

## Bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3 et triméthylsilyl-4 butène-2 oate de triméthylsilyle: préparations et réactions avec le benzaldéhyde

M. Bellassoued, R. Ennigrou et M. Gaudemar

Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université P. et M. Curie (Paris VI), 4, Place Jussieu, Bât. F, 75230 - Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 15 juin 1987)

### Abstract

The preparations of 4-trimethylsilyl-2-butenate trimethylsilyl ester and 1,1-bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadiene are described. The latter silyl derivative reacts with benzaldehyde in the presence of  $ZnBr_2$  in THF to give exclusively  $\gamma$ -substituted product (*E* configuration) in high yield. The fluoride ion catalyzed reaction affords predominantly  $\alpha$ -alkylated compounds.

### Résumé

Diverses méthodes de préparation du triméthylsilyl-4 butène-2 oate de triméthylsilyle et du bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3 sont décrites. Ce dernier réagit avec le benzaldéhyde, en présence de quantités catalytiques de  $ZnBr_2$  dans le THF, pour conduire exclusivement au produit "linéaire" de configuration *E*; en revanche, la catalyse par l'ion fluorure donne préférentiellement le produit "ramifié".

---

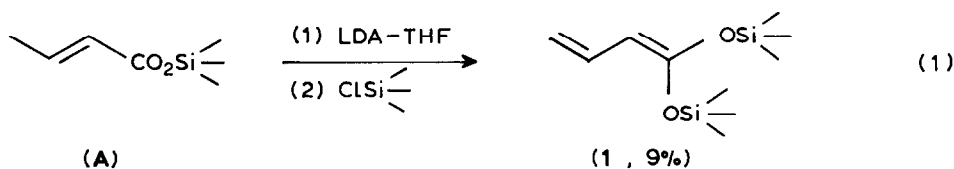
Nous avons rapporté brièvement, dans deux communications préliminaires [1,2], la préparation du triméthylsilyl-4 butène-2 oate de triméthylsilyle et du bis(triméthylsiloxy)-1,3 butadiène-1,3 ainsi que leurs réactions avec le benzaldéhyde en présence de catalyseurs. Ce mémoire a pour but de décrire les différentes méthodes conduisant à ces deux produits et de montrer l'influence du catalyseur utilisé sur la régiosélectivité de la réaction de ces deux réactifs avec le benzaldéhyde.

### Préparation

#### *Bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3 (I)*

Ce composé a été préparé pour la première fois, à notre connaissance, par Brady en 1983 [3] par déprotonation directe du crotonate de triméthylsilyle (A) au moyen

du diisopropylamide de lithium (LDA), suivie de l'addition du chlorure de triméthylsilyle (éq. 1). L'auteur explique le faible rendement en produit **1** par "la



C-silylation qui entre en compétition avec la O-silylation" sans donner de détails sur les prétendus produits C-silylés obtenus.

Intrigués par ces résultats, car nous avons déjà mentionné en 1981 [4] qu'il était très difficile de déprotoner le crotonate de triméthylsilyle par le LDA, même en présence d'hexaméthyl phosphorotriamide (HMPT), nous avons repris les expériences de Brady et pour éviter toute erreurs hasardeuse, nous avons refait trois fois ses expériences en suivant scrupuleusement son mode opératoire. Nous avons obtenu, à côté du produit **1**, le composé **2** qui résulte de l'addition du LDA sur le crotonate de triméthylsilyle (réaction de Michael) (éq. 2). Ce genre de réaction n'est



d'ailleurs pas nouveau puisqu'en 1973, Hermann [5] montrait que le LDA s'additionnait quantitativement au crotonate d'éthyle. Cet auteur montrait également que l'utilisation de l'HMPT empêchait cette réaction et permettait la déprotonation du crotonate.

Dans notre cas, c'est-à-dire le crotonate de triméthylsilyle, l'addition d'HMPT au LDA empêche effectivement la réaction de Michael d'avoir lieu (puisque nous récupérons la majeure partie de l'ester de départ) mais le rendement en produit **1** ne dépasse guère 10%.

