), 102 (13), 81 (15), 78 (16), 64 (21), 51 (29), ...
124 (79), 123 (13), 109 (24), 96 (47), 95 (100), 91 (24), 81 (74), 80 (79), 79 (42), 67 (84), 55 (52), 53 (47), ...
218 (8), 203 (8), 199 (11), 193 (14), 189 (16), 185 (11), 178 (19), 143 (25), 129 (22), 123 (14), 121 (27), 120 (25), 119 (58), 110 (27), 105 (44), 94 (25), 92 (22), 90 (28), ... 43 (55), 42 (39), ... 32 (33), 28 (100), ...

TABLEAU 8

COMPOSÉS DE STRUCTURE 11 ET 12 OBTENUS PAR RÉACTION DU LITHIO-2 ÉTHOXY-2 BUTÈNE-1 4c AVEC LES DÉRIVÉS CARBONYLÉS

	IR cm^{-1}	RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm)
5c	1670	7.45 à 7.20 (m, 5H), 5.92 (t, $J \leq 1$ Hz, 1H), 5.62 (t, $J \leq 1$ Hz, 1H), 3.75 (q, 2H),
	3440	1.92 (q, 2H), 1.25 (t, 3H), 0.90 (t, 3H), 3.2 (s, 1H, éch. D_2O)
11b	1668	5.89 (t, $J \leq 1$ Hz, 1H), 3.8 (s, 1H), 3.73 (q, 2H), 1.98 (q, 2H), 1.13 (t, 3H),
	3420	1.05 (t, 3H), 0.95 (s, 9H), 3.3 (s, 1H, éch. D_2O)
11c	1660	5.70 (t, $J < 1$ Hz, 1H), 3.85 (q, 2H), 2.06 (q, 2H), 1.95 à 1.50 (m, 10H),
	3450	1.35 (t, 3H), 1.10 (t, 3H), 4.2 (s, 1H, éch. D_2O)
11d	1660	7.40 à 7.15 (m, 5H), 5.84 (t, $J \leq 1$ Hz, 1H), 3.68 (q, 2H), 1.98 (q, 2H),
	3460	1.62 (s, 3H), 1.10 (t, 3H), 0.95 (t, 3H), 3.5 (s, 1H, éch. D_2O)
6c	1685	9.50 (s, 1H), 7.40 (s, 5H), 7.15 (s, 1H), 2.25 (q, 2H), 1.10 (t, 3H)
	1635	
12b	1695–1690	9.37 (s, 1H), 6.33 (s, 1H), 2.42 (q, 2H), 1.26 (s, 9H), 0.98 (t, 3H)
	1635	
12c	1665	10.30 (s, 1H), 2.33 (q, 2H), 2.30 à 1.40 (m, 10H), 0.93 (t, 3H)
	1625	
12d	1670	9.35 (s, 1H), 7.30 à 7.10 (m, 5H), 2.35 (s, 3H), 2.09 (q, 2H), 1.02 (t, 3H)
	1615	

7b: IR 2215 cm^{-1} faible ($\text{C}\equiv\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) 7.30 (m, 5H), 5.35 (q, J 2 Hz, 1H), 1.85 (d, J 2 Hz, 3H), 3.35 (s, éch. D_2O , 1H).

Méthyl-2 phényl-3 triméthylsiloxy-1 propène-1 ol-3 (5b) L'échange halogène-métal est effectué dans l'éther. On opère comme précédemment à partir de **3b** (Z/E 70/30). Le temps de contact après l'addition de $t\text{-BuLi}$ (1.8 équ.) est de 1 h. On hydrolyse par 2 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium à 5% et isole un produit brut constitué de méthyl-2 phényl-3 triméthylsiloxy-1 propène-1 ol-3 (**5b**, 72%) et d'alcool acétylénique **7b** (28%).

IR: 3450 cm^{-1} (OH), 1668 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) 7.35 (m, 5H), 6.15 (q, 1H), 5.80 (s, 1H), 2.9 (s large, 1 H éch. D_2O), 1.42 (d, J 1.3 Hz, 3H), 0.18 (s, 9H).

Ethoxy-1 lithio-2 butène-1 (4c cis) (cf. tableaux 5 et 8)

Ethoxy-1 éthyl-2 phényl-3 propène-1 ol-3 (5c) A une solution de 0.89 g de bromo-2 éthoxy-1 butène-1 (**3c**) (Z/E 95/5) (5 mmol) dans 20 cm^3 de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte sous azote 8 cm^3 d'une solution de $t\text{-butyllithium}$ 1.24 M dans le pentane (2 équ.), en 10 min à une température $\leq -65^\circ\text{C}$. Après 10 min à cette température, on ajoute 0.53 g de benzaldéhyde (5 mmol) dans 10 ml de THF. Après 30 min à -70°C , on laisse la température revenir à 0°C (20 min) et traite par 10 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium à 5%. Après extraction à l'éther, on sèche sur MgSO_4 et élimine les solvants sous 15 puis 0.5 mmHg. On obtient 0.77 g de **5c** (Rendement: 75%). Eb $152\text{--}155^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$. Le spectre de masse est celui de l'aldéhyde **6c**.

