

ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE DE LA SUBSTITUTION DES CARBANIONS PAR DES DERIVES ALLYLIQUES CATALYSEE AU PALLADIUM. OBTENTION SELECTIVE DE COMPOSES A CARBONE QUATERNAIRE

THÉRÈSE CUVIGNY, MARC JULIA* et C. ROLANDO

Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 25 novembre 1984)

Summary

The influence of the leaving groups, carbanions and ligands on π -allylpalladium has been investigated in the substitution of primary or tertiary terpene derivatives. Conditions have been found under which the substitution takes place essentially at one or the other end of the allylic system. This provides a new and convenient way to obtain compounds with quaternary carbon atoms, which has been exemplified by the synthesis of 3,3-dimethyl-4-pentenitrile.

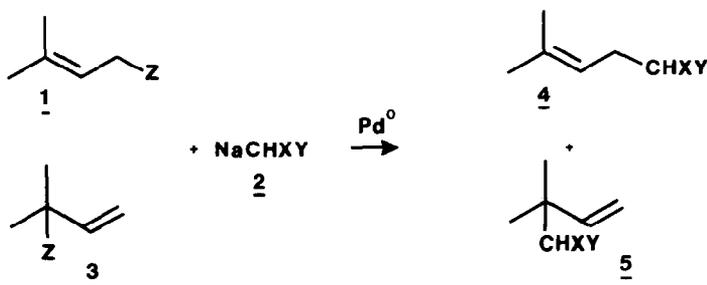
Résumé

On a étudié l'influence de divers facteurs: groupes partants, carbanions, ligands sur la distribution des isomères formés dans la réaction du titre. Il est apparu possible de choisir ces facteurs pour avoir, à volonté, non seulement la sélectivité en dérivé primaire mais également en dérivé tertiaire ce qui conduit à des composés à carbone quaternaire. Une synthèse commode du diméthyl-3,3 pentène-4 nitrile précurseur de l'acide illustre ce résultat.

Introduction

L'alkylation catalysée au palladium des carbanions stabilisés par les dérivés allyliques est une réaction bien connue [1–4]. Cependant, les facteurs gouvernant la régiochimie de cette réaction sont encore mal délimités. La remarquable régiochimie obtenue lors de l'addition catalysée au palladium de l'acide benzènesulfonique à l'isoprène ou lors de la substitution catalysée par le même métal de l'acétate d' α, α -diméthylallyle par le benzènesulfinate de sodium [5,6], qui conduisent sélectivement à l'isomère tertiaire, nous a amenés à essayer d'étendre cette sélectivité à la création d'une liaison carbone-carbone.

SCHEMA 1



1, 3: u, Z = OAc; v, Z = *p*-tolyl SO₂

	X	Y		X	Y
2, 4, 5:	a, COOEt	COOEt	e,	CN	COOMe
	b, COOMe	COOMe	f,	CN	CN
	c, COCH ₃	COOEt	g,	PhSO ₂	COOEt
	d, CN	COOEt	h,	PhSO ₂	COMe

A. Etude de l'alkylation catalysée au palladium

La très grande diversité de la régiosélectivité observée dans l'alkylation des carbanions stabilisés par les dérivés allyliques lors de la catalyse par le palladium [1-4,7-25] suivant le substrat, le dérivé malonique et le catalyseur nous a incités à mener une étude assez systématique des différents paramètres régissant la substitution des dérivés prényliques primaires **1** ou tertiaires **3** (Schéma 1).

Le Tableau 1 résume les résultats obtenus en gardant comme paramètres fixes le catalyseur et les conditions de la réaction. Le tétrakis(triphénylphosphine) palladium Pd(TPP)₄ en présence d'un excès de phosphine (catalyseur A), et le bis(diphénylphosphinoéthane) palladium Pd(DPPE)₂ en présence également d'un excès de phosphine (catalyseur B) ont été choisis pour cette étude, le catalyseur A (Pd(TPP)₄) en raison de ses utilisations très variées, le catalyseur B (Pd(DPPE)₂) pour les rendements en général plus élevés obtenus avec ce réactif.

Le Tableau 1 met en évidence la très grande diversité des résultats obtenus dans cette réaction, les valeurs extrêmes allant de 95% de dérivé tertiaire (entrée 6, catalyseur A) à 100% de dérivé primaire (entrée 11, catalyseur B). Le Tableau 1 montre que dans tous les cas la proportion d'isomère tertiaire est meilleure avec Pd(TPP)₄, TPP (catalyseur A) qu'avec Pd(DPPE)₂, DPPE (catalyseur B). L'influence du catalyseur sera étudiée ultérieurement. On voit que lorsque la réaction a lieu la régiochimie est relativement indépendante du nucléofuge (par exemple entrée 1, catalyseur A, substrat **3u** (Z = OAc), 73% tertiaire, entrée 8, même catalyseur, substrat **3v** (Z = SO₂Ph), 77% tertiaire; entrée 13, catalyseur B, substrat **1u** (Z = OAc), 69% primaire, entrée 15, même catalyseur substrat **1v** (Z = *p*-tolyl SO₂), 66% primaire). De même, on remarque que le rapport des isomères est relativement indépendant de la régiochimie du substrat de départ (entrée 1, catalyseur A, substrat **3u** (Z = OAc), 73% tertiaire; entrée 13, même catalyseur, substrat **1u** (Z = OAc), 71% tertiaire). Ces résultats sont en bon accord avec un mécanisme de type π -allyl [14].

TABLEAU 1

INFLUENCE DU SUBSTRAT (acétate/sulfone; primaire/tertiaire) ET DU DÉRIVÉ MALONIQUE SUR LA RÉGIOCHIMIE DANS LA SUBSTITUTION DES DÉRIVÉS EN C(5) ^a

Entrée	Substrat	Dérivé malonique		Catalyseur A ^{b,e}			Catalyseur B ^{c,e}		
		X	Y	Rendement (%) ^d	Isomère (%)		Rendement (%) ^d	Isomère (%)	
					primaire	tertiaire		primaire	tertiaire
1	3(OAc)	COOEt	COOEt	62	27	73	100	63	37
2	3(OAc)	COOMe	COOMe	80	20	80	–	–	–
3	3(OAc)	COCH ₃	COOEt	88	45	55	95	60	40
4	3(OAc)	CN	COOEt	100	14	86	78	27	73
5	3(OAc)	CN	COOMe	79	6	94	–	–	–
6	3(OAc)	CN	CN	98	5	95	96	21	79
7	3(OAc)	SO ₂ Ph	COOEt	90	67	33	62	92	8
8	3(SO ₂ - <i>p</i> -tolyl)	COOEt	COOEt	88	23	77	92	67	33
9	3(SO ₂ - <i>p</i> -tolyl)	COCH ₃	COOEt	100	43	57	85	91	9
10	3(SO ₂ - <i>p</i> -tolyl)	CN	COOEt	100	11	89	0	–	–
11	3(SO ₂ - <i>p</i> -tolyl)	SO ₂ Ph	COOEt	94	70 ^f	30 ^f	95	100 ^f	0 ^f
12	3(SO ₂ - <i>p</i> -tolyl)	SO ₂ Ph	COMe	60	100 ⁱ	0 ^f	73	100 ^f	0 ^f
13	1(OAc)	COOEt	COOEt	95	29	71	94 ^g	69	31
14	1(OAc)	CN	COOEt	90	14	86	5	–	–
15	1(SO ₂ - <i>p</i> -tolyl)	COOEt	COOEt	0 ^h	–	–	100 ^g	66	34
16	1(SO ₂ - <i>p</i> -tolyl)	CN	COOEt	0	–	–	–	0	–

^a Conditions des essais: dérivé allylique 0.5 mmol, sel de sodium du dérivé malonique 1 à 1.5 mmol, THF 6 cm³, reflux 36 h. ^b Catalyseur A: Pd(TPP)₄, 5% (25 μmol), TPP, 20% (100 μmol). ^c Catalyseur B: Pd(DPPE)₂, 5% (25 μmol), DPPE, 5% (25 μmol). ^d Rendement en produit isolé. ^e Dosage par RMN ¹H et chromatographie en phase vapeur (colonne capillaire). ^f Dosage par RMN ¹H et chromatographie en phase vapeur (colonne chargée). ^g Quantité de catalyseur doublée. ^h En accord avec la réf. 12.

Au niveau des dérivés maloniques, il semble que le facteur dominant soit l'encombrement stérique. Ainsi l'acétylacétate d'éthyle et le malononitrile qui ont sensiblement le même pK donnent respectivement 55 et 95% de dérivés tertiaires (catalyseur A, substrat **3u** (Z = OAc), entrées 3 et 6). Le phénylsulfonylacétate d'éthyle est dans le cas du tétrakis(triphénylphosphine) palladium le seul dérivé malonique à conduire majoritairement à l'isomère primaire.

Les très fortes proportions en dérivés tertiaires obtenues avec le malononitrile et même le cyanoacétate d'éthyle nous ont incités à étudier plus en détail cette réaction: il était en effet intéressant d'examiner jusqu'à quelle sélectivité on pouvait amener cette attaque tertiaire d'un système allylique.

