

## STRUCTURE O-METALLEE DE LITHIOCYCLOALCANECARBOXYLATES DE t-BUTYLE

L. GORRICHON, P. MARONI, Ch. ZEDDE,

*Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique, ERA du CNRS No. 686, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

et A. DOBREV

*Faculté de Chimie, Université de Sofia (Bulgarie)*

(Reçu le 8 février 1983)

### Summary

Lithioesters obtained from  $(i\text{-Pr})_2\text{NLi}$  and cycloalkanecarboxylates at low temperature have been examined by  $^{13}\text{C}$  NMR and IR spectroscopy. The chemical shift values suggest an enolate nature of the derivatives even for the most angularly strained lithiocyclopropane carboxylate  $t\text{-BuO}(\text{LiO})\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Comparison of  $\nu(\text{C}=\text{C})$  values of the metalated compounds and the corresponding methylene-cycloalkanes is also in agreement with *O*-metalated structures in  $t\text{-BuO}(\text{LiO})\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$  ( $n = 1-5$ ).

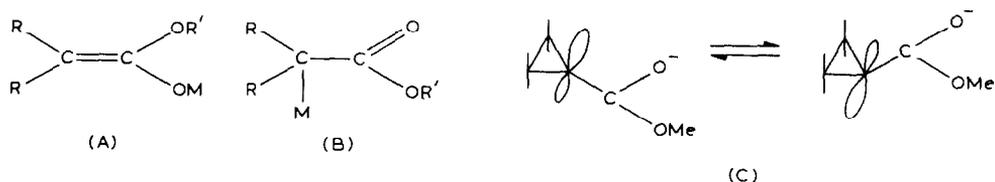
### Résumé

Les lithioesters obtenus à partir de  $(i\text{-Pr})_2\text{NLi}$  et de cycloalkanecarboxylates à basse température ont été étudiés par RMN  $^{13}\text{C}$  et spectroscopie IR. Les valeurs des déplacements chimiques suggèrent un caractère *énolate* des dérivés même pour le lithiocyclopropane carboxylate  $t\text{-BuO}(\text{LiO})\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_2$  qui présente les contraintes angulaires les plus fortes. La comparaison des valeurs de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  des composés métallés avec celles des méthylène cycloalcanes correspondants sont aussi en accord avec des structures *O*-métallées pour  $t\text{-BuO}(\text{LiO})\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$  ( $n = 1-5$ ).

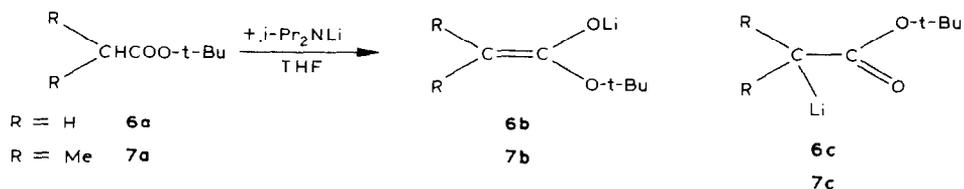
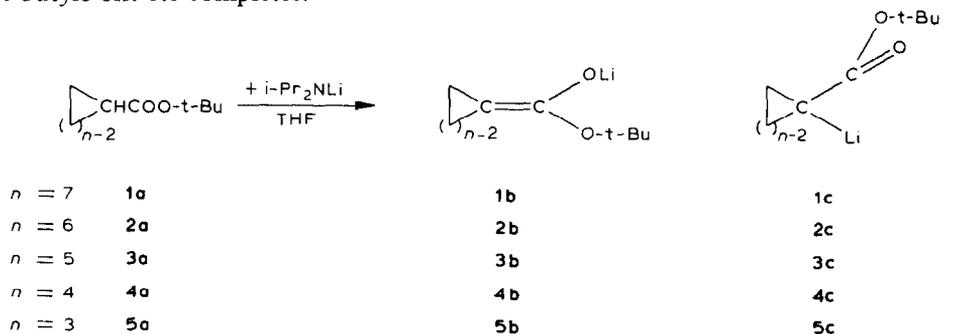
Les dérivés métallés de cétones ou d'esters sont d'usage courant en synthèse organique. La détermination de leur structure est généralement entreprise pour préciser les mécanismes réactionnels ou les problèmes de diastéréosélectivité (dans les réactions d'alkylation ou d'aldolisation par exemple). Bien que des corrélations chimiques par passage aux énoxysilanes soient utilisées pour préciser la géométrie *E* ou *Z* d'un *énolate* [1-4], l'observation des réactifs par des méthodes physiques (IR,

RMN  $^{13}\text{C}$ , rayons X) se développe pour obtenir des informations directes sur les structures; des résultats positifs ont été trouvés concernant la structure *O*- ou *C*-métallée des intermédiaires, les états d'association ou l'influence de l'addition de sels métalliques [5-17,20-30].

