

Journal of Organometallic Chemistry, 406 (1991) 71–86
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21446

Réactivité d'organozinciques allyliques β -fonctionnels γ -substitués. Préparation d' α -méthylène γ -butyrolactones β - et γ -substituées

François Lambert, Bernard Kirschleger et Jean Villières

Laboratoire de Synthèse Organique, Unité de Recherche Associée au CNRS no 475, Faculté des Sciences et des Techniques, 2 rue de la Houssinière, F 44072 Nantes Cedex 03 (France)

(Reçu le 15 septembre 1990)

Abstract

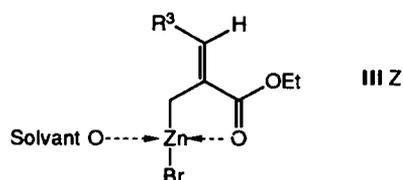
Stable organozinc compounds derived from alkyl 3-alkyl 2-(bromomethyl) propenoates reacted with ketones and aldehydes to give α -methylene γ -butyrolactones in excellent yields. Different reaction parameters were studied and some transition states were proposed.

Résumé

La réaction des organozinciques dérivés de 3-alkyl 2-(bromométhyl) propénoates d'alkyle avec des dérivés carbonylés, cétones ou aldéhydes, conduit à la préparation d' α -méthylène γ -butyrolactones avec de très bons rendements. Nous avons étudié l'influence de divers paramètres sur la régio et la diastéréosélectivité de cette réaction. Cette étude nous a permis de proposer des modèles des états intermédiaires.

Introduction

Nous avons présenté dans un mémoire précédent [1] la préparation d'organozinciques allyliques fonctionnels, diversement substitués en R^3 . Leur étude par des méthodes spectroscopiques nous a conduits à proposer la structure III Z, le zinc étant coordonné à une molécule de solvant et chélaté par l'oxygène du carbonyle de l'ester.



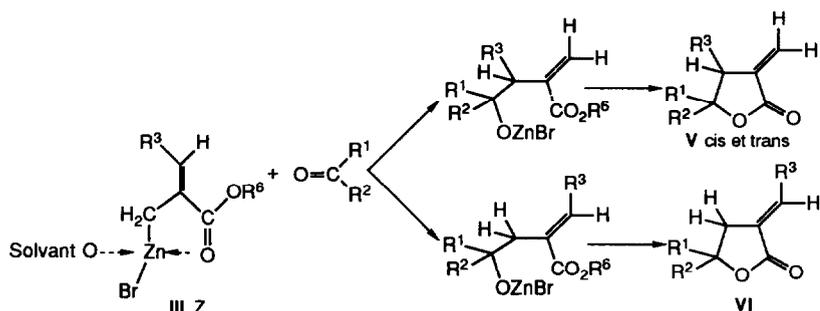


Schéma 1

Nous exposons maintenant les résultats relatifs à la réactivité de ces organométalliques vis à vis des aldéhydes et des cétones.

L'addition d'un composé carbonylé à l'organozincique III Z conduit à la formation intermédiaire d'alcoolates de zinc (Schéma 1), lesquels sont susceptibles de se cycliser avec élimination de bromure d'alkoxy zinc R^6OZnBr , pour former des α -méthylène γ -butyrolactones (*cis* et *trans*) (V), accompagnées ou non d' α -alkylidène γ -butyrolactones (VI).

Nous étudierons successivement les différents paramètres qui influent sur la régiosélectivité (V/VI) et la diastéréosélectivité (V-*cis*/V-*trans*) de cette réaction.

Influence de l'espèce organométallique

Nous avons montré, [1] que les organozinciques étudiés se présentaient sous la forme d'un isomère III Z seul visible en RMN. On ne peut cependant pas exclure la possibilité de réaction entre les composés carbonylés et les autres formes allyliques de l'organozincique éventuellement plus réactives (Schéma 2).

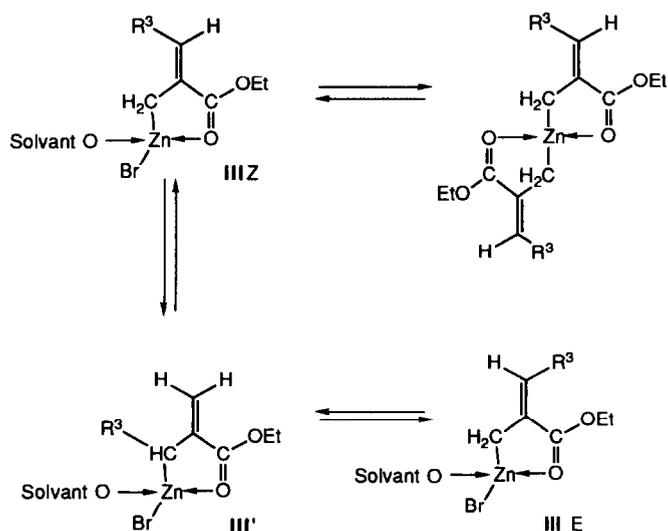


Schéma 2

Les formes diallyl zinc sont connues pour leur plus faible réactivité par rapport aux formes bromo-allyl zinc [11] et peuvent donc être exclues.