Vu l'influence importante du catalyseur, une étude a été conduite sur la réaction de substitution de l'acétate d' α,α -diméthylallyle **3u** par le cyanoacétate d'éthyle. Ce dérivé malonique a été choisi de préférence au malononitrile pour son bon compromis entre réactivité et sélectivité. Pour réaliser cette étude on a utilisé les catalyseurs précédents et également comme source de palladium le chlorure de π -allylpalladium Pd(π -allyl)Cl₂ dont les ligands initiaux sont facilement déplaçables et qui donne les meilleurs résultats dans la synthèse des sulfones tertiaires par substitution des acétates [5,6]. D'autre part, ce catalyseur étant un dérivé du palladium(II) présente l'avantage d'être stable et de mieux se conserver que les complexes du palladium(0).

Le Tableau 2 montre que les ligands bidendate diphénylphosphinoéthane (entrée 2), dibenzylidèneacétone (entrées 3 et 4) défavorisent la formation de l'isomère tertiaire. Pour les réactions effectuées à partir du Pd(π -allyl)Cl_{1/2} on voit que la triphénylphosphine donne une bien meilleure sélectivité à rendement égal que les phosphites (entrée 6, triéthyl phosphite, rendement 100%, 70% tertiaire; entrée 12, triphénylphosphine, rendement 98.5%, 93% tertiaire).

L'utilisation du bis(dibenzylidèneacétone) palladium [13] au lieu de Pd(π -allyl)Cl_{1/2} en présence de phosphite conduit à une proportion analogue de dérivé tertiaire (entrée 3, Pd(DBA)₂, P(O-i-Pr)₃, rendement 60%, 55% tertiaire; entrée 7 Pd(π -allyl)Cl_{1/2}, rendement 94%, 50% tertiaire).

Le phényl-1 méthyl-3 phospholène [26,27,28] conduit lui aussi à une régiochimie médiocre (entrée 13). On remarque que l'addition d'un ligand de type π acide, anhydride maléique ou quinone selon J.J. Schwartz [20,21,22] diminue la sélectivité en faveur de l'isomère tertiaire.

Il est difficile de rationaliser ces résultats [19]. En effet, ces manipulations étant catalytiques en métal de transition les ligands et contre-ions présents dans l'espèce réactive ne sont pas facilement déterminables. Or, on sait que la régiochimie de la substitution des complexes π -allyliques du palladium dépend fortement de la charge du complexe [29], de la nature des ligands [1-4,20-22], de l'attaque interne ou externe du nucléophile [30] et de l'équilibre entre complexes π et σ [14,29,31].

TABLEAU 2

INFLUENCE DU CATALYSEUR ET DES LIGANDS SUR LA RÉGIOCHIMIE DE LA SUBSTITUTION DE l' α, α -DIMÉTHYLLALLYLACÉTATE PAR LE CYANACÉTATE D'ÉTHYLE SODÉ ^a

Entrée	Catalyseur ^b	Ligand (%)	θ (°C)	<i>t</i> (h)	Rendement ^c (%)	Isomère ^d %	
						primaire 4d	tertiaire 5d
1	A	TPP(20)	65	36	100	14	86
2	B	DPPE(5)	65	36	78	27	73
3	C	P(O-i-Pr) ₃ (20)	20	60	60	45	55
4	C	PPh(O-i-Pr) ₂ (20)	20	60	60	31	69
5	D	néant	65	36	16	35	65
6	D	P(OEt) ₃ (15)	20	60	100	30	70
7	D	P(O-i-Pr) ₃ (20)	20	60	94	50	50
8	D	P(OPh) ₃ (20)	20	60	62	44	56
9	D	PPh(O-i-Pr) ₂ (20)	20	60	88	28	72
10	D	TPP(5)	20	72	82	6	94
11	E	TPP(5)	20	72	84 ^e	7	93
12	F	TPP(2.25)	20	72	98,5 ^f	7	93
13	D	^g (20)	20	48	90	45	55
14	D	TPP(5) ^h	45	36	85	11	89
15	D	TPP(5) ⁱ	20	48	90	10	90
16	D	P(OEt) ₃ (5) ^h	45	36	89	42	58
17	D	P(OEt) ₃ (5) ⁱ	20	48	75	33	67

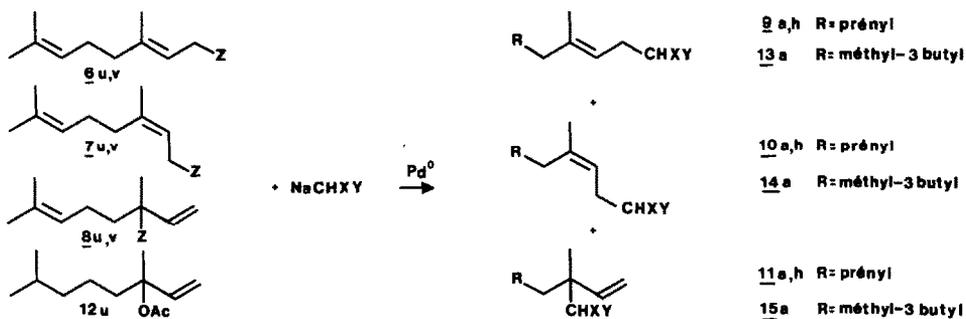
^a Conditions des essais: α, α -diméthyllallylacétate 0.5 mmol, cyanacétate d'éthyle sodé 1 à 1.5 mmol, THF 6 ml. ^b Catalyseur A: Pd(TPP)₄, 5% (25 μ mol); B: Pd(DPPE)₂, 5% (25 μ mol); C: Pd(DBA)₂, 5% (25 μ mol), D: Pd(π -allyl)Cl_{1/2}, 5% (25 μ mol); E: Pd(π -allyl)Cl_{1/2}, 2.5% (12.5 μ mol); F: Pd(π -allyl)Cl_{1/2}, 1.25% (6.25 μ mol). ^c Rendement en produit isolé. ^d Dosage par RMN ¹H et chromatographie en phase vapeur (colonne capillaire). ^e Echelle 2 mmol de substrat. ^f Echelle 4 mmol de substrat, cyanacétate sodé 6 mmol. ^g Ph PCH₂CH₂CMeCH (réf. 14). ^h Anhydride maléique 10% (50 μ mol). ⁱ Quinone 10% (50 μ mol).

On remarque cependant que l'on peut obtenir avec une bonne régiochimie (93%) et un très bon rendement (98.5%) le produit tertiaire souhaité en présence d'une quantité faible de catalyseur (1.25%) et de phosphine (2.5%) (entrée 12).

Il a été montré récemment qu'une orientation majoritaire de la réaction en faveur de l'isomère tertiaire pouvait être obtenue par catalyse de la substitution des dérivés allyliques au nickel [32], au molybdène [33,34] ou au tungstène [35]. La catalyse au fer [36,37] conduit plutôt au dérivé primaire.

Nous avons essayé d'étendre ces résultats aux monoterpènes de squelette géranyle ou néryle (Schéma 2). Le Tableau 3 est analogue au Tableau 1 pour les substrats en

SCHEMA 2



C(5) et rassemble les résultats obtenus en gardant les conditions de la réaction constantes. Un rapide examen du tableau montre que, contrairement aux dérivés en C(5), les isomères en C(10) primaire et tertiaire ne conduisent plus aux mêmes résultats. Pour les dérivés tertiaires, acétates et sulfones, les conclusions tirées des réactions en C(5) restent valables même si la réaction est beaucoup moins sélective à catalyseur et substrat comparables (ainsi pour la substitution des acétates par le malonate d'éthyle: C(5) Tableau 1, entrée 1, catalyseur A tertiaire 73%, catalyseur B tertiaire 37%; C(10), Tableau 3, entrée 1, catalyseur A tertiaire 38%, catalyseur B tertiaire 17%). La réaction des dérivés tertiaires est insensible au nucléofuge (Tableau 3, entrée 1, catalyseur A, acétate de linalyle: tertiaire 38%, primaire 62% *E/Z* 79/21; entrée 7, catalyseur A, linalyl *p*-tolylsulfone: tertiaire 40%, primaire 60%, *E/Z* 75/25) et l'accroissement de l'encombrement de l'anion fait augmenter la proportion de dérivé primaire (Tableau 3, catalyseur A, linalylacétate, entrée 4, malononitrile: tertiaire 74%, entrée 5, phénylsulfonylacétate d'éthyle, primaire 100%). On remarque d'autre part qu'à partir des substrats tertiaires le catalyseur règle le rapport *E/Z* dans les produits obtenus, la valeur moyenne étant 80/20 pour le tétrakis(triphénylphosphine) palladium et 60/40 pour le bis(diphénylphosphinoéthane) palladium, la seule exception étant le dérivé le plus encombré, le phénylsulfonylacétate d'éthyle qui conduit à des valeurs inférieures (60/40 et 55/45, respectivement).