Il nous a donc paru intéressant de voir si d'autres amidures pouvaient donner de meilleurs rendements que le LDA. Nos résultats sont rassemblés au Tableau 1. Afin d'éviter les réactions de polycondensation, nous avons modifié légèrement le protocole opératoire utilisé habituellement dans ce genre de réaction: nous avons vérifié que l'amidure ne réagit pas à  $-70^\circ\text{C}$  avec le chlorure de triméthylsilyle; en conséquence, ce dernier est alors introduit avant l'ester. Ainsi, l'organolithien issu du crotonate est piégé par le chlorure de triméthylsilyle. Il ressort donc des résultats du Tableau 1 que les meilleurs rendements en produit **1** sont obtenus avec l'hexaméthylidisilazane, la t-butyl s-butyl amine et la tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine (essais 2, 4 et 7). L'encombrement stérique de ces amines [6] joue donc un rôle capital dans la déprotonation du crotonate de triméthylsilyle.

En partant du vinyl acétate de triméthylsilyle, il est cependant possible d'obtenir de bons rendements en composé **1** même avec le LDA. En effet, l'utilisation de cet ester non conjugué empêche la réaction de Michael d'avoir lieu (3)

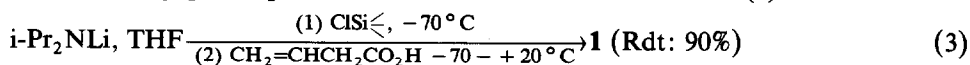
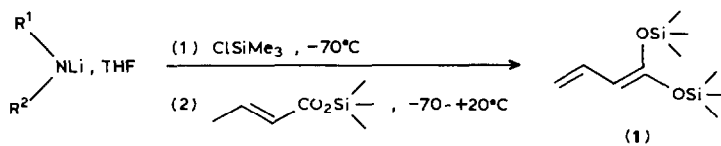


Tableau 1

Influence de la structure de l'amidure sur les rendements en silylcétène acétal **1**

Essai	Amidures utilisés	<b>1</b> , Rdt. (%) <sup>a</sup>
1		18
2		76
3		9
4		72
5		traces
6		31
7		74
8		63

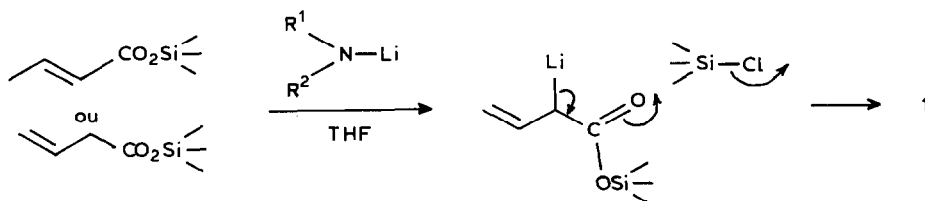
<sup>a</sup> Rendements en produit distillé.

Schéma 1.

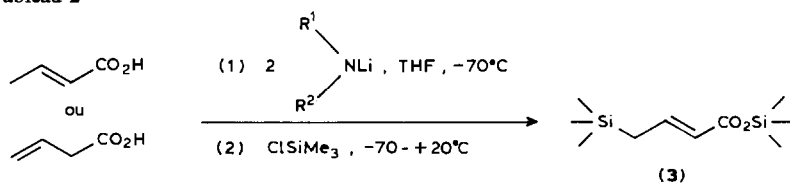
Des calculs d'orbitales moléculaires effectués sur le lithien issu du crotonate d'éthyle ont montré que le maximum de la charge négative réside sur le carbone en  $\alpha$  du groupe ester [5]. En extrapolant ce résultat au crotonate de triméthylsilyle et à son isomère non conjugué, on peut schématiser la formation du silylcétène acétal de la manière montrée sur le Schéma 1.