L'hypothèse d'un rôle notable joué par les isomères III*E* et III' semblent défavorisée par la géométrie des produits de réaction: en effet, par action des cétones ou des aldéhydes, nous avons observé la formation des trois composés V (*cis* et *trans*) et VI*E*, alors que la réaction des formes III' ou III*E* entrainerait probablement la présence d'alkylidène lactone VI*Z*. L'absence de forme $R^3CH=C(CH_3)COOR^6$ de géométrie Z [1] dans les produits d'hydrolyse confirme la rétention de la géométrie de la double liaison lors de ces deux réactions. Cette géométrie correspondant à celle de l'organozincique III*Z*, nous pensons que c'est la forme majoritaire III*Z* qui réagit majoritairement avec l'eau et les composés carbonylés.

Régiosélectivité de la réaction

Nous avons étudié l'influence de trois paramètres sur la régiosélectivité de cette réaction: la nature des substituants R^3 de l'organozincique, les substituants R^1 et R^2 du composé carbonylé.

(a) Régiosélectivité en fonction du substituant R^3

Les résultats présentés dans le Tableau 1 montrent que l'encombrement stérique semble jouer un rôle prépondérant sur la régiosélectivité de la condensation. La diminution du taux de méthylène lactones V entre les groupements $R^3 = CH_3$ et $R^3 = C_6H_5$ est particulièrement significative.

Il ne semble pas qu'il y ait une corrélation entre la régiosélectivité et les effets donneurs ou attracteurs des substituants portés par le groupement phényle (R^3).

(b) Régiosélectivité en fonction des substituants R^1 et R^2

Seuls, les dérivés carbonylés encombrés tels la benzophénone et l'isobutyraldéhyde entraînent la formation d' α -benzylidène ou d' α -alkylidène γ -butyrolactones VI correspondantes en quantité importante (Tableau 2).

Pour expliquer ces observations, nous proposons la formation de complexes entre l'organozincique III*Z* et le composé carbonylé (Schéma 3) qui évoluent en passant par des intermédiaires à 6 centres avec (voie B) ou sans transposition allylique (voie A) [2]. Un métalloréarrangement de Claisen [3] conduirait ensuite aux alcoolates intermédiaires.

Le modèle à six centres avec transposition est défavorisé par la gêne stérique entre les groupements R^2 (ou R^1) et l'ester $COOR^6$ (interaction 1-3 diaxiale) lorsque

Tableau 1

Régiosélectivité de la réaction en fonction du substituant R^3 ($R^6 = C_2H_5$, $R^1 = R^2 = C_6H_5$)

R^3	% VI/(V + VI)	Rdt (V + VI) (%)
CH_3	33	90
C_6H_5	65	85
<i>p</i> - FC_6H_4	55	85
<i>p</i> - ClC_6H_4	45	83
<i>m</i> - ClC_6H_4	60	89

Tableau 2

Régiosélectivité de la réaction en fonction des substituants R¹ et R² (R⁶ = C₂H₅)

R ³	R ¹	R ²	% VI/(V+VI)	Rdt (V+VI) (%) par rapport à l'aldéhyde
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	65	85
	(CH ₃) ₂ CH	H	17	94
	CH ₃ (CH ₂) ₂	H	< 5	90
	C ₆ H ₅	H	δ	96
	CH ₃	H	δ	95 ^a
	CH ₃	CH ₃	δ	89 ^a
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	33	90
	(CH ₃) ₂ CH	H	15	90
	CH ₃ (CH ₂) ₂	H	< 5	88
	C ₆ H ₅	H	δ	90
	CH ₃	H	δ	90 ^a
	CH ₃	CH ₃	δ	92 ^a

^a Rendement par rapport à l'organozincique. δ = traces.

les groupements R¹ et R² sont encombrants. Dans le modèle sans transposition, les interactions devraient être moins importantes. Cependant, en cas de faible encombrement, la réaction avec transposition allylique semble privilégiée.