Les résultats des dérivés du géranyle et du néryle apparaissent comme "anormaux" vis-à-vis des résultats précédents; ils sont cependant en accord avec ceux obtenus par Trost [8,11] et par Fiaud [13,14]. Dans le cas de l'acétate de géranyle la stéréochimie de la double liaison est préservée dans le dérivé primaire obtenu et il y a très peu d'isomère tertiaire (Tableau 3, entrées 12, 13, 14). On observe dans le cas de l'acétate de néryle la conservation de la stéréochimie lors de la substitution par le malonate

TABLEAU 3
 INFLUENCE DU SUBSTRAT (acétate/sulfone; primaire/tertiaire) ET DU DÉRIVÉ MALONIQUE SUR LA RÉGIOCHIMIE DE LA SUBSTITUTION DES
 DÉRIVÉS EN C(10)^a

Entrée	Substrat	Dérivé malonique		Catalyseur A ^b			Catalyseur B ^c						
		X	Y	Rendement ^d		tertiaire	Rendement ^d		tertiaire				
				primaire	E + Z		primaire	E + Z					
1	8(OAc)	COOEt	COOEt	80	62 ^e	79	21	38	100	83 ^e	64	36	17
2	8(OAc)	COCH ₃	COOEt	98	82 ^e	81	19	18	95	89 ^e	60	40	11
3	8(OAc)	CN	COOEt	78	52 ^e	77	23	48	65	68 ^e	63	37	32
4	8(OAc)	CN	CN	26	26 ^e	81	19	74	—	—	—	—	—
5	8(OAc)	SO ₂ Ph	COOEt	79	100 ^f	60	40	5	89	100 ^f	54	46	5
6	8(OAc)	SO ₂ Ph	COCH ₃	93	100 ^f	70	30	5	74	100 ^f	69	31	5
7	8(SO ₂ -p-tolyl)	COOEt	COOEt	88	60 ^e	75	25	40	71	85 ^e	67	33	15
8	8(SO ₂ -p-tolyl)	COCH ₃	COOEt	79	85 ^e	81	19	15	100	93 ^e	67	33	7
9	8(SO ₂ -p-tolyl)	CN	COOEt	71	48 ^e	69	31	52	—	—	—	—	—
10	8(SO ₂ -p-tolyl)	SO ₂ Ph	COOEt	93	100 ^f	60	40	5	88	100 ^f	58	42	5
11	8(SO ₂ -p-tolyl)	SO ₂ Ph	COCH ₃	71	100 ^f	80	20	5	100	100 ^f	72	28	5
12	6(OAc)	COOEt	COOEt	95	83 ^e	95	5	17	—	—	—	—	—
13	6(OAc)	SO ₂ -p-tolyl	COOEt	80	100 ^f	98	2	0	96	100 ^f	98	2	0
14	6(OAc)	SO ₂ Ph	COCH ₃	89	100 ^f	97	3	0	96	100 ^f	92	8	0
15	7(OAc)	COOEt	COOEt	95	35 ^e	5	95	65	75	71	2	98	29
16	7(OAc)	SO ₂ Ph	COOEt	26	100 ^f	0	100	0	100 ^f	100	2	98	0
17	7(OAc)	SO ₂ Ph	COCH ₃	39	100 ^f	31	69	0	100	100 ^f	45	55	0

a, b, c, d, e, f/ Voir Tableau 1.

d'éthyle et le phénylsulfonylacétate d'éthyle (entrées 15 et 16) et la perte de la stéréochimie lors de la substitution par la phénylsulfonylacétone (entrée 17, catalyseur A, *E/Z* 31/69, catalyseur B, *E/Z* 45/55). On note une forte proportion d'isomère tertiaire lors de la substitution par le malonate d'éthyle (entrée 15, catalyseur A, tertiaire 65%), supérieure à celle obtenue à partir de l'acétate de linalyle dans les mêmes conditions (entrée 1, tertiaire 38%).

Ces résultats nous ont incités à conduire une étude analogue à celle menée sur les substrats en C(5) en utilisant comme catalyseur le Pd(π -allyl)Cl₂ en présence de divers ligands lors de l'alkylation du malonate d'éthyle sodé par les acétates de linalyle, géranyle et néryle. Le Tableau 4 rassemble les résultats obtenus. En présence de triphénylphosphine (Tableau 4, entrées 1, 4) on retrouve les résultats obtenus à partir du tétrakis(triphénylphosphine) palladium (Tableau 3, catalyseur A, entrées 1, 12). Par contre, en présence d'un ligand π acide, ou mieux, sans ligand les trois acétates conduisent au même mélange final contenant majoritairement le produit tertiaire (environ 90%) et un mélange approximativement 85/15 des dérivés géranyle et néryle (Tableau 4, entrées 2, 5, 9; entrées 3, 6, 10).

Une rationalisation de ces résultats, est de supposer qu'en l'absence de meilleur ligand il y a participation de la double liaison lointaine des dérivés terpéniques et formation d'un intermédiaire commun. Le rôle de la double liaison terminale est confirmé par les résultats obtenus à partir de l'acétate de dihydrolinalyle **12u**. En effet, en présence de triphénylphosphine les résultats sont sensiblement identiques à ceux obtenus avec l'acétate de linalyle **8u** comme on peut s'y attendre s'il n'y a pas de phénomène de participation (Tableau 4, entrées 11 et 1: acétate de dihydrolinalyle **12u**, tertiaire 39%, primaire 61%, *E/Z* 78/22, acétate de linalyle **8u**, tertiaire 43%, primaire 57%, *E/Z* 77/23). Tandis qu'en l'absence de phosphine les résultats

TABLEAU 4

INFLUENCE DU SUBSTRAT (primaire, tertiaire) ET DU CATALYSEUR SUR LA RÉGIOCHIMIE DE LA SUBSTITUTION DES ACÉTATES EN C(10) PAR LE MALONATE D'ÉTHYLE SODÉ ^a

Entrée	Substrat	Ligand (%)	θ (°C)	t (h)	Rendement ^b (%)	Isomères % ^c			
						primaire		tertiaire	
						<i>E</i> + <i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>	
1	8 (OAc)	TPP(12,5)	65	36	100	57	77	23	43
2	8 (OAc)	AM (10)	65	36	75	22	82	18	78
3	8 (OAc)	néant	45	36	87	9	83	17	91
4	6 (OAc)	TPP(10)	20	96	100	83	96	4	17
5	6 (OAc)	AM (10)	65	36	96	15	89	11	85
6	6 (OAc)	néant	65	36	93	13	85	15	84 ^e
7	7 (OAc)	TPP (10)	65	36	87	82	50	50	18
8	7 (OAc)	TPP (10)	20	96	100	69	39	61	31
9	7 (OAc)	AM (10)	65	36	69	13	86	14	87
10	7 (OAc)	néant	65	36	90	14 ^d	79	21	86
11	12 (OAc)	TPP (10)	65	36	87	61	78	22	39
12	12 (OAc)	néant	65	36	62	95	64	36	5

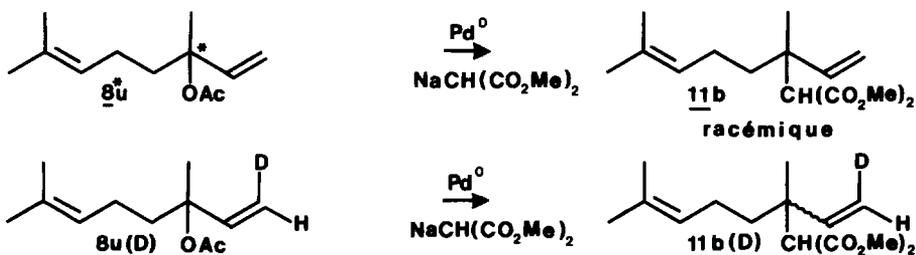
^a Conditions des essais: acétate allylique 0.5 mmol, sel de sodium du dérivé malonique 2 mmol, Pd(π -allyl)Cl₂, 5% (25 μ mol), THF 6 cm³. ^b Rendement en produit isolé. ^c Dosage par RMN et chromatographie en phase vapeur (colonne capillaire). ^d AM = anhydride maléique. ^e 3% d'isomère non identifié par couplage GC/MS.

sont complètement différents (Tableau 3, entrées 12 et 3: acétate de dihydrolinalyle **12u**, tertiaire 5%, primaire 95%, *E/Z* 64/36; acétate de linalyle **8e**, tertiaire 91%, primaire 9%, *E/Z* 83/17).

Des comportements particuliers de dérivés terpéniques dans des réactions catalysées au palladium ont déjà été signalés par Overmann [38,39]. Récemment Muzart [40] a montré que l'on obtient à partir des chlorures de géranyle et de néryle traités par le bis(dibenzylidèneacétone) palladium le même mélange *syn-anti* de π -allylpalladien alors que le chlorure de phytyle conduit à un seul complexe qui s'isomérise difficilement.

L'étude de la stéréochimie de la réaction de substitution de l'acétate de linalyle par le malonate sodé (Schéma 3) en utilisant le catalyseur A(Pd(Ph₃)₄,PPh₃) montre qu'il y a perte totale de la stéréochimie du carbone chiral. En effet, le produit tertiaire **11b** obtenu après substitution de l'acétate de linalyle optiquement actif **8u** ne présente pas d'activité optique mesurable et se comporte en RMN ¹H (250 MHz) par traitement au lanthanide shift optiquement actif (tris[3-heptafluoropropyl-hydroxy méthylène]-*d*-camphorato] europium(III) ou tris[3-(trifluorométhyl-hydroxy méthylène)-*d*-camphorato] europium(III)) comme le composé racémique. De plus, si l'on part d'acétate de linalyle **8u(D)** [41] marqué stéréospécifiquement en position γ -*cis*-vinylique terminale par le deutérium on obtient après substitution une répartition 50/50 *E/Z* (RMN ¹H 250 MHz) du marquage.

SCHEMA 3



B. Application à la synthèse du diméthyl-3,3 pentène-4 nitrile

Le diméthyl-3,3 pentène-4 nitrile **16** ou l'acide diméthyl-3,3 pentène-4 oïque jouent un rôle clef dans un grand nombre de synthèses de pyréthroïdes [42]. Parmi les méthodes de synthèse de ces composés on peut citer la condensation du prénil sur l'orthoacétate d'éthyle suivie par une transposition de Claisen-Johnson [43,44] et l'addition radicalaire d'éthanol sur le diméthyl-3,3 acrylonitrile [45]. L'acide a aussi été synthétisé par décarboxylation du dérivé malonique correspondant [46] obtenu après une synthèse assez longue à partir du méthyl-2 butyn-3 ol-2.