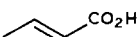
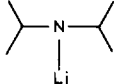
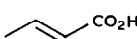
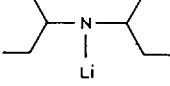
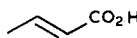
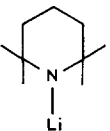
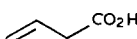
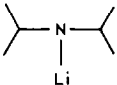

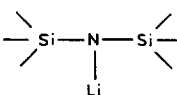
### Triméthylsilyl-4 butène-2 oate de triméthylsilyle (3)

Afin de préparer le bis(triméthylsiloxy)-1,3 butadiène, nous avons pensé qu'il était plus intéressant de faire réagir le chlorure de triméthylsilyle sur le dilithien de l'acide crotonique, ou de son isomère non conjugué, ce qui éviterait la préparation des esters de triméthylsilyle intermédiaires. A notre grande surprise, nous n'avons pas obtenu le produit attendu **1** mais le crotonate de triméthylsilyle  $\gamma$ -triméthylsilylé (**3**). Les résultats obtenus avec divers amidures sont rassemblés au Tableau 2.

L'assez bon rendement en produit **3** obtenu avec le LDA (essai 1) montre que la réaction de Michael est plus difficile dans ce cas (**2**, Rdt. 26%) que dans celui du crotonate de triméthylsilyle (**2**, Rdt. 72%). D'autre part, l'acide vinyl acétique conduit, sans surprise, à de bons rendements en triméthylsilyl-4 butène-2 oate de triméthylsilyle (**3**) (essais 4 et 5).

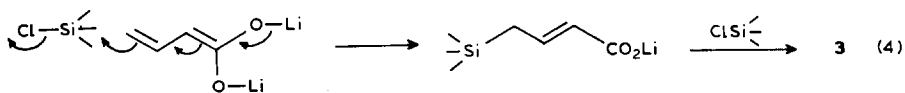
Tableau 2



Essai	Acide de départ	Amidure utilisé	3 Rdt. (%) <sup>a</sup>
1			60
2			57
3			68
4			78
5			87

<sup>a</sup> Rendements en produit distillé.

Si on admet la structure "énolate" du lithien [7] et en tenant compte de la position  $\gamma$  qui est plus dégagée, la formation du composé **3** pourrait s'expliquer par l'éq. 4. En tout cas, la formation préliminaire d'un ester de triméthylsilyle



est à exclure car le lithien correspondant conduirait alors au produit **1** et non **3**. A ce propos, l'expérience suivante est très significative: afin d'augmenter le rendement en composé **3** tout en partant de l'acide crotonique, nous avons utilisé l'amidure issu de l'hexaméthylidisilazane, amine peu onéreuse et réputée encombrée [6]. A notre grande surprise, nous n'obtenons pas le produit attendu, mais le silylcétène acétal **1** avec un rendement de 72%. Ce résultat, en contradiction avec ce qui précède, peut s'expliquer: (a) l'amidure issu de l'hexaméthylidisilazane est très encombré et l'addition de Michael se fait difficilement; (b) la basicité de cet amidure est inférieure à celle du LDA (présence des deux atomes de silicium) [8,9]; et (c) l'hydrogène en  $\gamma$  du carboxylate de lithium issu de l'acide crotonique est moins acide que celui du crotonate de triméthylsilyle.

Ainsi, même après 20 h de contact entre l'acide crotonique et deux équivalents d'amidure, le dilithien n'est pas formé mais seulement le carboxylate;  $\text{ClSiMe}_3$  transforme alors ce dernier en crotonate de triméthylsilyle qui, en présence d'amidure, donne le lithien correspondant; celui-ci conduit comme on l'a vu précédemment, au silylcétène acétal **1** (voir Schéma 1).

## Réactions avec le benzaldéhyde

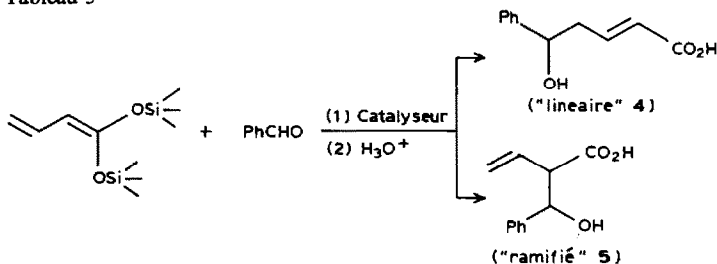
### *Bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3 (1)*