Pour les dérivés d'esters, une structure *C*-métallée (B) suggérée antérieurement pour les réactifs de Reformatsky [16-18] a récemment été confirmée par examen RMN  $^{13}\text{C}$  du dérivé de l'acétate de tertiobutyle [26]; en revanche des espèces à caractère énolate prédominant (A) ont été observées pour les dérivés lithiens d'esters, le caractère anionique augmentant lorsqu'on passe aux métaux alcalins plus lourds [25]. Dans un autre exemple, la présence d'un anion énolate pyramidal (C) a été suggérée pour interpréter la diastéréosélectivité de l'alkylation d'un lithiocyclopropanecarboxylate [28].



Nous souhaitons comparer par RMN  $^{13}\text{C}$  et IR une série de lithiocycloalcanecarboxylates de *t*-butyle **1** à **5** pour vérifier si un changement de structure peut intervenir lorsqu'on augmente la tension de cycle dans le cycloalcanecarboxylate. A titre de comparaison les résultats relatifs aux dérivés de l'isobutyrate et de l'acétate de *t*-butyle ont été complétés.



### Conditions générales

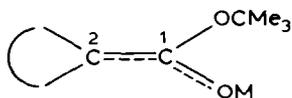
Les réactions de métallation par  $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$  sont réalisées à  $-60^\circ\text{C}$ , ou moins, pour éviter les réactions d'auto-condensation. Celles-ci sont importantes, même à  $0^\circ\text{C}$ ;

aussi nous n'avons pas éliminé le butane et la diisopropylamine du milieu. Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  et IR sont donc pris sur des réactifs obtenus par les procédures standard (généralement utilisées pour les condensations) et les réactifs sont contrôlés après hydrolyse à  $0^\circ\text{C}$  par CPG, RMN (éventuellement IR). Il est possible de s'assurer du degré d'avancement de la réaction par examen IR de la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de l'ester qui disparaît; les spectres infrarouges des dérivés lithiés sont examinés deux fois (avant et après la prise du spectre RMN  $^{13}\text{C}$ ) pour vérifier qu'aucune modification du milieu n'est intervenue. Une étude infrarouge à basse température des dérivés lithiés étant difficile à mettre en oeuvre, nous avons opéré à température ambiante en examinant le domaine  $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ , mais il est impératif de réaliser les prélèvements et les enregistrements dans les plus brefs délais pour éviter l'apparition des bandes dues aux produits secondaires (auto-condensation). Les spectres RMN ont été repris à  $-78^\circ\text{C}$  dans le THF. L'ester cyclopropyle est le moins réactif et l'arrachement du proton n'est pas terminé à  $-78^\circ\text{C}$  même après plusieurs heures; les conditions les plus favorables à l'observation physique ont été trouvées à  $-85^\circ\text{C}$  (avec deux équivalents de  $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$ ). La concentration des solutions est en général de l'ordre de  $1\text{ M}$  dans le THF.

## Résultats et discussion

### RMN $^{13}\text{C}$ (Tableau 1)

Le carbone le plus sensible à la métallation de l'ester est le carbone C(2), site nucléophile du dérivé métallé; le carbone du carbonyle C(1) et le carbone quaternaire



du groupement *t*-butyle sont également modifiés. Si l'on compare les valeurs des déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}$  entre les esters parents et les dérivés métallés on peut s'attendre, si l'on a affaire à un énolate A, à un blindage du C(1) et un déblindage du C(2) par suite du changement d'hybridation de  $sp_3$  à  $sp_2$ . Dans le cas d'un ester *C*-métallé au contraire, un blindage faible (de quelques ppm) du C(2) et un déblindage du C(1) a été relevé pour  $\text{ZnBrCH}_2\text{COO-t-Bu}$  [26].