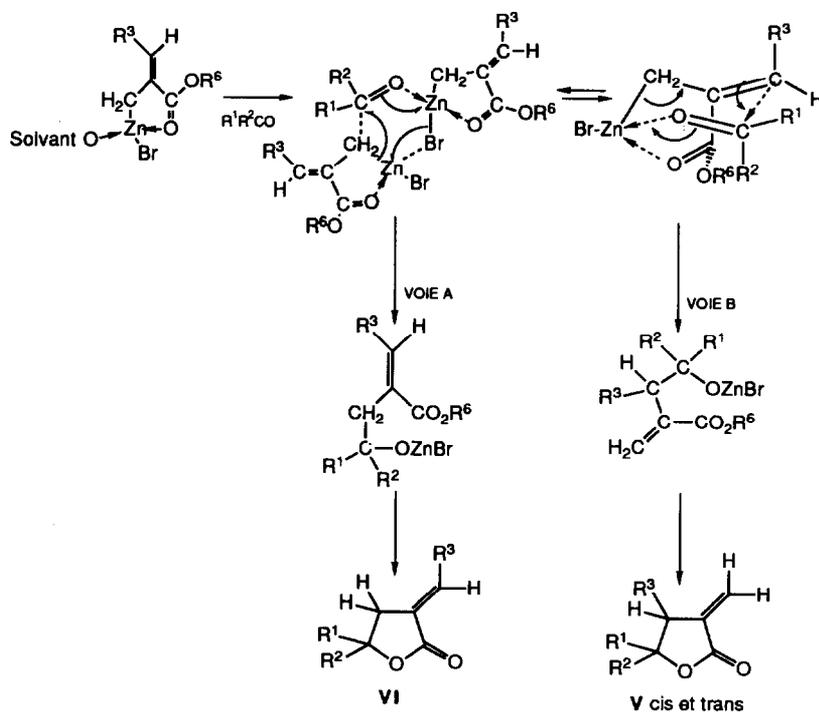


Schéma 3

Diastéréosélectivité

Dans tous les cas, l' α -méthylène γ -butyrolactone *cis* est majoritaire par rapport à l' α -méthylène γ -butyrolactone *trans*. Il faut noter que cette prédominance des α -méthylène γ -butyrolactones *cis* se remarque dans toutes les synthèses utilisant des dérivés organométalliques analogues, du chrome(II) [6], de l'étain et de l'aluminium [7], du silicium [8] lorsque les substituants R^3 sont des groupements alkyles.

Nous avons étudié les variations de pourcentage des formes méthyléniques *V-cis* et *V-trans* en fonction des paramètres suivants: le solvant, le mode opératoire (conditions de Ohler ou en deux étapes (isolement de l'organozincique)), les substituants R^6 , R^1 , R^3 , la température de la réaction.

(a) Influence du solvant

Des variations de diastéréosélectivité inférieure à 2% ont été observées quel que soit le solvant utilisé (éther, DMSO, DME, THF, benzène). Nous pouvons considérer donc qu'il n'y a pas d'influence du solvant sur la diastéréosélectivité.

(b) Influence de la technique opératoire (une ou deux étapes)

Nous comparons ici les résultats obtenus (Tableau 3) selon la méthode de Ohler [4] (le dérivé bromé est ajouté dans le mélange aldéhyde et zinc) et selon la méthode en deux étapes (préparation de l'organozincique puis addition du dérivé carbonylé).

Nous constatons une légère baisse de diastéréosélectivité dans la méthode de Ohler par rapport à celle en deux étapes, celle-ci pouvant être due à des températures de réaction plus élevées dans les conditions de Ohler.

Par ailleurs la vitesse de l'étape de cyclisation est plus lente dans les conditions de Ohler. Cette observation peut être attribuée à la présence d'un excès d'aldéhyde se chélatant avec l'atome de zinc de l'alcoolate, diminuant ainsi de manière significative son interaction avec la fonction ester.

(c) Influence du groupement ester (R^6)

L'encombrement de la fonction ester (R^6) ne semble pas jouer un grand rôle dans la diastéréosélectivité. La légère diminution de diastéréosélectivité (le pourcentage

Tableau 3
Influence de la technique opératoire sur la diastéréosélectivité de la réaction

R^3	R^1	R^6	Mode opératoire	% <i>V-cis</i> / (<i>V-cis</i> + <i>trans</i>)	Rdt (<i>V</i> + <i>VI</i>) (%) par rapport à l'aldéhyde sauf ^a
C_6H_5	C_6H_5	Et	Ohler ^a	85	72
			2 étapes	> 98	96
C_6H_5	CH_3	Et	Ohler ^a	75	78
			2 étapes ^a	75	95
CH_3	CH_3	tBu	Ohler ^a	54	75
			2 étapes ^a	55	89
CH_3	C_6H_5	tBu	Ohler ^a	85	80
			2 étapes	85.5	92

^a En présence de 1.2 équivalents de composé carbonylé par rapport au bromure allylique fonctionnel.

Tableau 4

Influence du groupement R^1 de l'aldéhyde sur la diastéréosélectivité de la réaction ($R^6 = C_2H_5$, $R^2 = H$, $T = 20^\circ C$)

R^3	R^1	% <i>V-cis</i> / (<i>V-cis</i> + <i>trans</i>)	Rdt. (V + VI) (%) par rapport à l'aldéhyde (%)
C_6H_5	C_6H_5	> 98	96
	$(CH_3)_2CH$	68.5	94
	$CH_3(CH_2)_2$	74	90
	CH_3	75	95 ^a
CH_3	C_6H_5	85.5	90
	$(CH_3)_2CH$	72.5	90
	$CH_3(CH_2)_2$	54	88
	CH_3	55	90 ^a

^a Rendement par rapport au dérivé bromé, l'aldéhyde étant en léger excès 1.2 équivalents).

de *V-cis* diminuant d'environ 5%) observée lors du remplacement d'un ester éthylique par un ester de *t*-butyle peut s'expliquer par une chélation moins efficace entre le carbonyle de la fonction ester plus encombré et le zinc. Ceci conduirait à une conformation chaise moins compacte au niveau de l'état de transition, pouvant diminuer les interactions stériques et par conséquent la sélectivité.

Par ailleurs, ainsi que l'on pouvait le prévoir, la cyclisation de l'alcoolate de zinc est plus difficile avec l'ester de *t*-butyle qu'avec l'ester d'éthyle: (rapide à $20^\circ C$ avec $R^6 = \text{éthyle}$, en une à deux heures à reflux du solvant ($70-80^\circ C$) avec $R^6 = \text{t-butyle}$).