L'utilisation, en synthèse organique, des éthers d'énol silylés et des silylcétènes acétals a connu ces dix dernières années un développement considérable [10–14]. Cependant, le nombre de travaux concernant les siloxy butadiènes-1,3 reste relativement faible. La plupart de ces produits sont utilisés dans les réactions de Diels–Alder en raison de leurs grandes réactivité et régiosélectivité. Néanmoins, Fleming [15–17] a montré que les alkoxy-1 siloxy-1 butadiènes-1,3 pouvaient réagir avec les électrophiles, en présence d'acides de Lewis, pour conduire à un mélange de produits  $\alpha$ - et  $\gamma$ -alkylés, plus couramment appelés "ramifiés" et "linéaires". La formation de ces derniers semble être favorisée par l'encombrement stérique du groupement alkoxy.

Dans le cadre d'une étude générale sur la régiosélectivité de la réaction de divers réactifs issus des acides crotonique et sénéciöique avec le benzaldéhyde [18–20], nous avons examiné le comportement du bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3. Les résultats, rassemblés dans le Tableau 3, permettent de dégager les trois points suivants: (1) le bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3 réagit avec le benzaldéhyde même en absence de catalyseur (essai 1); (2) les catalyseurs générateurs d'ion fluorure conduisent surtout au produit "ramifié" **5** (essai 2 à 7); et (3) les acides de Lewis orientent la réaction vers le produit "linéaire" **4** (essais 8 à 14).

Creger [21] a déjà montré que les silylcétènes acétals issus de l'isobutyrate de méthyle ou de triméthylsilyle se condensent sur les aldéhydes aromatiques, sans catalyseur, pour conduire après hydrolyse aux hydroxyesters ou acides correspondants; les conditions utilisées sont assez dures (150 °C, 18 h). Dans notre cas, nous

Tableau 3



Essai	Catalyseur	Solvant	Conditions opératoires	Rdt. (%)		
				4+5	4 <sup>a</sup>	5 <sup>b</sup>
1	néant	THF	50 °C, 5 jours	33	64	36
2	CsF (10%)	néant	0 °C, 2 h	83	6	94
3	CsF (10%)	néant	70 °C, 2 h	65	21	79
4	CsF (10%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20 °C, 14 h	89	5	95
5	CsF (10%)	THF	20 °C, 14 h	73	17	83
6	TBAF (10%)	THF	-60 °C, 6 h	63	22	78
7	TBAF (10%)	THF	-60 °C, 6 h puis 0 °C, 14 h	65	19	81
8	ZnBr <sub>2</sub> <sup>c</sup>	THF	20 °C, 3 j puis 50 °C, 24 h	90	~100	~0
9	ZnBr <sub>2</sub> (5%)	THF	20 °C, 2 h	89	~100	~0
10	ZnBr <sub>2</sub> (5%)	THF	20 °C, 6 h	93	~100	~0
11	ZnBr <sub>2</sub> (5%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20 °C, 6 h	71	86	14
12	TiCl <sub>4</sub> <sup>c</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-60 °C, 1 h	75	69	31
13	TiCl <sub>4</sub> (10%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-90 °C, 4 h	78	73	27
14	TiCl <sub>4</sub> (10%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-90 °C, 4 h puis 20 °C, 14 h	91	70	30

<sup>a</sup> Précision de la <sup>1</sup>H RMN. <sup>b</sup> Mélange de diastéréoisomères (*érythro* + *thréo*). <sup>c</sup> 1 équivalent.

obtenons déjà une réaction à 50 °C mais le rendement en produits obtenus est faible et la régiosélectivité est mauvaise (essai 1).

Il est vraisemblable que les conditions peu douces décrites par Creger ont incité les chercheurs à utiliser des catalyseurs. Ces derniers peuvent être classés en deux catégories: les acides de Lewis qui activent les dérivés carbonyles par complexation [22–25] et les fluorures qui conduisent à des énolates “nus” [26,27].