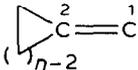
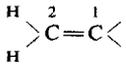
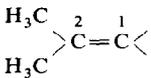
Dans tous les exemples considérés nous trouvons des signaux compris entre 150 et 160 ppm attribuables au carbone C(1); l'écart  $\Delta\delta(\text{C}(1))$  (par rapport aux esters parents) correspond à un blindage de 18 à 20 ppm, légèrement supérieur à celui observé pour les butyrates de méthyle ou d'éthyle ( $\sim 16$  ppm). Aucun signal attribuable à C(1), déblindé par rapport à celui de l'ester et susceptible d'indiquer la présence d'espèces *C*-métallées n'est observé. Les signaux dûs au carbone quaternaire  $\text{CMe}_3$  ont des déplacements chimiques peu modifiés dans toute la série; ils apparaissent autour de 74 à 76 ppm, blindés de 5 à 6 ppm par rapport à l'ester de référence, alors que ceux du carbone nucléophile C(2) se trouvent nettement déblindés par rapport à la position du C(2) dans l'ester de départ  $\Delta\delta(\text{C}(2)) = \delta_{(\text{ester})} - \delta_{(\text{lithien})} \sim 40$  à 45 ppm. Ce résultat est en accord avec un caractère  $sp_2$  prédominant du C(2) et avec une structure énolate des dérivés.

Par rapport aux énolates de cétones [8–14,29], les écarts  $\Delta\delta(\text{C}(1))$  et  $\Delta\delta(\text{C}(2))$  sont moins marqués, indiquant un caractère énolate probablement moins prononcé pour

TABLEAU I

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES <sup>a</sup> EN RMN <sup>13</sup>C DES ESTERS **1a** À **7a** ET DE LEURS DÉRIVÉS LITHIÉS **1b** À **7b**

(intensité relative des pics: tf, très faible; f, faible; m, moyenne; F, forte; mt, multiplet)

	Ester <sup>b</sup>	Dérivé Li <sup>c</sup>	δ(C(1))	δ(C(2))	δ(CMe <sub>3</sub> )
<i>n</i> = 7	<b>1a</b>		176.3	46.9	79.9
		<b>1b</b>	157.8 f	84.6 F	73.6 F
<i>n</i> = 6	<b>2a</b>		175.1	85.3	75.7
				45.0	79.8
	<b>2b</b>		152.3 tf	83.5 F(m)	72.8 f
			154.2 f	84.5	73.8 m
<i>n</i> = 5	<b>3a</b>		155.5 m	87.6 f	74.0 F
			155.8 m	88.1 f	74.6 tf
			175.9	45.8	79.9
	<b>3b</b>		154.5 f	84.9 m	74.1 F
			154.8 f	85.8 F	76.7 f
			156.1 F	89.6 tf	
<i>n</i> = 4	<b>4a</b>		174.6	40.0	79.8
				90.2 m	
	<b>4b</b>		154.8 tf	81.4 f	74.5 m
			155.1 tf	83.9 m	76.9 m
			155.3 m	85.5	78.3 f
<i>n</i> = 3	<b>5a</b>		156.6 m		
			174.2	14.6	80.3
	<b>6a</b>	<b>5b<sup>d</sup></b>	155.0 F	58.5 mt	74.7 m
			169.2	22.2	80.1
	<b>6b</b>		165.8	58.3	74.6 (25)
			165.5	57.9	74.5
	<b>7a</b>		176.0	35.5	79.7
	<b>7b</b>		156.1	76.3 m	72.5 f
			156.3 m	78.4 m	73.4 m
			157.7 F	78.9 m	74.0 F
		158.0 m		74.4	

<sup>a</sup> δ en ppm/TMS, réf. externe TMS + CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> (Bruker 22.63 MHz). <sup>b</sup> RMN à température ambiante sur l'ester pur. <sup>c</sup> RMN à -60°C. <sup>d</sup> RMN à -85°C, réf. interne toluène-*d*<sub>8</sub> + TMS.

les dérivés d'esters. Cette observation est en accord avec des résultats antérieurs d'autres auteurs [25,30]; elle peut être attribuée à un empêchement à la rotation autour de la double liaison moins élevé pour les dérivés d'esters que pour ceux de cétones [31].