(d) Influence du groupement R^1 (aldéhyde)

L'encombrement stérique du groupement R^1 de l'aldéhyde augmente la diastéréosélectivité de cette réaction en particulier lorsque $R^3 = CH_3$ (Tableau 4). Pour $R^3 = C_6H_5$, le groupement phényle induit toutefois une diastéréosélectivité supérieure à celle attendue si l'on ne considère que de simples causes stériques.

Les effets inducteurs du substituant R^1 ne semblent pas influencer sur la diastéréosélectivité de la réaction. Ainsi, la sélectivité reste identique lors de l'emploi du 4-nitrobenzaldéhyde, du 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde et du benzaldéhyde.

(e) Influence de la température

L'hydroxyalkylation s'effectue rapidement même à basse température, tandis que la cyclisation de l'alcoolate est plus lente et ne se fait dans le cas d'un ester éthylique qu'à une température supérieure à $0^\circ C$.

Les essais à basse température (Tableau 5) ont été effectués en deux étapes. Le composé carbonyle est additionné à l'organozincique à la température T ($^\circ C$). Une élévation ultérieure de la température permet la cyclisation des alcoolates zinciques intermédiaires ($20^\circ C$ pour $R^6 = \text{éthyle}$).

Nous constatons une importante augmentation de la diastéréosélectivité (*V-cis*) par abaissement de la température d'hydroxyalkylation.

(f) Réversibilité de la réaction d'hydroxyalkylation

Nous avons mis à profit la lenteur de la cyclisation de l'alcoolate de zinc, pour étudier la réversibilité de l'étape d'hydroxyalkylation (étape 1), la deuxième étape étant irréversible (Schéma 4).

Tableau 5

Influence de la température sur la diastéréosélectivité de la réaction ($R^6 = C_2H_5$)

R^3	R^1	R^2	T ($^{\circ}C$)	% V-cis/(V-cis-trans)	Rdt (V + VI) (%) par rapport au bromure allylique
C_6H_5	CH_3	H	40	75	92
			20	75	95
			-45	90	90
CH_3	CH_3	H	20	55	90
			-78	63.5	92

Dans des conditions où l'alcoolate zincique se cyclise lentement (ester de t-butyle à température ambiante, ou ester d'éthyle à froid), on constate que l' α -méthyle γ -butyrolactone *trans* est formée préférentiellement dans un premier temps (cyclisation plus rapide de l'intermédiaire) alors que l'alcoolate devant conduire à V-cis s'accumule dans le milieu réactionnel. Ce dernier se cyclise lentement pour donner finalement le composé majoritaire V-cis. (Tableau 6).

Ce résultat, qui montre bien la non réversibilité de l'étape d'hydroxyalkylation, est corroborée par les observations suivantes (Schéma 5):

(i) Dans les conditions de Ohler l'introduction simultanée d'une cétone peu réactive (acétophénone) et d'un aldéhyde très réactif (benzaldéhyde) conduit à la formation de la seule lactone issue de la réaction avec le benzaldéhyde.

(ii) Par contre si on provoque la cyclisation de l'alcoolate issu de la condensation en deux temps de l'acétophénone avec l'organozincique (préalablement préparé) en présence de benzaldéhyde, seule la lactone issue de la réaction avec l'acétophénone est formée.

La diastéréosélectivité ne dépend donc que de la première étape. La réaction est très probablement sous contrôle cinétique

Ces diverses observations nous ont conduit à proposer les modèles d'intermédiaires réactionnels présentés dans le Schéma 6.

Nous avons vu précédemment que l'encombrement stérique avait une importance primordiale au niveau de la régiosélectivité de la réaction, un fort encombrement stérique favorisant une hydroxyalkylation sans transposition. La diastéréosélectivité de l'étape d'hydroxyalkylation avec transposition allylique, dépend aussi de l'encombrement stérique dans l'état de transition à 6 centres. Le schéma 6 montre bien les interactions stériques pouvant favoriser la voie A et en particulier, l'interaction

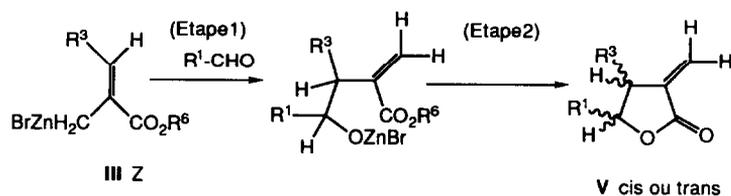


Schéma 4

Tableau 6

Hydrolyse du milieu réactionnel à diverses températures après addition de l'aldéhyde à -45°C ($\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^6 = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}^1 = \text{CH}_3$)

$T (^{\circ}\text{C})$	% Alcool/ (alcool + V)	% V-cis/ (alcool + V)	% V-trans/ (alcool + V)
-45	100	0	0
-20	100	0	0
0	70.5	25	4.5
10	16.5	75	8.5
20	7	83.5	9.5
20, après 1 h	< 2	90	10

1,3-diaxiale entre les groupements R^1 et la fonction ester CO_2R^6 (VII-*anti*). La présence d'une chélation entre le zinc et le carbonyle de la fonction ester contribue à renforcer cette interaction.