*Catalyse par l'ion fluorure.* Il est curieux de constater que Fleming, dans ses réactions d'alkylation des alkoxy-1 butadiènes-1,3, n'utilise pas ces derniers catalyseurs qui se sont avérés intéressants dans notre cas. En effet, le fluorure de césium conduit à une très bonne régiosélectivité en faveur de l'isomère “ramifié” (essais 2 et 4). Cependant, le TBAF\* montre une moins bonne sélectivité (essais 6 et 7).

*Catalyse par les acides de Lewis.* La condensation à 20 °C du bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3 avec le benzaldéhyde dans le THF, catalysée par ZnBr<sub>2</sub>, fournit uniquement l'hydroxyacide, “linéaire” 4 avec un très bon rendement (essais 8 à 10). Cette synthèse est d'un grand intérêt vues les conditions particulièrement

\* TBAF = tetrabutylammoniumfluorure.

douces (température ambiante), le coût peu élevé du catalyseur utilisé ( $\text{ZnBr}_2$ , 5%) et la pureté du produit obtenu.

Par ailleurs,  $\text{TiCl}_4$  conduit à une moins bonne régiosélectivité quelle que soit la quantité du catalyseur utilisée (essais 12 à 14).

#### *Triméthylsilyl-4 butène-2 oate de triméthylsilyle (3)*

En 1982 [3], Chan a montré que le crotonate de méthyle  $\gamma$ -triméthylsilylé  $\beta$ -aminé réagit avec divers électrophiles, en présence de  $\text{TiCl}_4$ , pour conduire aux produits "linéaires". Au cours de la même année, deux équipes japonaises [29-31] et une équipe américaine [32,33] ont publié plusieurs résultats relatifs à la réaction des crotonates d'alkyle  $\alpha$ -silylés en présence de divers catalyseurs; une nette préférence pour les produits  $\gamma$  a été observée. Récemment, Snieckus [34] a rapporté que les amides  $\alpha,\beta$ -éthyléniques  $\gamma$ -triméthylsilylés se condensent sur les aldéhydes pour donner les produits "ramifiés" en présence de  $\text{TiCl}_4$  et un mélange de composés  $\alpha$  et  $\gamma$  avec les fluorures.

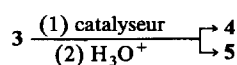
Il nous a semblé donc intéressant d'étudier le comportement du crotonate de triméthylsilyle  $\gamma$ -triméthylsilylé (3) vis-à-vis du benzaldéhyde en présence de divers catalyseurs et de comparer les résultats obtenus (Tableau 4) avec ceux donnés par son isomère 1.

Les différents essais du Tableau 4 mettent clairement en évidence les trois points suivants: (1) contrairement au bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3, le crotonate de triméthylsilyle  $\gamma$ -triméthylsilylé est peu réactif, à basse température ( $-60^\circ\text{C}$ ), vis-à-vis du benzaldéhyde quel que soit le catalyseur utilisé (essais 1, 4 et 7); (2) dans les mêmes conditions opératoires, CsF conduit à des résultats régio chimiques comparables à ceux obtenus avec le silylcétène acétal 1 (essais 5 des Tableaux 3 et 4); et (3) la régiosélectivité observée avec le TBAF n'est pas très bonne (essais 8 et 9).