L'attribution des signaux des lithioesters est plus difficile que dans le cas des énolates de cétones en raison de pics souvent multiples pour les carbones considérés. La présence de ces pics en nombre et en intensité variable selon les exemples peut

être interprétée de différentes manières. Des dédoublements de pics analogues ont été observés par Bywater [25] dans le cas des isobutyrate métallés de méthyle et d'éthyle et par Spassov [27] pour le lithiocyclohexancarboxylate de méthyle, et attribués à une rotation restreinte du groupe OR autour de la liaison C-OR, ce phénomène étant plus marqué avec les dérivés du lithium et pour les groupes R les plus importants [25]. Cette explication peut être retenue ici mais elle ne paraît pas entièrement satisfaisante; l'empêchement à la rotation devrait intervenir pour tous les dérivés de tertio-butyle **1b** à **5b** considérés; mais si dans **1b** (ou **5b**) par exemple, on observe un signal unique pour C(1) ou CMe<sub>3</sub>, en revanche pour **2b** on trouve un signal principal et deux à trois de moindre importance pour CMe<sub>3</sub> (aucun produit secondaire ne pouvant expliquer cette multiplicité dans ce cas précis). Réalisé à titre de comparaison, le spectre du dérivé lithien de l'isobutyrate fait aussi apparaître plusieurs pics pour les carbones C(1), C(2) et CMe<sub>3</sub> considérés.

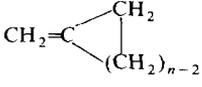
Un changement d'état d'aggrégation des énolates peut également être envisagé. Dans le cas des énolates de cétones, selon le solvant ou le métal, différents états d'association peuvent coexister; des différences importantes de  $\delta(C(2))$  ont été observées selon l'état d'association d'énolates de magnésium ou de lithium: le passage pour l'énolate lithien de l'isobutyrophénone d'une structure cubique (où l'oxygène de l'énolate est associé à 3 Li<sup>+</sup>) à une structure plane (où l'oxygène est lié à 2 Li<sup>+</sup>) entraîne par résonance un blindage de 5 à 6 ppm du carbone nucléophile C(2) [9]. Si nous examinons les écarts entre les signaux observés pour C(2) dans les dérivés **1b** à **4b** nous voyons plusieurs types de dédoublement des signaux. Certains sont faibles (0.5 à 1 ppm environ) et semblent apparaître (pour **1b**, **2b**, **3b**) lorsqu'il existe aussi dans le milieu un signal vers 50 ppm (que l'on pourrait attribuer à i-Pr<sub>2</sub>NLi en excès ou présent dans le milieu), en son absence seul le pic le plus déblindé (84.6 ppm pour **1b**, 84.9 ppm pour **3b**) est observé (la participation du cation Li<sup>+</sup> de la base à une structure associée du réactif serait en accord avec un déblindage du C(2)). Certains dédoublements sont plus importants et atteignent quelques ppm. Si nous examinons par exemple le composé **2b** issu du cyclohexane carboxylate nous trouvons pour C(2) quatre pics, deux à  $84 \pm 0.5$  ppm et deux à  $87.8 \pm 0.3$  ppm; pour **3b** deux pics principaux à 84.9 et 85.8 ppm et deux plus faibles à 89.6 et 90.2 ppm, l'écart entre signaux majeurs et mineurs de 5 ppm environ est du même ordre de grandeur que celui relevé par Jackman pour deux états d'association différents [9]. Le cas de figure le plus complexe est celui de l'énolate lithien du cyclopropanecarboxylate qui présente pour signal du C(2) un "multiplet" assez difficile à mettre en évidence par RMN <sup>13</sup>C (aucune réaction parasite n'est observée lorsqu'on effectue l'énolisation avec deux équivalents de i-Pr<sub>2</sub>NLi); l'existence de ce multiplet peut laisser supposer l'existence de plusieurs états d'association mais les autres signaux C(1) et CMe<sub>3</sub> se présentant comme des pics quasi uniques cette explication n'apparaît pas concluante. Le point le plus clair est que la différence  $\Delta\delta(C(2))$  est aussi de l'ordre de 45 ppm pour **5b** et ne se distingue pas des autres exemples considérés; une structure énolate est donc probable même pour le dérivé lithien du cycloalcane le plus tendu.

