

ADDITION CONJUGUÉE RÉGIOSPÉCIFIQUE ET SÉLECTIVE SUR LES α,β -ÉNONES ET -ÉNALS D'UNE CHAÎNE ε -ACÉTYLÉNIQUE (R) À L'AIDE DES TRIALKYLMAGNÉSIOCUPRATES MIXTES $(t\text{-Bu})_2(\text{R})\text{CuLiMgCl}$ ET $(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})(\text{R}_2)\text{Cu}(\text{MgCl})_2$

J. DROUIN^{*} et G. ROUSSEAU

Laboratoire des carbocycles, U.A. CNRS 478, Bât. 420 Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex (France)

(Reçu le 19 décembre 1984)

Summary

In reactions of an ε -acetylenic organomagnesium derivative (RMgX) with lithium di-*t*-butylcuprate $t\text{-Bu}_2\text{CuLi}$ or (trimethylsilylacetylenyl)copper mixed trialkylmagnesium cuprates are formed, which in turn lead exclusively to selective and regio-specific 1,4-addition of the R group in reactions with α,β -enones and α,β -enals. Yields are reasonable. For the generation of mixed trialkylmagnesium cuprates $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCu}$ complements the activity of CH_3Cu ; the latter is useful with groups of high reactivity, while the former is useful with groups of low reactivity.

Résumé

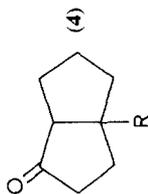
L'action d'un dérivé organomagnésien ε -acétylénique (RMgCl) sur le di-*t*-butylcuprate de lithium $t\text{-Bu}_2\text{CuLi}$ ou le triméthylsilylacétylure cuivreux $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCu}$ engendre des trialkylmagnésiocuprates mixtes qui réagissent régiospécifiquement par addition en 1,4 sur les α,β -énones et -énals du groupe R exclusivement, avec de bons rendements. Dans la préparation de trialkylmagnésiocuprates mixtes, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCu}$ est complémentaire de CH_3Cu : le premier est utile avec une chaîne R de faible réactivité et le second avec les chaînes de bonne réactivité.

Dans une précédente publication [1] nous avons montré que les cuprates mixtes magnésiens formés par combinaison de méthylcuivre et de 3 à 5 équivalents de dérivés organomagnésiens RMgX avec R = *n*-butyle, vinyle, ε -butényle, ω -pentényle étaient d'excellents agents de transfert des chaînes (R) provenant de l'organomagnésien dans l'addition-1,4 sur les α,β -énones, le méthyle provenant du méthylcuivre étant alors transféré beaucoup plus lentement que la chaîne R. Par contre, avec un organomagnésien ε -acétylénique (R = triméthylsilyl-4 butyne-3 yle), il est apparu que la chaîne R et le méthyle se transféraient à des vitesses voisines.

TABLEAU I
 COMPORTEMENT DE LA BICYCLOOCTÉNONE (I) VIS À VIS DE DIVERS CUPRATES MAGNÉSIENS MIXTES

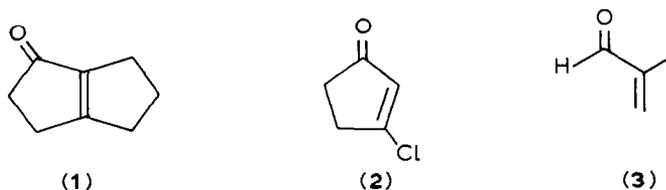
Exp. No.	Nature du réactif ^a R _r	Solvant ^b	Température (°C)	Proportion RMgCl/1	% d'énone 1 inchangée ^c	Rendement par rapport	
						à l'énone 1	au magnésien
1	t-BuCu, 2RMgCl	éther	-40	2,6	0	61 ^e	23,5
2	t-Bu ₂ CuLi, RMgCl	éther	-40	1,2	0	58 ^e	48
3	t-Bu ₂ CuLi, 2RMgCl	éther	-40	1,2	0	51 ^e	42,5
4	MeCu, 2RMgCl	éther/	-40	1,2	6	58 ^f	48
5	MeR ₄ Cu ₃ (MgCl) ₂	éther	THF	1,33	38	37	28
6	Me ₃ SiC≡CCu, RMgCl	éther	-10	1,25	élevé	33	26,5
7	Me ₃ SiC≡CCu, RMgCl	éther/	0	1,25	élevé	40	32
8	Me ₃ SiC≡CCu, 2RMgCl	éther	THF	1,5	élevé	57	38
9	Me ₃ SiC≡CCu, 3RMgCl	éther	0	1,5	~10	57,5	38
10	Me ₃ SiC≡CCu, 3RMgCl	THF	-40	1,5	0	79,5	53