#### *Interprétation des résultats*

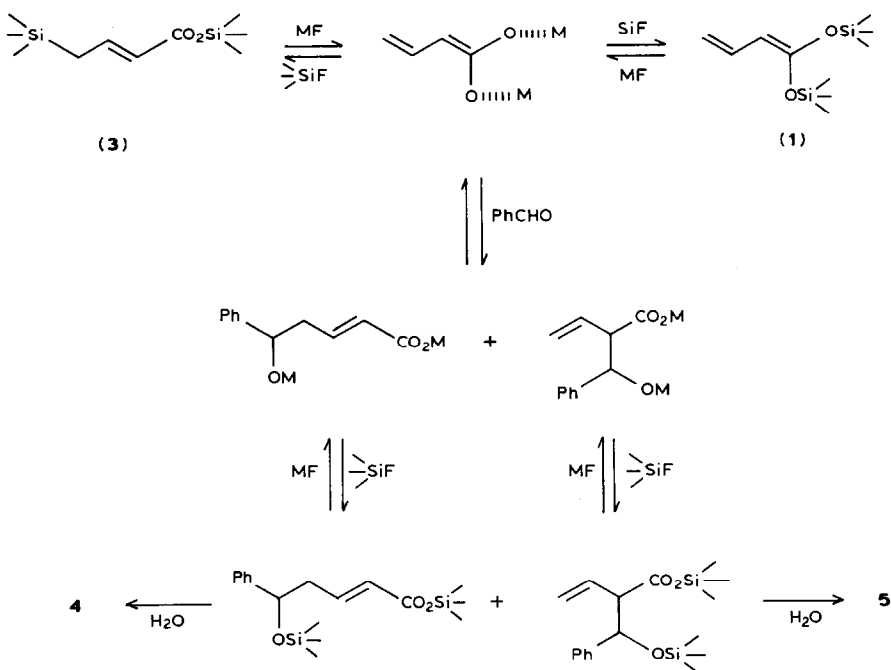
Lorsque l'aldéhyde benzoïque est activé par  $\text{ZnBr}_2$ , le bis(triméthylsiloxy)-1,1

Tableau 4

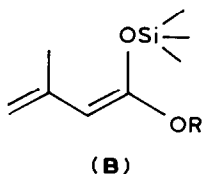


Essai	Catalyseur <sup>a</sup>	Solvant	Conditions opératoires	Rdt. (%)		
				4+5	4 <sup>b</sup>	5 <sup>c</sup>
1	$\text{TiCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$-60^\circ\text{C}$ , 14 h	0	—	—
2	$\text{TiCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$20^\circ\text{C}$ , 14 h	21 <sup>d</sup>	30	70
3	$\text{ZnBr}_2$ (5%)	THF	$20^\circ\text{C}$ , 24 h	0	—	—
4	CsF	THF	$-60^\circ\text{C}$ , 14 h	0	—	—
5	CsF	THF	$20^\circ\text{C}$ , 14 h	81	18	82
6	CsF	THF	$20^\circ\text{C}$ , 14 h puis $50^\circ\text{C}$ , 2 h	68	13	87
7	TBAF	THF	$-60^\circ\text{C}$ , 14 h	0	—	—
8	TBAF	THF	$20^\circ\text{C}$ , 14 h	57	58	42
9	TBAF	THF	$20^\circ\text{C}$ , 14 h puis $50^\circ\text{C}$ , 2 h	52	67	33

<sup>a</sup> Quantités catalytiques (10%). <sup>b</sup> Précision de la  $^1\text{H}$  RMN. <sup>c</sup> Mélange de diastéréoisomères (*érythro* + *thréo*). <sup>d</sup> Rendement brut.

Schéma 2. M = Cs, NBu<sub>4</sub>.

butadiène-1,3 réagit exclusivement par son pôle  $\gamma$ . Ce résultat s'explique par l'encombrement stérique apporté par les deux groupes triméthylsilyles. En effet, Fleming a étudié une série du type **B** et a montré que le taux de réaction par le pôle



$\gamma$  augmentait avec la taille de R [16]. Notre résultat est donc tout à fait cohérent avec ceux de Fleming.

Lorsque le bis(triméthylsilyloxy)-1,1 butadiène-1,3 et le crotonate de triméthylsilyle  $\gamma$ -silylé sont activés par CsF, ils réagissent par leurs pôles  $\alpha$  et  $\gamma$  dans les mêmes proportions, les conditions opératoires étant identiques (Tableau 3, essai 5 et Tableau 4, essai 5). Il faut donc admettre un intermédiaire commun. Or il est admis que les fluorures coupent les liaisons C-Si et O-Si pour conduire à des réactifs "nus". Nous proposons donc le Schéma réactionnel 2.