La gêne stérique apportée par le groupement R^3 de par sa position axiale et son interaction avec R^1 semble plus réduite.

Conclusion

La préparation de l'intermédiaire organozincique dérivé des α -bromométhyl acrylates d'alkyle et de leurs homologues apporte les avantages suivants:

(i) la réduction des temps de réaction du composé carbonyle avec les espèces réactives.

(ii) des rendements pratiquement quantitatifs par rapport au bromure allylique mis en réaction.

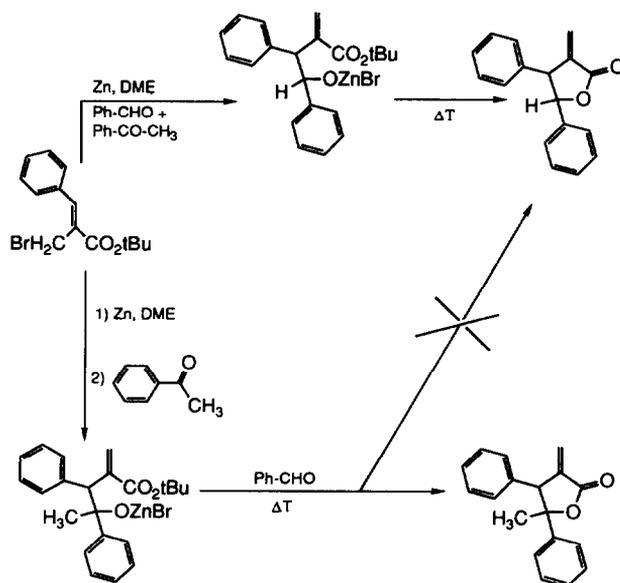


Schéma 5

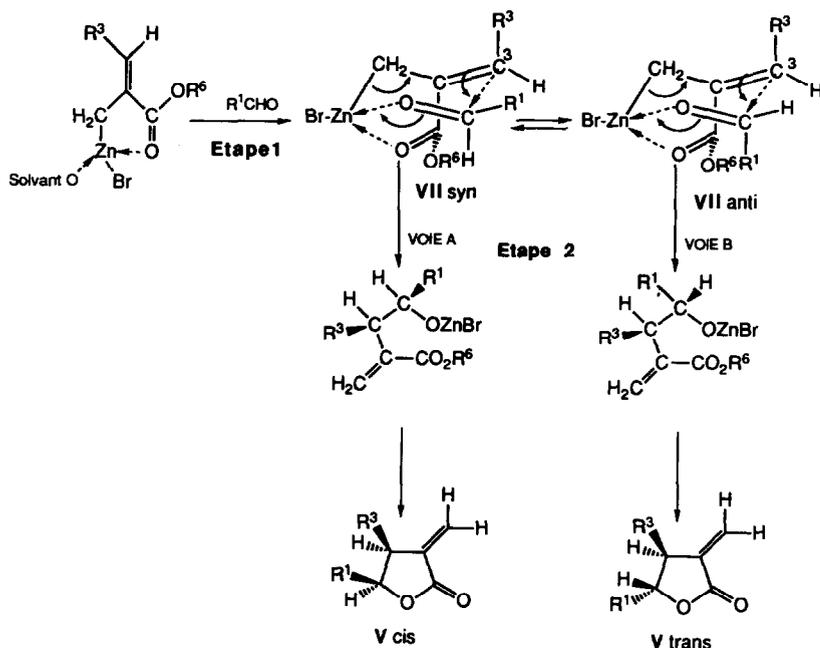


Schéma 6

(iii) une cyclisation plus rapide de l'alcoolate de zinc (avec R⁶ = éthyle quelques minutes à 20 °C au lieu de plusieurs heures à 80 °C suivant la méthode de Ohler).

(iv) l'extention possible de cette réaction à des dérivés électrophiles tels des imines, donnant ainsi accès aux α -méthylène γ -butyrolactames [5].

Les modèles d'intermédiaires réactionnels présentés rendent bien compte des variations de régio- et de diastéréosélectivité. Ils sont basés sur:

(a) l'irréversibilité de l'étape d'hydroxyalkylation (étape 1).

(b) la rigidité de l'état intermédiaire liée à la chélation du zinc par le carbonyle de la fonction ester.

Ainsi la régiosélectivité de la condensation de l'organozincique dépend de l'encombrement stérique du dérivé carbonyle opposé. Avec un composé carbonyle encombré, elle s'effectue sans transposition allylique et conduit après cyclisation à une α -alkylidène γ -butyrolactone. Dans le cas contraire les α -méthylène γ -butyrolactones *cis* sont toujours majoritaires par rapport aux formes *trans*.

Cette diastéréosélectivité est améliorée à partir de l'organozincique préalablement isolé qui autorise une hydroxyalkylation à basse température plus sélective comparativement à la technique de Ohler où la réaction s'effectue toujours à une température plus élevée.

Partie expérimentale

Les solvants sont séchés juste avant utilisation par distillation sur sodium/benzophénone.