^a R_r = groupe résiduel (non transféré); R = Me₃SiC≡C(CH₂)₂. ^b THF = tétrahydrofuranne. ^c déterminé par CPV. ^d Rendement en produit isolé par chromatographie sur colonne de silice. ^e Une trace de la cétone résultant du transfert de t-butyle est observée. ^f On isole aussi 14% de la cétone résultant du transfert de méthyle



Cette chaîne acétylénique étant indispensable dans le schéma de synthèse de [3.3.3]propellanes et pour l'étude de la réaction de cyclisation des composés carbonylés acétyléniques [2], voir aussi [3], nous avons entrepris l'étude de nouveaux cuprates mixtes magnésiens construits à partir de groupements résiduels (R_r) moins facilement transférables que le méthyle, et d'un accès aisé. Notre choix s'est porté sur le *t*-butyle, dont nous avons montré [1] qu'il se transfère moins vite que le méthyle, et sur le triméthylsilyléthynyle [4]. Ce dernier groupe a été choisi d'une part en fonction de la faible réactivité de la chaîne triméthylsilyl-4 butyne-3 yle découlant probablement en partie d'une complexation du cuivre(I) sur la triple liaison [5] (la présence d'un groupe résiduel ayant les mêmes capacités complexantes vis à vis du cuivre pouvait s'avérer bénéfique) et d'autre part pour sa facilité d'accès, le triméthylsilylacétylène est commercial et peut être aisément synthétisé à l'échelle multimolaire à partir de l'acétylène [6].

Dans le présent travail nous exposons les résultats des réactions entre la bicycloocténone (1), la chloro-3 cyclopenténone (2), la méthacroléine (3) et divers mélanges organométalliques dont la stoechiométrie initiale découle de nos observa-



tions [1] sur la réactivité accrue d'espèces de type trialkylmagnésiocuprates par rapport aux dialkylmagnésiocuprates. Dans le Tableau I figurent les résultats obtenus avec la bicycloocténone (1): Des espèces possédant un groupe résiduel $R_r = t\text{-Bu}$, $t\text{-Bu}(R)_2\text{Cu}(\text{MgCl})_2$ donne le meilleur rendement d'addition-1,4 par rapport à l'énone et le plus mauvais par rapport au magnésien (exp. 1): un seul R est effectivement transférable et l'espèce $t\text{-Bu}(R)\text{CuMgX}$ est inactive. L'espèce $t\text{-Bu}_2\text{RCuMgX, Li}$ offre le meilleur compromis entre l'utilisation de l'énone et du magnésien (exp. 2). Ce résultat confirme l'existence d'espèces plus réactives que les dialkylcuprates: alors que le di-*t*-butylcuprate de lithium est peu réactif vis à vis des α, β -énones [7], son mélange équimoléculaire avec un organomagnésien donne naissance à une espèce active à -40°C . Ce réactif est cependant coûteux en *t*-butyllithium. Pour améliorer ce point, nous avons étudié le comportement du mélange de stoechiométrie $t\text{-Bu}_2\text{CuLi, 2RMgCl}$, mais il est apparu moins satisfaisant (exp. 3). Le résultat obtenu avec $t\text{-Bu}_2\text{RCuMgX, Li}$ se compare favorablement à celui de MeCu, 3RMgCl (exp. 4), qui donne un bon rendement d'addition-1,4 (72%), mais est peu sélectif (19% de transfert de méthyle). Le pentaalkylcuprate $\text{MeR}_4\text{Cu}_3(\text{MgCl})_2$ s'est révélé totalement sélectif dans le transfert de R, mais sa réactivité apparaît très faible (exp. 5), et bien inférieure à celle des trialkylcuprates, contrairement à nos conclusions antérieures [8].