Benzylidene-2 butanal (6c). On opère comme précédemment, l'hydrolyse est effectuée par 2 cm^3 d'acide chlorhydrique à 10%. Après extraction, on isole l'aldéhyde **6c** (Rendement 83%). Spectre de masse: m/e (%): 160 (100), 159 (87.5), 145 (21), 131 (33), 129 (21), 117 (49), 115 (49), 91 (44)... 71 (21)...

Hydroxy-1 phényl-1 pentyne-2 (7c). On opère comme précédemment à partir de **3c** (Z/E 95/5). Après l'addition du t-butyllithium, on laisse 17 h à $-55/-60^{\circ}\text{C}$ (Tableau 4, essai 4). Le benzaldéhyde est additionné et laissé 3 h à -65°C . Après traitement et élimination des solvants sous 0.5 mmHg, on obtient 0.65 g de **7c**. Rendement 81%. IR: 3420 cm^{-1} (OH), 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) 7.3–7.1 (m, 5H), 5.40 (t, J 1.3 Hz, 1H), 2.25 (q, 2H), 1.15 (t, 3H), (s, 1H, éch. D_2O); Spectre de masse: m/e (%): 160 (100), 159 (44), 145 (19), 144 (12), 143 (17), 131 (58.5), 117 (22), 115 (29), 105 (32), 103 (29), 91 (29)... 77 (58.5).

Remerciements

Nous remercions Madame N. Poirier pour la préparation d'éthers d'énols triméthylsilylés, Madame S. Chapelle, Monsieur J.P. Machère et Madame Mabillais pour la réalisation des spectres de masse et de ^{13}C et les mesures de moments dipolaires, ainsi que la D.G.R.S.T. pour une allocation à l'un d'entre nous (F.T.).

Bibliographie

- 1 G. Wittig, H.D. Frommelt et P. Suchanek, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2 (1963) 683.
- 2 G. Wittig et H. Reiff, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 7 (1968) 7.
- 3 G. Stork et S. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2178.
- 4 T. Cuvigny et H. Normant, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 268 (1969) 1380.
- 5 T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 3976.
- 6 G. Stork et J. Benaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5938.
- 7 T. Cuvigny, J.F. Leborgne, M. Larchevêque et H. Normant, *Synthesis*, (1976) 237.
- 8 J.F. Leborgne, M. Larchevêque et H. Normant, *Synthesis*, (1976) 237.
- 9 (a) E.J. Corey et D. Enders, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 3; (b) E.J. Corey, D. Enders et M.G. Bock, *ibid.*, (1976) 7; (c) E.J. Corey et D. Enders, *ibid.*, (1976) 11.
- 10 W.G. Kofron et M.K. Yeh, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 439.
- 11 J. Ficini, S. Falou, A.M. Touzin et J. d'Angelo, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 3589.
- 12 R.H. Wollenberg, K.F. Albizzati et R. Peries, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7365.
- 13 K.S.Y. Lau et M. Schlosser, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 1595.
- 14 L. Duhamel et F. Tombret, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 3741.
- 15 M.C. Pirrung et Jim Ru Hwu, *Tetrahedron Lett.*, 94 (1983) 565.
- 16 L. Duhamel et J.M. Poirier, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8356.
- 17 L. Duhamel et J.M. Poirier, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 3585.
- 18 (a) L. Duhamel et J.M. Poirier, *Bull. Soc. Chim. France*, II (1982) 297; (b) L. Duhamel, J.M. Poirier et N. Tedga, *J. Chem. Res.*, (1983) (S) 222, (M) 2101; (c) N. Tedga, thèse 3ème Cycle, Rouen, 1981.
- 19 L. Duhamel, J. Chauvin et A. Messier, *J. Chem. Res.*, (1982) (S) 48, (M) 619.
- 20 (a) S. Trippett et D.M. Walker, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2130; (b) W. Nagata et Y. Hayase, *J. Chem. Soc.*, C, (1969) 460; (c) T.M. Cresp, M.V. Sargent et P. Vogel, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1974) 37; (d) A.I. Meyers, K. Tomioka et H.P. Fleming, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 3788.
- 21 (a) A.I. Meyers, A. Nabeya, H.W. Adickes, J.M. Fitzpatrick, G.R. Malone et I.R. Politzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 764; (b) A.I. Meyers, A. Nabeya, H.W. Adickes, I.R. Politzer, G.R. Malone; A.C. Kovelesky, R.L. Nolen, R.C. Portnoy, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 36; (c) A.I. Meyers, R. Munavu, J. Durandetta, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3929.
- 22 J.F. Arens, *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 2, Interscience Pub, 1960, p. 118, 157, 161.
- 23 (a) M. Muller-Cunradi et K. Pierroh, U.S. Patent 2165962, 1936; *Chem. Abstr.*, P25/5436; (b) T. Mukaiyama, K. Banno et K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7503.
- 24 A. Marcou et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 1400.
- 25 A. Alexakis, A. Commerçon, C. Coulestantos et J.F. Normant, *Tetrahedron*, 40 (1984) 715.
- 26 T. Reichstein et J. Baud, *Helv. Chim. Acta*, 20 (1937) 892.
- 27 A. Gabert et H. Normant, *C. R. Acad. Sci.*, 235 (1952) 1407.
- 28 H. Normant et J.C. Montaigne, *C. R. Acad. Sci.*, 235 (1952) 1656.