Les résultats précédents montrent que l'on peut réaliser (Schéma 4) une synthèse du diméthyl-3,3 pentène-4 nitrile en deux étapes à partir de l'acétate de diméthylvinylcarbinol **3u** ou en trois étapes à partir de l'isoprène en passant par l'intermédiaire de la sulfone tertiaire **3v** [5,6]. La réaction de décarboxylation est effectuée très facilement par l'action du chlorure de sodium dans le DMSO [47] avec un rendement de 82% en produit distillé.

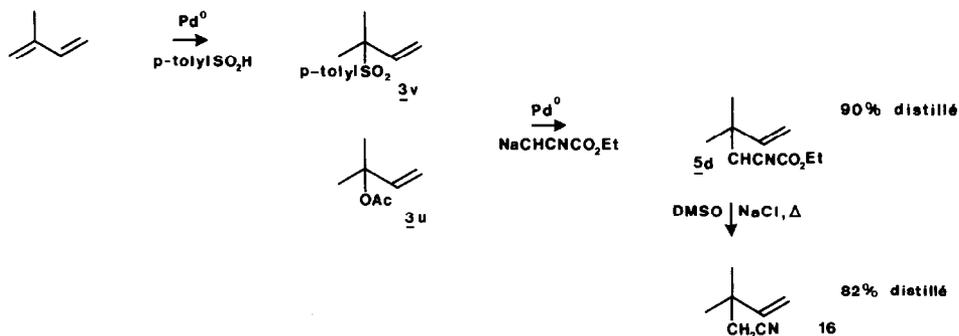
On peut ainsi obtenir le diméthyl-3,3 pentène-4 nitrile **16** avec un rendement de 74% à partir de l'acétate de diméthylvinylcarbinol **3u**.

TABLEAU 5
ADDITION DES DÉRIVÉS MALONIQUES SUR L'ISOPRÈNE

Entrée	X	Y	θ (°C)	t (h)	Rendement mono-adduits	Composition mono-adduits (%)			Rendement bis-adduits	Composition (%)			Composition (%)			
						4	5	18		(4+5)	4	5	(17+18)	17	18	
1	COOEt	COOEt	135	2	77 ^a	34	12	13	41	5	46	74	26	54	25	75
2 ^d	COCH ₃	COOEt	135	2	75 ^b	57	9	8	26	8	66	86	14	34	24	76
3	COCH ₃	COOEt	125	3	85 ^c	62	8	6	24	10	70	88	12	30	20	80
4	COCH ₃	COOEt	100	24	88 ^c	56	15	9	20	5	71	79	21	29	31	69
5	CN	COOEt	130	2	60 ^b	43	33	12	12	0	76	57	43	24	50	50
6	CN	COOEt	100	24	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

^a Conditions des essais: isoprène 15 mmol, dérivé malonique 10 mmol, catalyseur (DPE)₂PdCl₂ 2.5% (25 μ mol), phénate de sodium 2.5% (250 μ mol). ^b Rendement en produit isolé (%), par rapport au dérivé malonique mis en jeu. ^c Dosage par RMN ¹H et chromatographie en phase gazeuse (capillaire)(%). ^d Essai en accord avec réf. 30.

SCHEMA 4

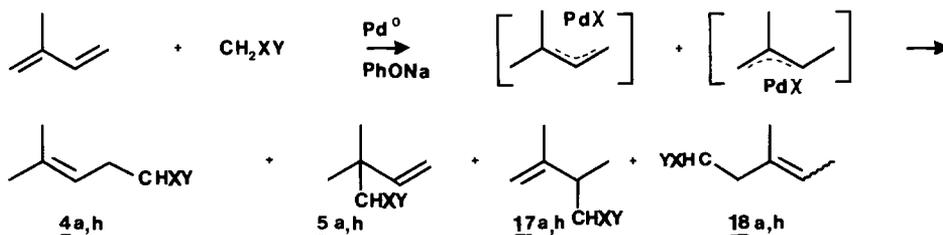


C. Essai de synthèse à partir de l'isoprène

Vu les résultats précédents il paraissait intéressant d'essayer l'addition d'un composé à méthylène actif sur l'isoprène selon la technique de Hata [1,2,48,49] pour obtenir directement le diméthyl-3,3 pentène-4 nitrile **16** sans passer par l'intermédiaire de la sulfone tertiaire **3v** (Schéma 4).

Le traitement de l'isoprène par un dérivé malonique en présence de chlorure de bis (phénylphosphino éthane palladium) et de phénate de sodium conduit à isoler des mélanges plus complexes que ceux obtenus lors des réactions de substitution (Schema 5). On voit que les produits obtenus proviennent d'une répartition environ

SCHEMA 5 (a-h identique au Schéma 1)



1/3, 2/3 des deux dérivés π -allylpalladium que l'on peut obtenir par addition d'une espèce palladium protoné sur l'isoprène (Tableau 5, colonnes (4 + 5) et (17 + 18)). Là encore, on note l'amélioration de la sélectivité en faveur des isomères les plus ramifiés 5 et 17 par l'emploi de réactifs moins volumineux en particulier le cyanacétate d'éthyle (entrée 1, malonate d'éthyle **5a** 26%, **17a** 25%; entrée 5, cyanacétate d'éthyle **5d** 43%, **17d** 50%).

Le faible rendement maximal en produit recherché et la complexité des mélanges obtenus rendent cette voie de synthèse à partir de l'isoprène peu compétitive par rapport au passage par l'intermédiaire des sulfones.

Conclusion

La réaction de substitution des acétates ou sulfones allyliques tertiaires par les anions stabilisés peut être réalisée par un choix des conditions opératoires en

préservant la régiochimie des composés de départ, permettant ainsi la création, toujours difficile, de carbone quaternaire par substitution [50,51].

Partie expérimentale

Les spectres RMN ^1H sont déterminés dans le chloroforme deutérié sur un appareil Bruker WP80 ou Cameca 250 en mode transformée de Fourier. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm ($\delta(\text{TMS})$ 0) et les constantes de couplage en hertz. Les abréviations suivantes sont utilisées dans la description des spectres: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet, l: large.

Les spectres de masse sont effectués sur un appareil Nermag R10.10B avec un potentiel d'ionisation de 70 eV. Il est couplé avec une CPV capillaire (Crompack CPSIL 5.50m \times 0.3 mm). Les analyses HPLC sont réalisées sur un appareil Dupont 850 (colonne silice 7μ , solvant: 5% acétate d'éthyle dans l'isooctane). La "flash-chromatographie" a été faite sur silice Merck. Les conditions des analyses CPV sont précisées dans le texte. Les microanalyses ont été faites par le service de micro-analyse de l'Université Pierre et Marie Curie. Tous les composés non décrits précédemment ont fourni des résultats en accord avec la théorie à $\pm 0.3\%$.

L'éther et le THF utilisés sont distillés sur benzophénone sodium. L'hydrure de sodium est employé sous forme de dispersion à 55–60% dans l'huile minérale. Cette dernière est éliminée par lavage au pentane. Les produits commerciaux utilisés sont distillés ou recristallisés juste avant emploi.

Les composés suivants sont préparés par les méthodes de la littérature.
 méthyl-1 (méthyl-3 butène-2 yl) sulfonyl-4 benzène (**1v**) [52],
 méthyl-4 (diméthyl-1,1 propène-2 yl) sulfonyl-1 benzène (**3v**) [5],
 méthyl-4 (éthényl-1, diméthyl-1,5 hexène-4 yl) sulfonyl-1 benzène (**8v**) (linalyle sulfone) [5],
 acétoxy-1 méthyl-3 butène-2 (**1u**) [53],
 acétoxy-2 méthyl-2 butène-3 (**3u**) [53],
 acétoxy-1 diméthyl-3,7 octadiène-2,6 *E* et *Z*, **6u** et **7u** (acétates de géranyle et de néryle) [54],
 acétoxy-3 diméthyl-3,7 octadiène-1,6 (**8u**) (acétate de linalyle) [55],
 acétoxy-3 diméthyl-3,7 octène-1 (**12u**) (acétate de dihydrolinalyle) préparé également selon [55];
 acétoxy-3 diméthyl-3,7 octadiène-1,6 D-1 (*Z*) [41],
 (phényl-sulfonyl) acétate d'éthyle [56],
 phényl-sulfonyl-1 propanone-2 [57],
 dichlorobis éthane-1,2 diyl bis(diphénylphosphine)-*P,P'* palladium [58] ($\text{PdCl}_2(\text{DPPE})_2$),
 tétrakis(triphényl phosphine) palladium [59] ($\text{Pd}(\text{TPP})_4$). Nous avons préparé également selon réf. 59 le bis-éthane-1,2 diyl bis(diphényl phosphine)-*P,P'* palladium (90%) ($\text{Pd}(\text{DPPE})_2$),
 bis(η^3 -allyl) di- μ -chloro dipalladium [60] ($\text{Pd}(\pi\text{-allyl})\text{Cl}_{1/2}$),
 bis(dibenzylidène acétone) palladium [61],
 phényl-1 méthyl-3 phospholène-2 (27, 28).

Tous les essais sont effectués sous argon.

Préparation des échantillons authentiques.