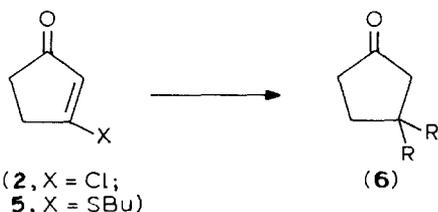
Alors que le cuprate mixte $t\text{-Bu}(R)\text{CuMgX}$ n'est pas réactif vis à vis des énones en l'absence de phosphine [1,2], le cuprate $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}(R)\text{CuMgCl}$ transfère avec un rendement médiocre la chaîne ε -acétylénique R (exp. 6) sélectivement. En augmentant la quantité d'organomagnésien par rapport au cuivreux, on augmente la

réactivité, et le rendement par rapport à l'énone et au magnésien. Un optimum est atteint avec la stoechiométrie $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCu}, 3\text{RMgCl}$.

La nature de solvant apparaît déterminante: le THF ou un mélange THF/éther (exp. 7 et 10) permet d'améliorer sensiblement les rendements obtenus en utilisant l'éther seul (exp. 6 et 9). Dans ces conditions le cuivreux est en suspension dans l'éther et en solution dans le THF ou le mélange THF/éther à 0°C. L'effet de solvant pourrait donc avoir une origine partiellement cinétique. Par ailleurs le degré d'agrégation du cuprate pourrait être plus élevé dans l'éther. Housse [9] a clairement montré que la vitesse de réaction des dialkylcuprates sur les α,β -énones diminue quand l'éther est remplacé par le THF comme solvant. Les trialkylcuprates semblent donc avoir un comportement différent. Il apparaît donc prudent de varier la polarité du solvant lors d'une optimisation des conditions expérimentales.

Il semble, par ailleurs, que la meilleure température pour effectuer ces additions se situe vers -40° . La conversion totale de l'énone **1** nécessite l'emploi de 150% d'organomagnésien au lieu de 125% avec le cuprate mixte méthylé (exp. 4), mais la sélectivité est totale. Le triméthylsilyléthynyle apparaît donc comme un excellent groupe résiduel et comme un vecteur efficace de transfert de la chaîne ε -acétylénique, dont le manque de réactivité est pourtant notoire [1].

La double alkylation en 3 des chloro-3 et butylthio-3 cyclopentène-2 one **2** et **5** s'avère être la meilleure voie d'accès à la cyclopentanone **6**, précurseur de [3.3.3]pro-



pellanes trifonctionnels originaux [2,3,10], mais dans cette réaction l'organomagnésien a toujours dû être employé en gros excès [2,12]. Nous avons donc réexaminé cette réaction. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. L'utilisation du ligand cyclooctadiène-1,5 (COD) [11] à la place de la tributylphosphine s'avère négative. L'emploi d'une phosphine est encore nécessaire avec le t-butylcuivre et l'énone **5**. L'utilisation du triméthylsilyléthynylcuivre n'améliore pas le rendement en produit de double alkylation **6** par rapport à l'énone, mais l'efficacité d'emploi de l'organomagnésien est considérablement accrue: l'excès de ce réactif a été ramené de

TABLEAU 2

DOUBLE ADDITION-1,4 SUR LES BUTYLTHIO-3 ET CHLORO-3 CYCLOPENTENE-2 ONES **5** ET **2**

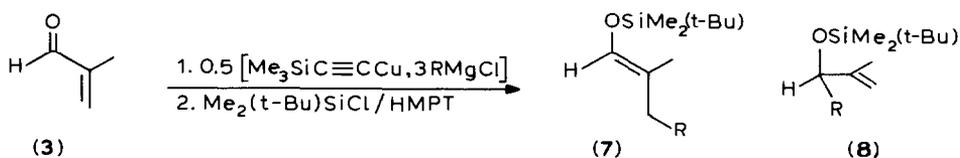
Enone	Réactif employé ^a	Rendement en 6 par rapport	
		à l'énone	au magnésien
5	CuI, n-Bu ₃ P, RMgCl ^b	50	18
5	t-BuCu, n-Bu ₃ P, 2RMgCl ^c	43	21.5
2	CODCuBr, 2RMgCl	17	6.5
2	Me ₃ SiC≡CCu, 3RMgCl	50	33.5

^a R = Me₃SiC≡C(CH₂)₂. ^b Réf. 12. ^c Réf. 2.

275% [12] à 150%. Cet organocuvreux autorise en outre une très bonne reproductibilité des résultats à l'échelle décimolaire.