Les mesures Infra-rouge ont été faites sur un appareil Perkin-Elmer 420 ou sur Bruker IRTF IFS 45. Les caractéristiques infrarouge sont données en nombre d'onde (cm^{-1}).

La spectrométrie de masse a été effectuée sur un appareil Varian MAT 112 à double focalisation. L'énergie d'ionisation est de 70 eV. Nous indiquons la masse des ions et leur intensité (%) par rapport au pic principal.

Les spectres RMN ont été effectués sur un appareil JEOL FX 90. La fréquence d'irradiation est de 22.3 MHz pour le carbone 13 et de 90 MHz pour le proton. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à du TMS en solution dans du chloroforme deutérié et les constantes de couplage sont données en Hz.

La multiplicité des signaux de résonance est indiquée par les abréviations suivantes: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet; dd, doublet de doublet; dt, doublet de triplet; etc. Les interprétations RMN ^1H et ^{13}C sont confirmées par l'observation de spectres obtenus à l'aide de diverses séquences d'irradiation. Les carbones quaternaires sont indiqués par l'abréviation C_q . Quand les spectres sont enregistrés dans d'autres solvants que le CDCl_3 , nous précisons le solvant employé.

Les chromatographies en phase vapeur sont effectuées sur appareil Carlo Erba Fractovap 2150 muni d'une colonne capillaire ($25 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$) RLS 300 Alltech.

Pour les chromatographies en phase liquide sur colonne on utilise le gel de silice (Merck Kieselgel 60) et des solvants secs et distillés.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope RCH (C Reichert) à platine chauffante Kofler.

Les bromures allyliques sont préparés par bromation d' α -hydroxyalkyl acrylates synthétisés par hydroxyalkylation des acrylates d'éthyle ou de t-butyle en présence de DABCO [9]. Leurs caractéristiques sont conformes à celles parues dans la littérature [10].

Le zinc utilisé (20 mesh, Fluka) est lavé par une solution d'acide chlorhydrique 5 M abondamment rincé avec de l'eau distillée, puis avec de l'éthanol anhydre, de l'acétone, et enfin avec de l'éther sec. Ce zinc est utilisé après séchage sous vide (pompe à vide).

Préparation des méthylène et alkylidène lactones

1. Condensation en deux étapes

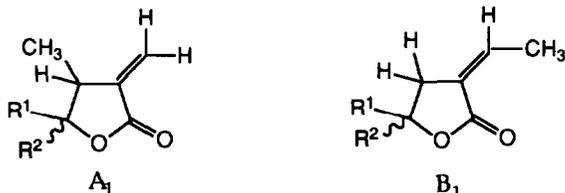
L'organozincique est préparé à partir du bromure allylique correspondant (0.03 mol en solution dans 10 ml de DME selon [1]); on ajoute ensuite lentement, à 20°C , 0.036 mol de composé carbonyle en solution dans 10 ml de DME. Après une heure d'agitation à température ambiante, la cyclisation de l'alcoolate résultant de la condensation est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse: si celle-ci n'est pas totale, on termine la réaction par chauffage à reflux. Le mélange réactionnel est alors hydrolysé par une solution aqueuse de NH_4Cl , la couche organique est extraite à l'éther, lavée par une solution de NaCl , séchée sur MgSO_4 . Après évaporation de l'éther, le résidu organique est chromatographié sur une colonne de gel de silice avec un mélange éluant hexane/acétate d'éthyle: 90/10.

2. Condensation suivant les conditions de Ohler

Dans un erlenmeyer sous atmosphère d'azote, on introduit 3 g de zinc et 0.06 mol de dérivé carbonyle dans 10 ml de DME. Sous agitation, à 20°C , on ajoute

lentement une solution de 0.03 mol de bromure allylique dans 10 ml de DME. En fin d'addition, on chauffe à reflux pendant plusieurs heures. La fin de la réaction est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. Le mélange réactionnel est ensuite traité comme précédemment.

Méthylène lactones (A₁) et alkylidène lactones (B₁) de formule générale:



3-Méthylène 4,5-diméthyl tétrahydrofuran 2-one cis et trans. A partir d'acétaldéhyde en léger excès (1.2 équivalents) et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) but 2-ényl zinc, nous obtenons deux méthylène lactones (*cis* 54%, *trans* 46%) A₁ (R¹ = CH₃, R² = H).

RMN ¹H: *Cis*: 6.16 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.8); 5.58 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.5); 4.75 (dq, 1H, CHO, ³J(H) = 7.6); 2.8 (m, 1H, H allylique); 1.23 (d, 3H, CH₃CO, ³J(H) = 6.6); 1.16 (d, 3H, CH₃, ³J(H) = 5.7). *Trans*: 6.14 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 3.2); 5.56 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.8); 4.1 (dq, 1H, CHO, ³J(H) = 7.1); 2.5 (m, 1H, H allylique); 1.44 (d, 3H, CH₃CO, ³J(H) = 6.15); 1.25 (d, 3H, CH₃, ³J(H) = 6.7).

3-Méthylène 4,5,5-triméthyl tétrahydrofuran 2-one cis et trans. A partir de l'acétone et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) but 2-ényl zinc, nous n'obtenons qu'un seul produit: une méthylène lactone A₁ (R¹ = CH₃, R² = CH₃).