Cyano-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle (4d). Une solution de 1.24 g (11 mmol) de cyanacétate d'éthyle dans 10 cm³ de THF est ajoutée à température ambiante à une suspension de 0.479 g (11 mmol) d'hydrure de sodium (dispersion à 55–60%) dans 10 cm³ de THF. On agite encore 30 min après la fin de l'addition et introduit 1.05 g (10 mmol) de chloro-1 méthyl-3 butène-2 dilué de 10 cm³ de THF. On porte ensuite à reflux 3 h, décompose par l'eau, reprend à l'éther et sèche sur sulfate de magnésium. On isole 1.22 g (67%) de produit. Eb: 118°C/13 mmHg.

On a ainsi préparé:

(Méthyl-3 butène-2 yl) propane dioate d'éthyle (**4a**) Eb: 140° C/20 mmHg [62] (68%), acétyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle (**4c**) Eb: 110°C/13 mmHg [63] (70%), cyano-2 méthyl-5 hexène-4 oate de méthyle (**4e**) Eb: 109°C/13 mmHg (52%) (RMN et masse, Tableau 6).

Méthyl-5 phényl-sulfonyl-2 hexène-4 oate d'éthyle (**4g**). Ce composé a été purifié par CCM (silice Merck 60 PF, éluant 50/45/5: cyclohexane/chlorure de méthylène/acétate d'éthyle) (71%) (RMN et masse Tableau 6).

Ont été obtenus de façon analogue à partir du bromo-1 méthyl-2 butène-2 [64]: (méthyl-2 butène-2 yl) propane dioate d'éthyle (**18a**) Eb: 125°C/12 mmHg (77%).

TABLEAU 6

DONNÉES SPECTRALES DES DÉRIVÉS PRÉNYLMALONIQUES 4

Substrat	RMN ¹ H (CDCl ₃ , TMS); δ (ppm)	Spectre de masse (m/z, intensité relative)
4a	5.12 (t, J 7.5 Hz, 1H), 4.24 (q, J 7.5 Hz, 4H) 3.14 (t, J 8 Hz, 1H), 2.60 (dd, J 8 Hz, J 7.5 Hz, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.28 (t, J 7.5 Hz, 6H) ^a	228(17), 160(37), 154(21), 139(36), 115(40)111(28), 109(34) 81(100), 69(59)
4c	5.06(t, J 7, OHZ,1H), 4.22 (q, J 7.5 Hz, 2H), 3.46(t, J 7.5 Hz, 1H), 2.56 (dd, J 7.5 Hz, J 7, OHZ, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.28 (t, J 7.5 Hz, 3H) ^b	198(2), 155(26), 125(19), 110(26), 109(100), 81(34), 69(36)
4d	5.22 (t, J 7.5 Hz, 1H), 4.30 (q, J 7.5 Hz, 2H), 3.52 (t, J 7 Hz, 1H), 2.68 (dd, J 7.5 Hz, J 7 Hz, 2H), 1.76 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.34 (t, J 7.5 Hz, 3H)	181(4), 166(1), 69(100)
4e	5.20 (t, J 7.5 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.55 (t, J 7 Hz, 1H), 2.67 (dd, J 7.5 Hz, J 7.0 Hz, 2H), 1.77 (s, 3H), 1.67 (s, 3H)	167(9), 108(24), 69(100)
4f	5.25 (t, J 7.5 Hz, 1H), 3.78 (t, J 7 Hz, 1H), 2.72 (dd = t, J 7Hz, J 7.5 Hz, 2H), 1.82 (s, 3H), 1.75 (s, 3H)	134(4), 119(0,2), 69(100) 55(30), 53(21)
4g	7.97 (m, 2H), 7.72 (m, 1H), 7.64 (m, 2H), 5.00 (t, J 7.5 Hz, 1H), 4.03 (m, 2H), 3.54 (t, J 7.5 Hz, 1H), 2.72 (dd = t, J 7.5 Hz, 2H), 1.66 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.12 (t, J 7.5 Hz, 3H)	297([M + H] ⁺ , 0,5), 155(61), 154(32), 139(31), 111(55), 109(100), 81(86), 77(39), 69(18)
4h	7.90 (m, 2H), 7.74 (m, 1H), 7.66 (m, 2H), 4.90 (t, J 7.5 Hz, 1H), 4.13 (dd, J 5Hz, J 10 Hz, 1H), 2.64 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.54 (s, 3H)	266(21), 211(32), 133(24), 125(31), 124(32), 109(64), 81(100), 77(64), 69(29), 56(32), 55(31), 51(34)

^a En agrément avec la réf. 62. ^b En agrément avec la réf. 63.

TABLEAU 7

DONNÉES SPECTRALES DES DÉRIVÉS α, α -DIMÉTHYLALLYLMALONIQUES 5

Substrat	RMN ^1H (CDCl_3 , TMS); δ (ppm)	Spectre de masse (m/z , intensité relative)
5b	6.05 (dd, J 11 Hz, J 17 Hz, 1H), 5.05(d, J 17 Hz, 1H), 5.00 (d, J 11 Hz, 1H), 3.71 (s, 6H), 3.39 (s, 1H), 1.25 (s, 6H)	200(2), 185(3), 141(68), 140(21), 136(20), 125(52), 121(17), 109(38), 100(48), 81(44), 69(100), 67(42), 59(56)
5d	5.95 (dd, J 10.5 Hz, J 17.5 Hz, 1H), 5.18 (d, J 11 Hz, 1H), 5.16 (d, J 17 Hz, 1H), 4.25 (q, J 7.5 Hz, 2H), 3.37 (s, 1H), 1.30 (t, J 7.5 Hz, 3H), 1.28 (s, 6H)	IC(NH_3) 166(5), 69(100)
5e	5.94 (dd, J 11 Hz, J 17 Hz, 1H), 5.20 (d, J 11 Hz, 1H), 5.15 (d, J 17 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.45 (s, 1H), 1.29 (s, 6H)	IC(NH_3) 152(17), 69(100)
5f	5.95 (dd, J 11 Hz, J 17 Hz, 1H), 5.35 (d, J 11 Hz, 1H), 5.30 (d, J 17 Hz, 1H), 3.60 (s, 1H), 1.36 (s, 6H)	IC (NH_3) 119(0,6), 69(100)
5g	7.98 (m, 2h), 7.68(m, 1H), 7.61 (m, 2H), 6.12 (dd, J 11 Hz, J 17 Hz, 1H), 5.10 (d, J 17 Hz, 1H), 5.04 (d, J 11 Hz, 1H), 4.03 (s, 1H), 3.94 (m, 2H), 1.44 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 1.02 (t, J 7.5 Hz, 3H)	296(1), 281(0.3), 182(13), 155(100), 141(18), 127(71), 125(36), 109(64), 95(31), 83(50), 81(71), 77(96), 69(100), 67(39), 55(62), 51(82)

TABLEAU 8

DONNÉES SPECTRALES DES DÉRIVÉS GÉRANYLMALONIQUES 9

Substrat	RMN ^1H (CDCl_3 , TMS); δ (ppm)	Spectre de masse (m/z , intensité relative)
9a	5.10 (m, 2H), 4.20 (q, J 7.5 Hz, 4H), 3.32 (t, J 7.5 Hz, 1H), 2.58(t, J 7.5 Hz, 2H), 2.00 (m, 4H), 1.69 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.27 (t, J 7.5 Hz, 6H)	296(0.8), 253(24), 173(37), 161(24), 160(37), 153(66), 136(50), 133(15), 125(23), 121(23), 109(37), 107(48), 93(34), 81(78), 79(45), 69(100), 67(21)
9c	5.08 (m, 2H), 4.14 (q, J 7.5 Hz, 2H), 3.48 (t, J 7.5 Hz, 1H), 2.58(t, J 7.5 Hz, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.04 (m, 4H), 1.68 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.27 (t, J 7.5 Hz, 3H)	266(1.3), 248(0.8), 136(18), 123(44), 121(15), 109(44), 107(26), 93(27), 81(35), 69(100), 55(29), 53(35)
9d	5.22 (t, J 7.5 Hz, 1H), 5.14 (m, 1H), 4.28 (q, J 7.5 Hz, 2H), 3.52 (t, J 7 Hz, 1H), 2.70 (dd = 1t, J 7 Hz, J 7.5 Hz, 2H), 2.06 (m, 4H), 1.70 (s, 6H), 1.60 (s, 3H), 1.34 (t, J 7.5 Hz, 3H)	249(3), 234(4), 108(18), 93(13), 69(100), 55(8),
9f	5.16 (t, J 7.5 Hz, 1H), 5.10 (m, 1H), 3.70 (t, J 7 Hz, 1H), 2.75 (dd = 1t, J 7 Hz, J 7.5 Hz, 2H), 2.12 (m, 4H), 1.74 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.62 (s, 3H)	IC (NH_3): 220 [$M + \text{NH}_4$] $^+$, 203[$M + \text{H}$] $^+$; IE: 202(0.6), 69(100),
9g	7.90 (m, 2H), 7.76 (m, 1H), 7.60 (m, 2H), 5.04 (m, 1H), 5.00 (t, J 7.5 Hz, 1H), 4.14 (m, 2H), 3.94 (t, J 7 Hz, 1H), 2.75 (dd, J 7 Hz, J 7.5 Hz, 2H), 2.00 (m, 4H), 1.66 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.14 (t, J 7.5 Hz, 3H)	364(0.2), 179(13), 109(18), 79(33), 77(42), 69(100)
9h	7.90 (m, 2H), 7.76 (m, 1H), 7.60 (m, 2H), 5.02 (m, 1H), 4.90 (t, J 7.5 Hz, 1H), 4.12 (dd, J 6 Hz, J 9 Hz, 1H), 2.64 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.98 (m, 4H), 1.64 (s, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.54 (s, 3H)	IC (NH_3) 352 [$M + \text{NH}_4$] $^+$ (43), 212(100), 195(60), 177(37)

mélange *E/Z*: 80/20. RMN ¹H: **18a** (à partir du mélange *E/Z*). *E*: 5.22(q, *J* 7 Hz, 1H), 4.22(q, *J* 7.5 Hz, 4H), 3.55(t, *J* 8 Hz, 2H), 2.60(d, *J* 8 Hz, 1H), 1.63(s, 3H), 1.56(d, *J* 7 Hz, 3H), 1.26(t, *J* 7.5 Hz, 6H). *Z*: 5.22 (q, *J* 7 Hz, 1H), 4.22 (q, *J* 7.5 Hz, 4H), 3.54(t, *J* 8 Hz, 2H), 2.68 (d, *J* 8 Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.62 (d, *J* 7 Hz, 3H), 1.27 (t, *J* 7.5 Hz, 6H).