### Résultats infrarouges

Nous avons examiné le domaine infrarouge compris entre 1500 et 2000 cm<sup>-1</sup>; le problème était de savoir si l'on pouvait attribuer les nouvelles fréquences d'absorption observées après métallation des esters et si ces attributions confirment ou non

TABLEAU 2

VIBRATIONS FONDAMENTALES  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ET  $\nu(\text{C}=\text{C})$  PRINCIPALES EN INFRAROUGE (THF, 0,025 M) DANS LE DOMAINE 1500–2000  $\text{cm}^{-1}$  POUR LES CYCLOALCANECARBOXYLATES ET LEURS DÉRIVÉS LITHIÉS ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ )

	$\nu(\text{C}=\text{O})$		$\nu(\text{C}=\text{C})$		
	ester		dérivé lithié	méthylène-cycloalcanes [32]	
<b>1a</b>	1728	<b>1b</b> 1633	–	$n = 7$	
<b>2a</b>	1728	<b>2b</b> 1650	1651	$n = 6$	
<b>3a</b>	1730	<b>3b</b> 1660	1657	$n = 5$	
<b>4a</b>	1730	<b>4b</b> 1680	1678	$n = 4$	
<b>5a</b>	1726	<b>5b</b> 1745	1730	$n = 3$	
Acétate <b>6a</b>	1740	<b>6b</b> 1650	–	–	
Isobutyrate <b>7a</b>	1733	<b>7b</b> 1660	1648–1658	$>\text{C}=\text{CH}_2$	

les résultats de RMN  $^{13}\text{C}$  et le caractère *O*-métallé des cycloalcanecarboxylates lithiés. En effet, les résultats infrarouges obtenus par Lochmann dans le cas des isobutyrate lithiés lui permettent d'envisager une structure "cétonique" de ces dérivés [23] alors que les données de RMN  $^{13}\text{C}$  rassemblées par Bywater sont en faveur d'une structure plane énolate [25]. Nos résultats (Tableau 2) relatifs aux dérivés cycloalcanecarboxylates, ainsi que la comparaison avec les lithioacétate et isobutyrate de *t*-butyle nous paraissent éclairer cette question.

Les esters **1a** et **5a** ont une fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  voisine de 1730  $\text{cm}^{-1}$  dans le THF 0,025 M (ces valeurs sont peu modifiées dans  $\text{CCl}_4$ ). Par métallation on voit disparaître cette fréquence et apparaître une forte bande d'absorption entre 1600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  pour les dérivés **1b** à **4b** et à 1745  $\text{cm}^{-1}$  dans le dérivé lithié du cyclopropanecarboxylate **5b**. Cette nouvelle vibration caractéristique du dérivé métallé est abaissée par rapport au  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de l'ester pour les dérivés **1b** à **4b** mais la différence s'amenuise progressivement (**1a/1b** 1728/1633 contre **4a/4b** 1730/1680  $\text{cm}^{-1}$ ) pour franchement s'inverser dans le cas du dérivé cyclopropanique **5b** (**5a/5b** 1726/1745  $\text{cm}^{-1}$ ). Ceci peut s'expliquer par l'importance croissante de la tension de cycle portée par la liaison  $\text{C}=\text{C}$  lorsqu'on passe des dérivés **2b** et **3b** à **4b** puis **5b**.

L'exemple du réactif **1b** est plus étonnant, la valeur de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  est très abaissée par rapport à celle de **2b** ( $\nu(\text{C}=\text{C})$  1633/1650  $\text{cm}^{-1}$   $\Delta(\text{C}(7)/\text{C}(6)) \sim 17 \text{ cm}^{-1}$ ) alors que la tension due à une contrainte angulaire n'est pas sensiblement modifiée entre ces deux réactifs; cette différence de fréquence peut cependant être rapprochée de celle observée entre les  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la cycloheptanone et de la cyclohexanone (1699/1710  $\text{cm}^{-1}$ ) [33].

La comparaison des résultats obtenus pour les dérivés métallés et pour les méthylénecycloalcanes correspondants est particulièrement intéressante et elle fait apparaître une analogie frappante entre les deux séries de composés [32]; en particulier la fréquence à 1745  $\text{cm}^{-1}$  dans **5b** semble tout à fait caractéristique d'un cyclopropane à double liaison exocyclique et s'expliquerait difficilement par une structure *C*-métallée pour laquelle on attendrait un abaissement de la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  [15,16] (comme cela a été observé par exemple pour les réactifs de Reformatsky). Cet examen nous paraît confirmer la structure énolate et non cétonique des

dérivés métallés examinés. De plus, compte tenu de l'étude RMN  $^{13}\text{C}$ , ces résultats sont en faveur d'une structure énolate plane (A) et non d'un équilibre d'inversion rapide de l'espèce pyramidale (C) [28].