- 29 H. Gilman et D.S. Melstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1655.
- 30 R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. France*, (1952) 808.
- 31 J. Ficini, P. Kahn, S. Falou et A.M. Touzin, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 67.
- 32 J. Ficini et H. Normant, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 267 (1953) 731.
- 33 R. Quelet et J. d'Angelo, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 1503.
- 34 J. Ficini, P. Kahn, S. Falou et A.M. Touzin, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 67.
- 35 J. Ficini, *Bull. Soc. Chim. France*, (1954) 1367.
- 36 J. Ficini et J.C. Depezay, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 937.
- 37 G. Stork et P.F. Hudrlik, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4462.
- 38 G. Stork et P.F. Hudrlik, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4464.
- 39 H.O. House, W.F. Fischer Jr. M. Gall, T.E. Mc Laughlin et N.P. Peet, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3429.
- 40 R. Paul et S. Tchelitcheff, *C. R. Acad. Sci.*, 235 (1952) 1226.
- 41 J.E. Baldwin, G.A. Hofle et O.W. Lever Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7125.
- 42 J. Hartmann, M. Stähle et M. Schlosser, *Synthesis*, (1974) 888.
- 43 O. Riobbé, A. Lebouc et J. Delaunay, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 284 (1977) 281
- 44 J. Hartmann, R. Muthukrishnan et M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 247.
- 45 C.J. Kowalski, M.L. O'Dowd, M.C. Burke et K.W. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5411.
- 46 C.J. Kowalski, A.E. Weber et K.W. Fields, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 5088.
- 47 J.P. Lecouvé, *Diplome d'Etudes Approfondies*, Rouen 1982.
- 48 G. Dauphin, B. Jamilloux, A. Kergomard et D. Planat, *Tetrahedron*, (1977) 1129.
- 49 M. Zembayashi, K. Tamao et M. Kumada, *Synthesis*, (1977) 422.
- 50 L. Duhamel, F. Tombret et J.M. Poirier, O.P.P.I., sous presse.
- 51 G.J. Martin et M.L. Martin, *Progress in NMR Spectroscopy. Stereochemistry of Double Bonds*, vol. 8, part. 3, p. 184, Alouzey, Paris, 1971.
- 52 U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon et S. Sternhell, *Tetrahedron*, (1969) 691.
- 53 A.L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, vol 2, Raha Enterprises, 1974.
- 54 B.A. Trofimov, V.B. Modonov, T.N. Bazhenova, B.I. Istomin, N.A. Nedolya, M.L. Alpert, G.C. Efreмова et S.P. Sitnikova, *Izk. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1979) 89.
- 55 E. Taskinen, E. Kukkamäki et H. Kotilainen, *Tetrahedron*, 34 (1978) 1203
- 56 P. Duhamel, J.M. Poirier et G. Tavel, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 43
- 57 P. Duhamel, J.M. Poirier et L. Hennequin, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 1471.
- 58 B. Contreras, *Diplome d'Etudes Approfondies*, Rouen 1983.
- 59 D.L.J. Clive, V. Farina et P.L. Beaulieu, *J. Org. Chim.*, 47 (1982) 32 (réf. 47-49).
- 60 I.F. Halverstadt et W.D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2988.
- 61 A.I. Vogel, W.T. Cresswell, G.H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, (1952) 514.
- 62 G. Le Coustumer, R. Pinel et Y. Mollier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 1243.
- 63 L. Duhamel et J.C. Plaquevent, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 3404.
- 64 G. Wittig et P. Suchanek, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1966) 347.
- 65 G. Rousseau, P. Le Perchec et J.M. Conia, *Synthesis*, (1978) 67.
- 66 O. Isler, *Caretonoids*, Birkhäuser Verlag, Basel, 1971, p. 350.