Spéctre de masse. *E*: 228(24), 160(75), 139(65), 137(75), 111(66), 109(92), 108(64), 81(100), 69(45), 55(82). *Z*: 228(23), 160(73), 139(62), 137(70), 111(63), 109(86), 108(56), 81(100), 69(48), 55(75).

Acétyl-2 méthyl-4 hexène-4 oate d'éthyle (**18c**) Eb: 115°C/15 mmHg (63%), mélange *E/Z* (72/28).

RMN ¹H: (à partir du mélange *E/Z*). *E*: 5.32 (q, *J* 7 Hz, 1H), 4.21 (q, *J* 7 Hz, 2H), 3.66 (t, *J* 7.5 Hz, 1H), 2.54 (d, *J* 7.5 Hz, 2H), 2.22 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.56 (d, *J* 7 Hz, 3H), 1.26 (t, *J* 7 Hz, 3H). *Z*: 5.34 (q, *J* 7 Hz, 1H), 4.21 (q, *J* 7 Hz, 2H), 3.66 (t, *J* 7.5 Hz, 1H), 2.62 (d, *J* 7.5 Hz, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.60 (d, *J* 7 Hz, 3H), 1.28 (t, *J* 7 Hz, 3H).

Spéctre de masse. *E*: 198(1), 180(30), 109(100), 81(44), 69(23). *Z*: 198(3), 180(30), 109(100), 81(43), 69(21).

TABLEAU 9

DONNÉES SPECTRALES DES DÉRIVÉS NÉRYLMALONIQUES 10

Substrat	RMN ¹ H (CDCl ₃ , TMS); δ(ppm)	Spéctre de masse (<i>m/z</i> , intensité relative)
10a	5.10 (m, 2H), 4.20 (q, <i>J</i> 7.5 Hz, 4H), 3.32 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 1H), 2.58 (lt, <i>J</i> 7.5 Hz, 2H), 2.00 (m, 4H), 1.68 (ls, 6H), 1.62 (s, 3H), 1.27 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 6H)	296(5), 253(17), 173(30), 160(40), 153(54), 136(49), 125(18), 109(40), 107(43), 93(45), 81(77), 79(43), 69(100)
10c	5.14 (m, 1H), 5.06 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 1H), 4.20 (q, <i>J</i> 7.5 Hz, 2H), 3.44 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 1H), 2.56 (dd = t, <i>J</i> 7.5 Hz, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.08 (m, 4H), 1.70 (ls, 6H), 1.62 (s, 3H), 1.27 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 3H)	266(2), 136(10), 123(30), 109(45), 93(33), 81(34), 69(100), 55(25), 53(30)
10d	5.24 (lt, <i>J</i> 7.5 Hz, 1H), 5.14 (m, 1H), 4.30 (q, <i>J</i> 7.5 Hz, 2H), 3.52 (t, <i>J</i> 7 Hz, 1H), 2.70 (t, <i>J</i> 7 Hz, 2H), 2.06 (m, 4H), 1.76 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.34 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 3H)	249(2), 234(2), 69(100)
10f	5.25 (lt, <i>J</i> 7.5 Hz, 1H), 5.14 (m, 1H), 3.75 (t, <i>J</i> 7 Hz, 1H), 2.72 (lt, <i>J</i> 7 Hz, 2H), 2.12 (m, 4H), 1.80 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.61 (s, 3H)	202(0.7), 69(100)
10g	7.90 (m, 2H), 7.76 (m, 1H), 7.60 (m, 2H), 5.10 (m, 1H), 5.01 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 1H), 4.14 (m, 2H), 3.88 (dd, <i>J</i> 10 Hz, <i>J</i> 5 Hz, 1H), 2.74 (m, 2H), 2.00 (m, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.14 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 3H)	364(0.3), 109(23), 107(16), 81(58), 79(36), 77(43), 69(100), 67(18)
10h	7.90 (m, 2H), 7.72 (m, 1H), 7.62 (m, 2H), 5.06 (m, 1H), 4.88 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 1H), 4.08 (dd, <i>J</i> 6.5 Hz, <i>J</i> 9 Hz, 1H), 2.61 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.96 (m, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.58 (s, 3H)	IC (NH ₃) 352 [<i>M</i> + NH ₄] ⁺ , (18), 212(100), 195(53)

Cyano-2 méthyl-4 hexène-4 oate d'éthyle (**18d**) Eb: 125°C/17 mmHg (64%), mélange *E/Z* (74/26). RMN ¹H: (à partir du mélange *E/Z*) *E*: 5.48 (q, *J* 7 Hz, 1H), 4.28 (q, *J* 7 Hz, 2H), 3.66 (dd, *J* 7 Hz, *J* 9 Hz, 1H), 2.64(m, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.62 (d, *J* 7 Hz, 3H), 1.32 (t, *J* 7 Hz, 3H).

Z: 5.22(q, *J* 7 Hz, 1H), 4.30 (q, *J* 7 Hz, 2H), 3.66 (dd, *J* 7 Hz, *J* 9 Hz, 1H), 2.64 (m, 2H), 1.74 (s, 3H), 1.66 (d, *J* 7 Hz, 3H), 1.34 (t, *J* 7 Hz, 3H).

Spectre de masse, *E*: 181(15), 136(10), 108(30), 85(17), 69(100), 53(30). *Z*: 181(11), 136(7), 108(30), 85(23), 69(100), 53(35).

La méthyl-2 phényl sulfonyl-5 heptène-2 one-6 (**4h**) est formée à partir du bromo-1 méthyl-3 butène-2 et de la phényl sulfonyl-1 propanone-2 selon réf. 65. Elle a été purifiée par "Flash chromatographie" [66], éluant pentane/éther, gradient de ce dernier. Rendement 67%. RMN et masse Tableau 6.

Mode opératoire général des alkylations allyliques.

Toutes les alkylations ont été réalisées selon le mode opératoire ci-dessous. Des indications particulières aux différents essais sont fournies dans les Tableaux 7–10.

Alkylation du méthyl-4 (diméthyl-1,1 propène-2 yl) sulfonyl-1 benzène (3v) par le malonate d'éthyle

On agite 15 min à température ambiante 112 mg (0.5 mmol) de **3v**, 29 mg (0.025 mmol) de Pd(PPP)₄ et 26 mg (0.1 mmol) de TPP dans 2 cm³ de THF. D'autre part, une solution de 256 mg (1.6 mmol) de malonate d'éthyle dans 2 cm³ de THF est ajoutée goutte à goutte à température ambiante à une suspension de 1.5 mmol d'hydrure de sodium (66 mg de dispersion) dans 2 cm³ de THF. On agite encore 5 min après la fin de l'addition. On ajoute alors la solution claire obtenue au mélange précédent, dégaze et porte à reflux de THF 36 h.

On décompose par l'eau, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium, et concentre. Le résidu est purifié par "flash chromatographie" [66] (éluant pentane/éther, gradient de ce dernier). On isole 100 mg de produit (88%). L'analyse par CPV capillaire (CPSIL5, Chrompack, 50 m, 0.3 mm diamètre interne, environ 100000 plateaux théoriques) montre deux pics dans le rapport 23/77. L'un d'eux a la même rétention que l'authentique **4a**. Le mélange est séparé par chromatographie préparative (carbowax 20M, 4 m) et les spectres de RMN ¹H permettent de leur attribuer les structures **4a** et **5a**. Le rapport **4a/5a** (23/77) est confirmé par RMN ¹H ainsi que par le spectre de masse du mélange (couplage CPV capillaire/masse). Les données spectrales des composés obtenus: masse, RMN, sont données dans les Tableaux à l'exception de celles des produits déjà décrits: (méthyl-3 butène-2 yl) propane dioate de méthyle (**4b**) [67], (diméthyl-1,1 propène-2 yl) propane dioate d'éthyle (**5a**) [48,68], acétyl-2 diméthyl-3,3 pentène-4 oate d'éthyle (**5c**) [69] et de celles des composés isolés à partir de l'acétoxy-3 diméthyl-3,7 octène-1 (**12u**) mentionnées ci-après: (diméthyl-3,7 octène-2 yl) propane dioate d'éthyle *E* (**13a**). RMN ¹H: 5.10(lt, *J* 7.5 Hz, 1H), 4.21(q, *J* 7.5 Hz, 4H), 3.35 (t, *J* 7.5 Hz, 1H), 2.61 (t, *J* 7.5 Hz, 2H), 1.95 (t, *J* 7.5 Hz, 2H), 1.63 (s, 3H), 1.45–1.08 (m, 11H avec un triplet à 1.26, *J* 7.5 Hz), 0.86(d, *J* 6.5 Hz, 6H).