### Conclusion

Ce mémoire montre l'intérêt de deux réactifs silylés qui permettent, au départ de H<sub>3</sub>CCH=CHCOOH ou de H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>COOH, la condensation avec l'aldéhyde benzoïque à volonté par le pôle  $\alpha$  ou le pôle  $\gamma$ . Ce résultat ne semble pas ponctuel:



nous avons commencé la généralisation et constaté, par exemple, qu'il est facile de passer de  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$  à  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{OSi}\langle\rangle)_2$  lequel réagit avec l'aldéhyde acétique uniquement par le pôle  $\gamma$ , conduisant à  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$ . Ce processus paraît, à priori, intéressant pour la construction des chaînes isopréniques.

## Partie expérimentale

### (1) Amidures

Ils sont préparés sous atmosphère d'azote selon deux méthodes. Méthode A: action de BuLi sur l'amine dans un milieu hexane/THF. Méthode B: action de l'amine sur le lithium en présence d'accepteur d'électrons dans un mélange éther/THF selon le procédé de Gaudemar [35].

### (2) Synthèse des dérivés silylés 1 et 3

*Bis(triméthylsiloxy)-1,1 butadiène-1,3 (1)*. A l'amidure (0.11 mol) fraîchement préparé, on ajoute rapidement 0.11 mol de  $\text{ClSi}\langle\rangle$  (12 g) à  $-70^\circ\text{C}$ . L'ester de triméthylsilyle (0.1 mol, 15.8 g) dilué dans 10 ml de THF est introduit goutte à  $-70^\circ\text{C}$  en 15 min sous agitation. Dès la fin de l'introduction, on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante (2 h environ). On essore sur célite, chasse le solvant et distille sous vide.

*Triméthylsilyl-4 butène-2 oate de triméthylsilyle (3)*. Après préparation de l'amidure (0.11 mol), l'acide crotonique (0.05 mol, 4.3 g) dilué dans 10 ml de THF est ajouté à  $-70^\circ\text{C}$  pendant 1 h. La déprotonation étant lente, le contact est maintenu pendant 20 h à  $-70^\circ\text{C}$  (dans le cas de l'acide vinyl acétique, 4 h de contact à  $-70^\circ\text{C}$  suffisent).  $\text{ClSi}\langle\rangle$  (0.11 mol) est ajouté à  $-70^\circ\text{C}$  en 5 min. On maintient l'agitation à  $-70^\circ\text{C}$  pendant encore 2 h puis on termine comme précédemment.

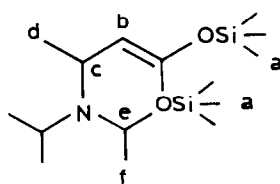
### Condensation des dérivés silylés sur le benzaldéhyde

*Catalyse par les acides de Lewis*. Au benzaldéhyde (0.05 mol, 5.3 g) dilué dans 20 ml de solvant, on ajoute le catalyseur. On agite pendant 15 min, puis le dérivé silylé (0.48 mol, 11 g) dilué dans 20 ml de solvant est additionné goutte à goutte pendant 30 min (pour les températures et les temps réactionnels, voir les Tableaux 3 et 4). L'hydrolyse est effectuée par 20 ml d'eau (dans le cas de  $\text{ZnBr}_2$ , 20 ml d'eau + 5 ml de HCl concentré). Un traitement acido-basique conduit directement aux hydroxyacides purs (aucune purification supplémentaire n'est nécessaire).

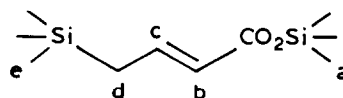
*Catalyse par l'ion fluorure*. Le catalyseur est placé dans le tricol. Le mélange (benzaldéhyde + dérivé silylé) dilué dans 40 ml de solvant est additionné goutte à goutte selon les conditions opératoires indiquées dans les tableaux. L'hydrolyse est effectuée par une solution saturée en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 ml) puis on termine comme ci-dessus.

### (4) Description des composés

Nous avons déjà décrit les hydroxyacides 4 et 5 [18]. Le silylcétène acétal 1 a été rapporté par Brady [3]. En revanche, l'amino silylacétal 2 et le crotonate de triméthylsilyle  $\gamma$ -silylé (3) ne semblent pas, à notre connaissance, avoir été signalés. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R12 (solvant:  $\text{CCl}_4$ ; référence externe TMS; déplacement chimique  $\delta$  en ppm et couplage  $J$  en Hz).