Un autre point concerne le dérivé lithien de l'acétate de t-butyle. Si nos résultats expérimentaux relatifs à l'isobutyrate lithié sont tout à fait en accord avec ceux de Lochmann [23,24] en IR et de Bywater [25] en RMN  $^{13}\text{C}$ , nous ne retrouvons pas en infrarouge la fréquence de  $1620\text{ cm}^{-1}$  attribuée par Rathke [22] au  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de l'énolate issu de l'acétate de t-butyle; nous observons pour notre part une bande d'absorption intense à  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Lochmann s'était précédemment étonné de la différence considérable entre la valeur de  $1620\text{ cm}^{-1}$  et celles relevées pour des isobutyrate métallés; la fréquence que nous observons paraît plus cohérente avec les résultats connus et celles des alcènes substitués analogues. Signalons qu'entre nos mains le dérivé lithié de l'acétate n'est pas stable à température ambiante et ses caractéristiques ont été établies avec les mêmes précautions que pour les dérivés **1b** à **5b** ou **7b**.

Pour les différents dérivés métallés, à la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{C})$  correspond une bande unique, parfois élargie ou présentant des épaulements de faible importance qui ne permet pas de confirmer l'existence d'espèces lithiées dans différents états d'association (comme cela avait pu être proposé dans le cas des cétones par exemple) [9,10].

Le résultat le plus net reste l'attribution d'une structure *O*-métallée prédominante à tous les dérivés métallés **1b** à **7b**, l'étude infrarouge des cycloalkanecarboxylates lithiés nous paraît clairement montrer la présence d'énolates même lorsque la tension dans le cycle devient très importante.

## Partie expérimentale

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Bruker à  $22.63\text{ MHz}$  pour la RMN  $^{13}\text{C}$  et des spectrophotomètres Beckman IR 20 ou IR 9 pour l'infrarouge. Les prélèvements pour les études spectrales sont effectués à l'abri de l'humidité, le délai entre le prélèvement, le dépôt entre lames de KBr et l'enregistrement IR doit être court ( $< 3\text{ min}$ ) les échantillons RMN sont prélevés à la seringue et placés sous argon dans les tubes RMN préalablement purgés; le tube de référence est placé à l'intérieur du tube RMN et l'étanchéité assurée par parafilm (ou collodion); les échantillons sont conservés à  $-78^\circ\text{C}$ . L'examen par RMN  $^{13}\text{C}$  des réactifs fait apparaître pour BuLi/THF des pics à 14.6, 33.9, 35.1 et  $\sim 10\text{ ppm}$  (signal mal résolu); les signaux du THF ( $-70^\circ\text{C}$ ) sortent à 68.4 et 26.6 ppm.  $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$ : 24.2 et 45 ppm; (réf. externe  $\text{CD}_3\text{COCD}_3/\text{TMS}$ ); à  $(i\text{-Pr})_2\text{NLi}/\text{THF}$  sont attribués les signaux à 13.7, 25.4, 27.5 et 51.8 ppm. Les solvants, la diisopropylamine ont été séchés et distillés avant usage; la pureté des esters [34] est vérifiée par CPV et RMN. Les conditions standard pour la métallation sont les suivantes: dans un ballon à 2 cols propre et sec, muni d'une agitation magnétique, purgé à l'argon, on introduit à la seringue 1.03 ml (1.5 mmoles + 10%) de BuLi dans l'hexane; le solvant est chassé sous vide et remplacé à la seringue par 1 ml de THF anhydre. A  $0^\circ\text{C}$  on introduit à la seringue  $223\ \mu\text{l}$  de diisopropylamine (1.5 mmoles + 10%) puis à  $-70^\circ\text{C}$  1.5 mmole de cycloalkanecarboxylate (297 mg **1a**, 276 mg **2a**, 255 mg **3a**, 234 mg **4a**, 213 mg **5a**). Dans ces conditions la métallation de **5a** est incorrecte (présence en IR d'ester résiduel et d'une bande supplémentaire à  $1695\text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité croit lorsqu'on laisse réchauffer le milieu). La réaction avec **5a** est effectuée à partir de  $3 \times 10^{-3}$

mole de BuLi, 1 ml de THF,  $3.1 \times 10^{-3}$  mole de  $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$  (435  $\mu\text{l}$ ) (on chasse sous vide à 0°C le butane et ajuste la concentration avec du THF anhydre). A -78°C on ajoute  $1.5 \times 10^{-3}$  mole (213 mg) de **5a** et le spectre RMN est enregistré à -85°C en présence de toluène- $d_6$ .