L'addition des cuprates lithiens ou magnésiens sur les énales a été assez peu étudiée. Récemment Clive et coll. [13] ont montré que l'espèce $\text{Me}_5\text{Cu}_3\text{Li}_2$ permettait l'introduction régiospécifique d'un méthyle par addition-1,4 avec de très bons rendements (80–90%), mais un seul méthyle sur cinq est utilisé. Le rendement vis à vis de l'organométallique est donc très faible (~16%). Normant et coll. [15] ont additionné le dibutylcuprate de lithium sur la méthacroléine avec un excellent rendement (91% après silylation, régiosélectivité 1,4/1,2 98/2); avec le cuprate magnésien Bu_2CuMgCl la sélectivité reste satisfaisante, mais le rendement en produit d'addition-1,4 (isolé sous forme d'éther d'énol silylique) est un peu moins élevé (80% par rapport à l'énone, seulement 33% par rapport à l'organométallique) [14].

Nous avons utilisé avec succès l'espèce $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCu}$, 3RMgCl dans l'addition-1,4 de notre chaîne ϵ -acétylénique sur la méthacroléine **3** dont l'énolate a ensuite été piégé par un chlorosilane. L'éther d'énol **7** a été obtenu avec un rendement de 84%



par rapport à l'énone (56% par rapport à l'organométallique). Ce résultat paraît remarquable à divers titres; le rendement est bon et voisin de celui obtenu par Normant [14] avec le cuprate magnésien Bu_2CuMgCl . La différence de réactivité initialement observée entre les chaînes butyle et butynyle [1] se trouve donc comblée; l'éther **8** d'addition-1,2 n'a pas été observé, or le milieu réactionnel contient très probablement de l'organomagnésien libre; la très bonne sélectivité 1,4/1,2 observée implique donc une très grande réactivité du trialkylcuprate dans l'addition-1,4, ce qui confirme nos observations antérieures [1].

Ce travail apporte donc une confirmation de la formation d'espèces nouvelles par action d'un organomagnésien sur un dialkylcuprate et met en évidence les changements de réactivité que l'on peut en attendre vis à vis de l'addition-1,4 sur les α,β -énones et les α,β -énales. En particulier, le di-*t*-butylcuprate de lithium apparaît comme un vecteur immédiatement disponible pour utiliser de manière optimale un organomagnésien peu actif dans cette réaction, tandis que le triméthylsilyl-éthynylcuivre apparaît comme un excellent vecteur dans cette même réaction. Les propriétés de ce dernier apparaissent complémentaires de celles du méthylcuivre dans la préparation de trialkylmagnésiocuprates. Par ailleurs, son emploi dans la préparation des cuprates mixtes lithiés, à la place des pentynyl [16] et diméthyl-3,3 butynyl [17] cuivre, mérite d'être envisagé.

Note: au moment de soumettre cette publication nous prenons connaissance d'un exemple d'emploi du triméthylsilylacétylure cuivreux comme groupe résiduel dans un cuprate mixte [19].

Partie expérimentale

Les réactions ont été réalisées dans un ballon tricol séché à la flamme et purgé à

l'argon, muni d'un barreau magnétique. Les solvants ont été distillés sur hydrure d'aluminium et de lithium (diéthyl éther) ou sur sodium (tétrahydrofurane). L'iodure cuivreux a été purifié selon la méthode décrite [18]. Les solutions dans le tétrahydrofurane et dans l'éther du dérivé magnésien du chloro-4 triméthylsilyl-1 butyne-1 ont été préparées selon la méthode décrite [2]. Le méthyllithium en solution dans l'éther (MeLi, LiBr) (Aldrich) et le t-butyllithium en solution dans le pentane (Aldrich) ont été dosés par l'acide diphenylacétique.

Modes opératoires typiques

Les expériences 1 à 3 ont été conduites dans les mêmes conditions, excepté pour les stoechiométries des divers réactifs qui étaient celles indiquées dans le Tableau 1.