(2)



(3)

Eb. 130 °C/12 mmHg; <sup>1</sup>H RMN: 0.15 et 0.17 (2s, 18H, H<sup>a</sup>); 0.95 (d, 15H, H<sup>d</sup> et H<sup>f</sup>); 3.07 (m, 2H, H<sup>e</sup>); 3.58 (m, 2H, H<sup>b</sup> et H<sup>c</sup>).

Eb. 100 °C/10 mmHg; <sup>1</sup>H NMR: 0.04 (s, 9H, H<sup>e</sup>); 0.22 (s, 9H, H<sup>a</sup>); 1.66 (d, 2H, H<sup>d</sup>); 4.99 (d, 1H, H<sup>b</sup>); 6.68 (td, 1H, H<sup>c</sup>); J(H<sup>b</sup>H<sup>c</sup>) 15.6 Hz.

## Bibliographie

- 1 M. Bellassoued et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) C21.
- 2 M. Bellassoued et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci.*, sér. II, 303 (1986) 199.
- 3 W.T. Brady et M.O. Agho, *J. Heterocycl. Chem.*, 20 (1983) 501.
- 4 M. Bellassoued, F. Dardoize, Y. Frangin et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C1.
- 5 J.L. Hermann, G.R. Kieczkykowski et R.H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1973) 2433.
- 6 R.A. Olofson et C.M. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 582.
- 7 P.E. Pfeffer et L.S. Silbert, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3290.
- 8 R.R. Fraser et T.S. Mansour, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 3442.
- 9 S.L. Schreiber et R.C. Hawley, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 5971.
- 10 P. Brownbridge, *Synthesis*, (1983) 27 et réf. citées.
- 11 P. Brownbridge, *Synthesis*, (1983) 85 et réf. citées.
- 12 J.E. Dubois, G. Axiotis et E. Bertounesque, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 4655.
- 13 M. Bellassoued, J.E. Dubois, et E. Bertounesque, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 2623.
- 14 T. Hvidt, O.R. Martin et W.A. Szarck, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3807.
- 15 I. Fleming, J. Goldhill et I. Paterson, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1979) 3205.
- 16 I. Fleming, J. Goldhill et I. Paterson, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1979) 3209.
- 17 I. Fleming, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1981) II-7.
- 18 M. Bellassoued, M. Gaudemar, A. El Borgi et B. Baccar, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 165.
- 19 M. Bellassoued, F. Habbachi et M. Gaudemar, *Tetrahedron*, 41 (1985) 1299.
- 20 M. Bellassoued, F. Habbachi et M. Gaudemar, *Tetrahedron*, 43 (1987) 1785.
- 21 P.L. Creger, *Tetrahedron Lett.*, 1 (1972) 79.
- 22 T. Mukaiyama, T. Isawa et K. Saigo, *Chem. Lett.*, (1974) 323.
- 23 G. Wenke, E.N. Jacobsen, G.E. Totten, A.C. Karydas et Y.E. Rhodes, *Synth. Com.*, 13 (1983) 449.
- 24 S. Danishefsky, E.R. Larson et D. Askin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6457.
- 25 C.H. Heathcock et L.A. Flippin, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1667.
- 26 E. Nakamura, M. Shimizu, I. Kuwajima, J. Sakata, K. Yokoyama et R. Noyori, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 932.
- 27 R. Noyori, I. Nishida et J. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1598.
- 28 T.H. Chan et G.J. Kang, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3011.
- 29 Y. Morizawa, S. Kanemoto, K. Oshima et H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 2953.
- 30 Y. Naruta, H. Uno et K. Maruyama, *Chem. Lett.*, (1982) 961.
- 31 H. Uno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 2471.
- 32 P. Albaugh-Robertson et J.A. Katzenellenbogen, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 723.
- 33 P. Albaugh-Robertson et J.A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 5288.
- 34 J.R. Green, M. Majewski, B.I. Alo et V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 535.
- 35 M. Gaudemar, *Synthesis*, (1979) 463.