RMN ¹H: 6.20 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 3.2); 5.47 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 3.1); 2.8 (qt, 1H, H allylique ³J(H) = 6.3); 1.48 et 1.21 (s, 6H, 2CH₃CO); 1.17 (d, 3H, CH₃, ³J(H) = 6.3). RMN ¹³C: 169.8 (C=O); 141.8 (C_q vinylique); 120.1 (CH₂ méthylénique); 85.1 (C_q-CH₃); 44.9 (CH allylique); 27.1, 22.7 et 12.7 (3 CH₃).

3-Méthylène 4-méthyl 5-propyl tétrahydrofuran 2-one cis et trans et 3-éthylidène 5-propyl tétrahydrofuran 2-one. A partir du butyraldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) but 2-ényl zinc, nous obtenons deux méthylène lactones: (*cis* 72.5%, *trans* 26.5%) et une éthylidène lactone (15%) A₁ et B₁ (R¹ = (CH₂)₂CH₃, R² = H).

Méthylène lactone A₁: RMN ¹H: *Cis*: 6.15 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.5); 5.57 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.3); 4.54 (dt, 1H, CHO, ³J(H) = 6.8, ³J(H) = 4); 3.27 (m, 1H, H allylique); 1.15 (d, 3H, CH₃, ³J(H) = 5.8). *Trans*: 6.13 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.8), 5.5 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2); 4.06 (dt, 1H, CHO, ³J(H) = 7, ³J(H) = 6); 2.7 (m, 1H, H allylique); 1.25 (d, 3H, CH₃, ³J(H) = 6.8).

Ethylidène lactone B₁: RMN ¹H: 6.8 (q, 1H, H éthylidénique).

3-Méthylène 4,5-méthyl 5-(2-méthylpropyl) tétrahydrofuran 2-one cis et trans et 3-éthylidène 5-(2-méthylpropyl) tétrahydrofuran 2-one. A partir de la 4-méthyl pentan 2-one et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) but 2-ényl zinc on obtient deux méthylène lactones: (*cis* 53%, *trans* 47%) et une éthylidène lactone (28%) A₁ et B₁ (R¹ = (CH₂)₂CH₃, R² = CH₃).

Méthylène lactones A₁: RMN ¹H: *Cis*: 6.16 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 3.1); 5.48 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.9); 2.8 (m, 1H, H allylique); 1.8 (m, 1H,

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 1.65 ou 1.36 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}$); 1.45 ou 1.17 (s, 3H, CH_3CO); 1.17 (d, 3H, CH_3CH); 1.02 et 0.95 (2d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). *Trans*: 6.12 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(\text{H}) = 3.1$); 5.50 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(\text{H}) = 2.5$); 2.8 (m, 1H, H allylique); 1.8 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.65 ou 1.36 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}$); 1.45 ou 1.17 (s, 3H, CH_3CO); 1.17 (d, 3H, CH_3CH); 1.02 et 0.95 (2d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

Ethylidène lactone: RMN ^1H : 6.78 (m, 1H, H éthylidénique); 2.63 (d, 2H, H allyliques, $^4J(\text{H}) = 3.6$); 1.83 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$, $^3J(\text{H}) = 3.6$); 0.95 (m, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

3-Méthylène 4-méthyl 5-phényl tétrahydrofuran 2-one cis et trans. A partir du benzaldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) but 2-ényl zinc on n'obtient que deux méthylène lactones (*cis* 85.5%, *trans* 14.5%), A_1 ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ et $\text{R}^2 = \text{H}$). Ces deux produits peuvent être séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange éluant acétate d'éthyle/hexane (90/10).

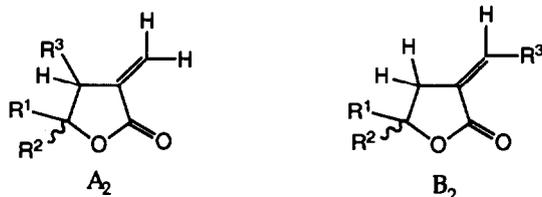
RMN ^1H : *Cis*: 7.20 (m, 5H, H aromatique); 6.27 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(\text{H}) = 2.9$); 5.59 (d, 1H, CHO, $^3J(\text{H}) = 7.0$); 5.53 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(\text{H}) = 2.3$); 3.41 (m, 1H, H allylique); 0.75 (d, 3H, CH_3 , $^3J(\text{H}) = 7.2$). *Trans*: 7.36 (s, 5H, H aromatique); 6.30 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(\text{H}) = 3.2$); 5.57 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(\text{H}) = 2.8$); 4.87 (d, 1H, CHO, $^3J(\text{H}) = 7.5$); 2.9 (m, 1H, H allylique); 1.31 (d, 3H, CH_3 , $^3J(\text{H}) = 6.7$). RMN ^{13}C : *Cis*: 170.0 (C=O); 128.4, 126.2, 126.0 (CH aromatique); 140.2 (C_q vinylique); 136.5 (C_q aromatique); 121.6 (CH_2 méthylénique); 82.1 (CHO); 38.7 (CH allylique); 15.25 (CH_3). *Trans*: 170.5 (C=O); 128.6, 128.5, 125.9 (CH aromatique); 140.6 (C_q vinylique); 138.5 (C_q aromatique); 120.9 (CH_2 méthylénique); 85.9 (CHO); 43.5 (CH allylique); 15.9 (CH_3). SDM: $M^+ = 188(5.5)$; 143(15.5); 128(5); 115(3); 105(6); 82(100); 77(12); 54(81).