(Triméthylsilyl-4' butyne-3'yl)-3a bicyclo[3.3.0]octanone-1 (4)

Expérience No. 2: Une solution de t-butyllithium (4.33×10^{-3} mole) est ajoutée en 5 min à une suspension de CuI (457 mg, 2.4×10^{-3} mole) dans 20 cm³ d'éther éthylique refroidie à $-60/-65^{\circ}\text{C}$. Après 30 min d'agitation à une température inférieure à -50°C , le magnésien en solution étherée (2.4×10^{-3} mole) est additionné et on laisse remonter la température à $-45/-40^{\circ}\text{C}$ pendant 15 min. L'énone **1** (244 mg, 2×10^{-3} mole) en solution dans 4 cm³ d'éther est additionnée à cette température en 15 min. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 30 min à -40°C et pendant 10 min à -10°C puis hydrolysé en le versant sur 50 cm³ d'une solution saturée de chlorure d'ammonium glacée contenant 8 cm³ d'acide chlorhydrique 1 N. Après décantation la phase aqueuse est extraite trois fois par 10 cm³ d'éther. Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée de chlorure de sodium et séchées sur sulfate de sodium. Le produit brut (0.663 g) est chromatographié sur 40 g de silice (éluant pentane/éther 95/5 puis 90/10 et 85/15). On obtient 0.286 g de la cétone **4** (Rdt. 58%). RMN (CDCl₃) δ (ppm): 0.1 (s) (9H), 1.4 à 2.5 (2 massifs) (14 H); IR (film) (cm⁻¹): 2180 (m), 1745 (FF), 1250 (F), 840 (FF).

L'expérience No. 4 a été conduite selon la réf. 1 et l'expérience No. 5 selon la réf. 8 (temps de réaction: 1.5 h après l'addition de l'énone).

Expériences No. 6 à 10: Outre les conditions de stoechiométrie et de solvant indiquées dans le Tableau 1, les conditions de température lors de l'addition de l'énone étaient: 0°C (exp. 6 à 9) et -40°C (exp. 10). Le triméthylsilyléthynylcuivre a été obtenu par action sur CuI du triméthylsilyléthynyllithium, lui-même obtenu par action du butyllithium (-40°C , 45 min.) ou du méthyllithium (0°C , 20 min.) sur le triméthylsilylacétylène. Les deux méthodes donnant des résultats équivalents, la seconde apparaît préférable. Dans les deux cas l'organolithien réagit sélectivement sur l'hydrogène mobile plutôt que sur le silicium.

Expérience No. 10: Une solution de méthyllithium (2.2×10^{-3} mole) est ajoutée en 5 min à une solution de 245 mg (2.5×10^{-3} mole) de triméthylsilylacétylène dans 2 cm³ de THF à -30°C , puis on agite encore pendant 20 min à 0°C . La solution obtenue est transférée à l'aide d'une aiguille double sous pression d'argon dans un ballon tricol contenant 477 mg (2.5×10^{-3} mole) de CuI suspendu dans 1 cm³ de THF, à 0°C . La dissolution de l'iodure est immédiate et presque totale. La solution obtenue est orange-rouge. On agite pendant 30 min à température ambiante, puis l'on ajoute l'organomagnésien (7.5×10^{-3} mole) à 0°C . Après 30 min d'agitation à -10°C la solution est refroidie à -40°C et l'énone 610 mg (5×10^{-3} mole), en solution dans 3 cm³ de THF, est additionnée en 15 min. Après 30 min à -40°C et

15 min à 0°C le mélange est versé sur une solution saturée glacée de chlorure d'ammonium (75 cm³), contenant 5 cm³ d'ammoniaque à 28%. Après extractions, lavages et séchage le mélange réactionnel est chromatographié sur 70 g de silice. On obtient 0.98 g de l'ynone **4** (Rdt. 79.5%).

Bis(triméthylsilyl-4' butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone (6)

Le cuprate magnésien est préparé comme ci-dessus (à partir de 0.16 mole de magnésien), et refroidi à -75/-80°C. La chloro-3 cyclopentène-2 one (**2**, 5.825 g, 0.05 mole) en solution dans 4 cm³ de THF est ajoutée en 15 min. Le mélange réactionnel est agité pendant 15 min à -75/-80°C puis 15 min à 0°C, et hydrolysé comme ci-dessus. La chromatographie sur 250 g de silice donne 7.9 à 8.4 g de la cyclopentanone **6** (Rdt. 47 à 50%), déjà décrite [2].