Spectre de masse. 299(1.6), 298(1), 173(95), 161(35), 160(66), 139(48), 133(28), 95(100), 83(37), 82(38), 81(68), 79(38), 69(66), 55(98).

(Diméthyl-3,7 octène-2 yl) propane dioate d'éthyle *Z* (**14a**). RMN ¹H: 5.10 (lt, *J* 7.5 Hz, 1H), 4.21 (q, *J* 7.5 Hz, 4H), 3.33 (t, *J* 7.5 Hz, 1H), 2.60 (t, *J* 7.5 Hz, 2H),

TABLEAU 10

DONNÉE SPECTRALES DES DÉRIVÉS LINALYLMALONIQUES 11

Substrat	RMN ¹ H (CDCl ₃ /TMS); δ(ppm)	Spectre de masse (<i>m/z</i> , intensité relative)
11a	6.02 (dd, <i>J</i> 11 Hz, <i>J</i> 17 Hz, 1H), 5.14 (d, <i>J</i> 11 Hz, 1H), 5.08 (m, 1H), 5.04 (d, <i>J</i> 17 Hz, 1H), 4.18 (m, 4H), 3.42 (s, 1H), 1.92 (m, 4H), 1.66 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.26 (m, 6H)	296(2), 136(38), 121(34), 93(100), 82(78), 81(38), 80(69), 69(34), 67(30), 55(39)
11c	(mélanges de diastéréoisomères) Spectre en mélange (principaux pics) 6.12 (dd, <i>J</i> 11 Hz, <i>J</i> 17 Hz), 6.02 (dd, <i>J</i> 11 Hz, <i>J</i> 17 Hz), 1H), 4.22 (q, <i>J</i> 7 Hz, 2H), 3.58 (s, 1H), 2.22 (s, 3H), 2.0–1.8 (m, 4H), 1.28 (t, <i>J</i> 7 Hz, 3H)	(mélange de diastéréoisomères) 266(0.3), 251(2), 121(22), 93(100), 82(26), 80(50), 69(38), 67(35), 55(55) 1H, 5.18 (d, <i>J</i> 11 Hz, 1H), 5.17 (d, <i>J</i> 17 Hz,
11d	(mélange de diastéréoisomères) 5.88 (dd, <i>J</i> 11 Hz, <i>J</i> 17 Hz, 1H), 5.28 (m, 3H), 4.26 (q, <i>J</i> 7.5 Hz, 2H), 3.46 (ls, 1H), 1.92 (m, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.32 (t, <i>J</i> 7.5 Hz, 3H), 1.30 (s, 3H)	(mélange de diastéréoisomères) 249(2), 136(67), 93(58), 83(51), 82(83), 69(100), 67(69), 55(90)
11f	5.82 (dd, <i>J</i> 11 Hz, <i>J</i> 17 Hz, 1H), 5.42 (d, <i>J</i> 11 Hz, 1C (NH ₃): 220 [M + NH ₄] ⁺ , 1H), 5.33 (d, <i>J</i> 17 Hz, 1H), 5.10 (lt, <i>J</i> 7 Hz, 203 [M + H] ⁺ ; 1H), 3.65 (s, 1H), 1.95 (m, 2H), 1.72 (s, 3H), 1.68 (m, 2H), 1.62 (s, 3H), 1.38 (s, 3H)	IE: 175(2), 69(100), 55(98), 53(35)

2.02 (t, *J* 7.5 Hz, 2H), 1.08 (d, *J* 1.5 Hz, 3H), 1.42–1.06 (m, 11H avec un triplet à 1.26, *J* 7.5 Hz), 0.87(d, *J* 6.5 Hz, 6H).

Spectre de masse. 299(1.2), 298(0.7), 173(91), 161(35), 160(63), 139(43), 133(26), 95(100), 83(41), 82(40), 81(70), 79(36), 69(66), 55(91).

(Ethényl-1 diméthyl-1,5)hexyl propane dioate d'éthyle **15a**. RMN ¹H: 6.04(dd, *J* 17.5 Hz, 10.5 Hz, 1H), 5.12 (dd, *J* 10.5 Hz, 1Hz, 1H), 5.03 (dd, *J* 17.5 Hz, 1Hz, 1H), 4.20(m, 4H), 3.44 (s, 1H), 1.56–1.05 (1m 16H avec un singulet à 1.25, 3H), 0.86(d, *J* 6.5 Hz, 6H).

Spectre de masse. 299(0.5), 213(53), 161(25), 139(30), 121(30), 115(22), 113(25), 111(26), 109(23), 95(84), 83(73), 69(78), 55(100).

Alkylation de l'acétoxy-2 méthyl-2 butène-3 (3u) par le cyanacétate d'éthyle. On agite 15 min à température ambiante 5.12 g (40 mmol) d'acétate **3u**, 1.154 g (1 mmol) (2.5%) de tétrakis(triphényl phosphine) palladium et 0.9 g (3,4 mmol) (8.5%) de triphényl phosphine dans 80 cm³ de THF (I). D'autre part, une solution de 15.8 g (140 mmol) de cyanacétate d'éthyle dans 40 cm³ de THF est ajoutée goutte à goutte à une suspension d'hydrure de sodium (5.6 g de dispersion soit environ 128 mmol d'hydrure) dans 40 cm³ de THF. On agite encore 15 min après la fin de l'addition. On ajoute la suspension blanche obtenue à I, dégaze 2 fois et porte à reflux de THF 36 h. On décompose par l'eau, reprend à l'éther et sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation des solvants on filtre sur silice et distille. Par rectification on isole le cyano-2 diméthyl-3,3 pentène-4 oate d'éthyle **5d** 6.5 g (90%), Eb. 122–126°C/20 mmHg renfermant 4% de cyano-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle **4d**.

Diméthyl-3,3 pentène-4 nitrile (16). On chauffe 3 h à 160°C selon réf. 47 un mélange de 2.7 g (15 mmol) de **5d**, 0.3 g (5 mmol) de chlorure de sodium, 0.6 g (33

mmol) d'eau et 10 cm³ de DMSO. On isole après évaporation des solvants 1.34 g de nitrile **16** (82%) distillant à Eb. 58°C/20 mmHg [70,71]. RMN ¹H: 5.85 (dd, *J* 10 Hz, *J* 17 Hz, 1H), 5.05 (2d, *J* 10 Hz, 1H, *J* 17 Hz, 1H), 2.35 (s, 2H), 1.20 (s, 6H). RMN ¹³C: 25.96 (CH₃), 29.97 (CH₂), 35.31 (C quaternaire), 111.86 (CH₂=), 143.67 (CH=). IR: 2260 cm⁻¹, ν(C≡N). Spectre de masse: IC (NH₃) 94(8), 82(4), 69(100), 67(30), 65(5), 53(8), 51(4).

Méthyl-5 hexène-4 nitrile. Préparé de façon analogue à **16** à partir de **4d** avec un rendement de 76%. Eb. 75°C/18 mmHg [72]. RMN ¹H: 5.18 (lt, *J* 7 Hz, 1H), 2.36 (m, 4H), 1.74 (s, 3H), 1.66 (s, 3H). IR: 2260 cm⁻¹, ν(C≡N). Spectre de masse: 109(29), 69(100).

Essais selon la technique de Hata [49]. On introduit dans un tube en pyrex l'isoprène fraîchement distillé, le composé à méthylène actif, le catalyseur et le phénate de sodium dans les proportions indiquées sur le Tableau 5. Avant chauffage, le milieu est dégazé. On scelle le tube sous vide et chauffe dans les conditions précisées dans le Tableau. La réaction terminée on filtre sur silice (Merck 60H), reprend à l'eau, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation des solvants les produits sont isolés par "flash chromatographie". Deux essais ont été distillés: essai 5: Eb 110–115°C/13 mmHg (adduits 1/1, *M* 198) et Eb. 150°C/13 mmHg (adduits 1/2, *M* 266); essai 6: Eb: 105–115°C/15 mmHg (adduit 1/1, *M* 181).

La séparation des mélanges d'isomères est faite par CPV préparative Varian aerograph 90P, colonne Carbowax 20M, 4 m et le dosage par CPV capillaire: colonne carbowax 600M, 25 m, diamètre intérieur 0.4 mm, environ 50000 plateaux théoriques.

Par CPV préparative on a isolé, lors de chaque essai, les mélanges **5** + **17** (a,c,d) et **4** + **18** (a,c,d). **17d** et **18d** ont été séparés. En CPV capillaire les produits obtenus respectivement la même rétention que les authentiques **4**, **5** et **18** (a,c,d) préparés par ailleurs.

Les spectres de masse (couplage avec CPV capillaire) sont respectivement identiques à ceux des authentiques. Les spectres RMN ¹H 250 des authentiques confirment les structures attribuées aux mélanges. Les composés **17** (a,c,d), qui possèdent 2C asymétriques, présentent deux pics 50/50 en CPV capillaire. Les produits **18** (a,c,d) existent sous forme *E/Z* 80/20. (diméthyl-1,2 propène-2 yl) propane dioate d'éthyle **17a**. RMN ¹H: 4.80 (s, 2H), 4.24 (q, *J* 7 Hz, 2H), 4.16 (q, *J* 7 Hz, 2H), 3.45 (d, *J* 11 Hz, 1H), 2.98 (dq, *J* 7 Hz, *J* 11 Hz, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.30 (t, *J* 7 Hz, 3H), 1.26 (t, *J* 7 Hz, 3H), 1.10 (d, *J* 7 Hz, 3H), Spectre de masse: 228(15), 155(100), 136(33), 127(35), 109(56), 108(33), 69(35).