## References

- 1 J.E. Dubois et P. Fellman, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 274 (1972) 1307.
- 2 W.A. Kleschick, C.T. Buse et C.H. Heathcock, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 247.
- 3 R.E. Ireland, R.H. Mueller et A.K. Willard, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 2868.
- 4 D.A. Evans, J.V. Nelson, E. Vogel et T.R. Taber, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 3099.
- 5 H.O. House, A.V. Prahbu et M.V. Phillips, J. Org. Chem., 41 (1976) 1209.
- 6 H.O. House et J.M. Wilkins, J. Org. Chem., 41 (1976) 4031.
- 7 A.G. Pinkus et A.B. Wu, J. Org. Chem., 40 (1975) 2816.
- 8 L.M. Jackman et B.C. Lange, Tetrahedron, 33 (1977) 2737.
- 9 L.M. Jackman et N.M. Szeverenyi, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4954.
- 10 L.M. Jackman et B.C. Lange, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4494.
- 11 R. Meyer, L. Gorrichon et P. Maroni, J. Organomet. Chem., 129 (1977) C7.
- 12 P. Fellman et J.E. Dubois, Tetrahedron Lett., (1977) 247.
- 13 R. Amstutz, B. Schweizer, D. Seebach et J.D. Dunitz, Helv. Chim. Acta, 64 (1981) 2617.
- 14 J. Bertrand, L. Gorrichon, P. Maroni, R. Meyer et L. Viteva, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 1901.
- 15 L. Gorrichon-Guigon, P. Maroni, R. Meyer et J. Corset, J. Organomet. Chem., 228 (1982) 15.
- 16 M. Gaudemar et R. Martin, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 267 (1968) 1053.
- 17 M. Bellassoued, F. Dardoize, F. Gaudemar, M. Gaudemar et N. Goasdoue, Tetrahedron, 32 (1976) 2713.
- 18 N. Idriss, M. Perry et Y. Maroni-Barnaud, Tetrahedron Lett., (1973) 447.
- 19 M.C. Roux-Schmitt, J. Seyden-Penne et S. Wolfe, Tetrahedron, 28 (1972) 4965.
- 20 C. Cambillau, G. Bram, J. Corset, C. Riche et C. Pascard-Billy, Tetrahedron, 34 (1978) 2675.
- 21 M. Raban et D.P. Haritos, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 5178.
- 22 M.W. Rathke et D.F. Sullivan, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 3050.
- 23 L. Lochmann et D. Lim, J. Organomet. Chem., 50 (1973) 9.
- 24 L. Lochmann et J. Trekoval, J. Organomet. Chem., 99 (1975) 329.
- 25 L. Vancea et S. Bywater, Macromolecules, 14 (1981) 1321.
- 26 F. Orsini, F. Pellizzoni et G. Ricca, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3945.
- 27 S.L. Spassov, S. Christoskova, C. Tsvetanov et B. Kurtev, Colloque Franco-Bulgare, CNRS Paris, sept. 1982.
- 28 H.U. Reissing et I. Bohm, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1735.
- 29 S. Kiyooka et K. Susiki, Bull. Chem. Soc. Japan, 54 (1981) 623.
- 30 T. Bottin-Strzalko, M.J. Pouet, J. Seyden-Penne et M.P. Simonnin, Colloque Franco Bulgare, CNRS, Paris, sept. 1982.
- 31 A.J. Dale et P. Froyen, Acta. Chem. Scand., 24 (1970) 3772.
- 32 A.J. Gordon et R.A. Ford, The chemist companion, Wiley, London, 1972, p. 188 et réf. citées.
- 33 L.J. Bellamy, The infrared spectra of complex molecules, Wiley, London, 1954, p. 127.
- 34 A. Dobrev et C. Ivanov, Monatsch. für Chem., 100 (1969) 1766.