Diméthyl t-butylsiloxy-7 méthyl-6 triméthylsilyl-1 heptène-7 yne-1 (7)

La méthacroléine (1 équiv.) est mise à réagir dans les mêmes conditions que la bicycloocténone **1** (exp. 10), mais au lieu d'hydrolyser le milieu réactionnel, on lui ajoute à -40°C 5 équiv. de HMPT (distillé sur AlLiH₄ sous 15 torr) et un mélange de 2.3 équiv. de diméthyl-t-butylchlorosilane et de quelques gouttes de triéthylamine (distillée sur CaH₂). On laisse remonter la température à 0°C en 3 h, puis l'on agite 1 nuit à température ambiante (18°C). On dilue au demi le milieu réactionnel avec du pentane et on le verse lentement, à 0°C, sur le même volume d'eau bicarbonatée à 5% contenant de la glace et 10 équiv. de triéthylamine. Après décantation la phase aqueuse est extraite par deux fois au pentane, les phases organiques réunies sont lavées par une solution saturée de chlorure d'ammonium jusqu'à pH 7-8 et séchées sur Na₂SO₄. Le résidu est concentré à poids constant et filtré sur 2 fois son poids de silice (entraînant au pentane). On obtient ainsi l'éther d'énol **7** de bonne pureté (Rdt. 84%). RMN (CDCl₃), δ (ppm); 0.12 (s) et 0.14 (s) (15H); 0.93 (s) (9H); 1.2 à 2.4 (massif) dont 1.5 (d), *J* < 2 Hz (9H); 6.1 (m) (~ 1H); IR (film): 2180 (F), 1675 (F), 1250 (FF), 840 (FF), 780 (m), 760 (m).

Remerciements

Nous remercions le CNRS et l'Université de Paris-Sud pour leur soutien financier.

Bibliographie

- 1 J. Drouin, F. Leyendecker et J.M. Conia, *Nouv. J. Chim.*, 2 (1980) 269.
- 2 J. Drouin, F. Leyendecker et J.M. Conia, *Tetrahedron*, 36 (1980) 1203.
- 3 H. Schostarez et L.A. Paquette, *Tetrahedron*, 37 (1981) 4431.
- 4 Après l'achèvement de ce travail divers autres groupes non transférables ont été proposés: R. Sjöholm et P. Backlund, *Finn. Chem. Lett.*, (1980) 28; C.R. Johnson et D.S. Dhanoa, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 358; S.H. Bertz et G. Dabbagh, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 1030; S.H. Bertz, G. Dabbach et G.M. Villacorta, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5824; B.H. Lipshutz, J. Kozlowski et R.S. Wilhelm, *ibid.*, 104 (1982) 2305; B.H. Lipshutz, R.S. Wilhelm et J. Kozlowski, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3755.
- 5 G. van Koten et J.G. Noltes, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1972) 940.
- 6 (a) N.V. Komarov et O.G. Yarosh, *Z. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 264; *Chem. Abstr.*, 66 (1967) 95126; (b) C.S. Kraihanzel et M.L. Losee, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 427.

- 7 G.H. Posner, C.E. Whitten et J.J. Sterling, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7788; H.O. House et J.M. Wilkins, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2443.
- 8 F. Leyendecker, J. Drouin et J.M. Conia, *Nouv. J. Chim.*, 2 (1978) 271.
- 9 H.O. House, W.L. Respess et G. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3128.
- 10 S.E. Benner, J.E. Maggio et H.E. Simmons III, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1581; H.E. Simmons III et J.E. Maggio, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 287; L.A. Paquette et M. Vazeux, *ibid.*, 22 (1981) 291.
- 11 F. Leyendecker et F. Jesser, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 1311.
- 12 J. Drouin, F. Leyendecker et J.M. Conia, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4053.
- 13 D.L.J. Clive, V.T. Farina et P. Beaulieu, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981) 643; *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 2572.
- 14 M. Bourgain-Commerçon, J.P. Foulon et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 321.
- 15 C. Chuit, J.P. Foulon et J.F. Normant, *Tetrahedron*, 37 (1981) 1385; 36 (1980) 2305; A. Hamon, B. Lacouture, A. Olivier et W.R. Pilgrim, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4481.
- 16 E.J. Corey et D.J. Beames, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7210; E.J. Corey, D. Floyd et B.H. Lipshutz, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 3418.
- 17 H.O. House et M.J. Umen, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3893.
- 18 G.B. Kaufman et L.A. Teter, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 9.
- 19 J. Enda, T. Matsutani et I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 5307.