Acétyl-2 diméthyl-3,4 pentène-4 oate d'éthyle-17c. Mélange de diastéréoisomères. RMN ¹H: 4.80 (s, 2H), 4.20 (m, 2H), 3.54 (d, *J* 11 Hz, 1H), 3.02 (m, 1H), 2.24 (s, 3H), (1.74 (s) et 1.72 (s), 3H), 1.30 (m, 3H), 1.09, 1.02 (d, *J* 7 Hz, 3H). Spectre de masse: 198(0.6), 180(35), 156(32), 155(30), 127(36), 125(40), 113(30), 111(76), 110(48), 109(100), 107(37), 95(52), 83(55), 69(81), 67(61), 55(44), 53(44).

Cyano-2 diméthyl-3,4 pentène-4 oate d'éthyle (17d). RMN ¹H: mélange de diastéréoisomères. 4.96 (m, 2H), 4.28 (q, *J* 7 Hz, 2H), 3.62 (d, *J* 7 Hz, 0.5H), 3.54 (d, *J* 7 Hz, 0.5H), 2.94 (m, 1H), 1.80 (s, 3H), 1.34 (t, *J* 7 Hz, 3H), 1.26 (d, *J* 7 Hz, 1.5H), 1.23 (d, *J* 7 Hz, 1.5H). Spectre de masse: 2 diastéréoisomères A et B: A: 181(9), 166(8), 136(16), 109(45), 108(100), 107(20), 69(78), 53(35). B: 181(7), 166(9), 136(15), 109(44), 108(100), 107(22), 69(90), 53(33).

Remerciement

Le CNRS (LA 32) doit être vivement remercié pour son aide financière et P. Mulot pour sa très efficace aide technique.

Bibliographie

- 1 J. Tsuji, *Accounts Chem. Research*, 2 (1969) 144 et réf. citées.
- 2 J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, dans K. Hafner, C.W. Rees, B.M. Trost, J.-M. Lehn and R. Zahradnik (Réd.), *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry* vol. 10, Springer-Verlag, Berlin, 1980 et réf. citées.
- 3 B.M. Trost, *Accounts Chem. Res.*, 13 (1980) 385 et réf. citées.
- 4 B.M. Trost and T.R. Verhoeven, *Organopalladium Compounds in Organic Synthesis and Catalysis*, dans Vol. 8, G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone and E.W. Abel (Réd.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 5 M. Julia, M. Nel et L. Saussine, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) C17.
- 6 M. Julia, M. Nel, A. Righini et D. Uguen, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 113.
- 7 B.M. Trost et P.E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2534.
- 8 B.M. Trost et T.R. Verhoeven, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 3215.
- 9 B.M. Trost, L. Weber, P. Strege, T.J. Fullerton et T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3416.
- 10 B.M. Trost, L. Weber, P. Strege, T.J. Fullerton et T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3426.
- 11 B.M. Trost et T.R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4730.
- 12 B.M. Trost, N.R. Schmuft et M.J. Miller *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5979.
- 13 J.C. Fiaud et J.L. Malleron, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 4437.
- 14 J.C. Fiaud et J.L. Malleron, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 1399.
- 15 J.-P. Genet et F. Piau, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 2414.
- 16 J.-P. Genet, M. Balabane et Y. Legras, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 331.
- 17 J.-P. Genet, M. Balabane et F. Charbonnier, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 5027.
- 18 Y. Tanigawa, K. Nishimura, A. Kawasaki et S.I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 5549.
- 19 K. Hirai, N. Ishii, H. Suzuki, Y. Moro-Oka et T. Ikawa, *Chem. Lett.*, (1979) 1113.
- 20 J.S. Temple et J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7381.
- 21 H. Hayasi, M. Riediker, J.S. Temple et J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 2629.
- 22 J.S. Temple, M. Riediker et J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1310.
- 23 B. Åkermark et A. Jutand, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) C41.
- 24 B. Åkermark, A. Ljungqvist et M. Panunzio, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 1055.
- 25 E. Keinan et Z. Roth, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 1769.
- 26 S. Watanabe, K. Suga et T. Fujita, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 848. (Pour la structure du phospholène voir réf. 28).
- 27 L.D. Quin et D.A. Mathewes, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 836.
- 28 L.D. Quin, J.P. Gratz et T.P. Barket, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1034.
- 29 B. Åkermark, G. Åkermark, L.S. Hegedus et K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3037.
- 30 J.-E. Bäckvall et R.E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4959.
- 31 J. Powell et L.B. Schaw, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1839.
- 32 T. Cuvigny et M. Julia, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) C21.
- 33 B.M. Trost et M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5543.
- 34 B.M. Trost et M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3343.
- 35 B.M. Trost et M.-H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7757.
- 36 J.L. Roustan, J.Y. Merour et F. Houlihan, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 3721.
- 37 J.L. Roustan et F. Houlihan, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 2790.
- 38 L.E. Overmann et F.M. Knoll, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 321.
- 39 F.M. Knoll, *Chem. Abstr.*, 93 (1980) 45641w.
- 40 J. Muzart et J.P. Pete, *Bull. Chim. Fr.*, (1983) II-57.
- 41 T. Cuvigny, M. Julia et C. Rolando, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 8.
- 42 D. Arlt, M. Jautelat et R. Lantzch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 703; *Angew. Chem.*, 93 (1981) 719 et réf. citées.
- 43 K. Kondo, K. Matsui et Y. Takahatake, *Jpn Kokai* 76 86, 410 Sagami; *Chem. Res.*, *Chem. Abstr.*, 86 (1976) 120 799q.

- 44 Y. Nakada, R. Endo, S. Muramatsu, J. Ide et Y. Yura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 52, (1979) 1511.
- 45 Y. Ninagawa, T. Kawaguchi, T. Nishida et K. Itoi, *Jpn Kokai* 77 83, 412, Kuraray, *Chem. Abstr.*, 87 (1977) 184 003d.
- 46 N.R. Easton et R.D. Dillard, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3602.
- 47 A.P. Krapcho et A.J. Lovey, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 957.
- 48 K. Takahashi, A. Miyake et G. Hata, *Chem. and Ind.*, (1971) 488.
- 49 K. Takahashi, A. Miyake et G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 45 (1972) 1183.
- 50 R.M. Magid: *Nucleophilic and Organometallic Displacement Reactions of Allylic Compounds: Stereo and Regiochemistry*, *Tetrahedron*, 36 (1980) 1901.
- 51 S.F. Martin: *Methodology for the Construction of Quaternary Carbon Centers*, *Tetrahedron*, 36 (1980) 419.
- 52 F.G. Bordwell et T.G. Mecca, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5829.
- 53 J.-M. Surzur et P. Teissier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3060.
- 54 J. Knights et E.S. Waight, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2830.
- 55 G. Höfle et W. Steglich, *Synthesis*, (1972) 619.
- 56 J.L. Huppertz, *Aust. J. Chem.*, 24 (1971) 653.
- 57 G. Beck et D. Günther, *Ber*, 106 (1973) 2758.
- 58 A.D. Westland, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3060.
- 59 D.R. Coulson, dans F.A. Cotton (Réd.), *Inorganic Syntheses*, vol. 13, McGraw-Hill Book Company New-York, 1972.
- 60 Y. Tatsuno, T. Yoshida et Seitsuka, dans D.F. Shriver (Réd.), *Inorganic Synth.*, vol. 19, John Wiley and Sons, New-York, 1979.
- 61 M.F. Rettig et P.M. Maitlis, dans MacDiarmid (Réd.), *Inorganic Syntheses*, vol. 17, McGraw-Hill Book Company, New-York, 1977.
- 62 R.A. Corral, O.O. Orazi et I.A. Benages, *Tetrahedron*, 29 (1973) 205.
- 63 J. Carnduff, J.A. Miller, B.R. Stockdale, J. Larkin, D.C. Nonhebel et H.C.S. Wood, *J. Chem. Soc., C*, (1972) 692.
- 64 A. Lauchenaer et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 1514.
- 65 N. Ono, T. Yoshimura, T. Saito, R. Tamura, R. Tanikaga et A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 52 (1979) 1716.
- 66 D. Babin, J.-D. Fourneron et M. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1980) II-588.
- 67 S. Torii, K. Uneyama et N. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 53 (1980) 819.
- 68 M. Veber, K.N.-V. Duong, F. Gaudemer et A. Gaudemer, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 231.
- 69 M. Veber, K.N.-V. Duong, A. Gaudemer et M.D. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 393.
- 70 M. Elliott, N.F. Janes et D. Allen, National Research Development Corp., *Japan Kokai* 52,14750 (77,14 750), G.B. 155 3818 (75,31080) Fr. 2329 651 (76,2390), *Chem. Abstr.*, 88 (1978) 89201 d.
- 71 M. Jautelat et D. Arlt, Bayer A.G., *Ger. offen.*, 1979, 2.732.075, *Chem. Abstr.*, 90 (1979) 168 096t.
- 72 R.T. Conley et B.E. Nowak, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3196.