3-Méthylène 4-méthyl 5,5-diphényl tétrahydrofuran 2-one et 3-alkylidène 5,5-diphényl tétrahydrofuran 2-one. A partir de la benzophénone et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) but 2-ényl zinc, on obtient une méthylène lactone (66%) et une benzylidène lactone (33%) A_1 et B_1 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$).

Méthylène lactone A_1 : RMN ^1H : 7.5 à 7.0 (m, 10H, H aromatiques); 6.30 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(\text{H}) = 1.9$); 5.56 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(\text{H}) = 1.6$); 4.0 (dd, 1H, H allylique); 0.99 (d, 3H, CH_3 , $^3J(\text{H}) = 6.9$). RMN ^{13}C : 169.7 (C=O); 142.8 (C_q vinylique); 140.8 et 140.6 (C_q aromatique); 128.5, 128.4, 128.1, 127.7, 126.7, et 126.4 (CH aromatiques); 121.5 (CH_2 méthylénique); 90.4 (C_qO); 43.7 (CH allylique), 16.9 (CH_3). IR (KBr): 3010–3040 (CH aromatique); 2960 (CH_3); 1750 (C=O); 1660 (C=CH₂). SDM: $M^+ = 264(71)$; 105(27); 82(100); 77(24); 54(56).

Ethylidène lactone B_1 : RMN ^1H : 7.5 à 7.0 (m, 11H, H aromatiques et H vinylique); 3.53 (d, 2H, H allylique, $^4J(\text{H}) = 2.35$); 1.82 (d, 3H, CH_3 , $^3J(\text{H}) = 8.8$).

Méthylène lactones (A_2) et alkylidène lactones (B_2) de formule générale:



3-Méthylène 4,5-phényl tétrahydrofuran 2-one cis et trans. A partir du benzaldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-phényl propényl zinc, on n'obtient que deux méthylène lactones (*cis* > 98%, *trans* < 2%) A_2 ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$,

et $R^2 = H$). Par recristallisation dans l'éthanol on obtient la méthylène lactone *cis* pure sous la forme d'un solide blanc $F = 121^\circ C$.

RMN 1H : *Cis*: 7.35 à 7.02 et 6.99 à 6.68 (m, 10H, H aromatique); 6.51 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 3.1$); 5.83 (dm, 1H, CHO, $^3J(H) = 8.34$); 5.56 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 2.65$); 4.66 (m, 1H, H allylique). RMN ^{13}C : *Cis*: 171.2 (C=O); 138.6 (C_q vinylique); 136.9 et 136.7 (C_q aromatique); 129.8; 128.68; 128.4; 127.9; 126.4 (CH aromatique); 125.3 (CH $_2$ méthylénique); 83.1 (CHO); 52.4 (CH allylique). IR (KBr): 3010–3040 (CH vinylique et CH aromatique); 1745 (C=O). SDM: $M^+ = 250(4)$; 144(42); 116(100); 115(74); 77(9.2).

3-Méthylène 4-phényl 5-méthyl tétrahydrofuran 2-one cis et trans. A partir de l'acétaldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-phényl propényl zinc, on n'obtient que deux méthylène lactones (*cis* 75%, *trans* 25%). A_2 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$).

RMN 1H : *Cis*: 7.30 (m, 5H, H aromatique); 6.42 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 3$); 5.5 (d, 1H, méthylénique, $^4J(H) = 2.5$); 4.9 (dq, 1H, CHO, $^3J(H) = 7.9$, $^3J(H) = 6.6$); 4.38 (m, 1H, H allylique); 0.95 (d, 3H, CH $_3$, $^3J(H) = 6.6$). *Trans*: 7.0 (m, 5H, H aromatique); 6.29 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 3.5$); 5.33 (d, 1H, H méthylénique, $^3J(H) = 2.7$); 4.40 (dq, 1H, CHO, $^3J(H) = 6.15$); 3.72 (m, 1H, H allylique); 1.42 (d, 3H, CH $_3$, $^3J(H) = 6.15$).

3-Méthylène 4-phényl 5-propyl tétrahydrofuran 2-one cis et trans et 3-benzylidène 5-propyl tétrahydrofuran 2-one. A partir du n-butanal et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-phényl propényl zinc, on obtient deux méthylène lactones, (*cis* 74%, *trans* 26%), et une benzylidène lactone < 5% A_2 et B_2 ($R^1 = n-C_3H_7$, $R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$).

Méthylène lactone A_2 : RMN 1H : *Cis*: 7.5 à 7.0 (m, 5H, H aromatique); 6.39 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 2.8$); 5.56 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 2.35$); 4.73 (dt, 1H, CHO, $^3J(H) = 8.2$, $^3J(H) = 4.2$); 4.38 (m, 1H, H allylique); 2 à 0.96 (m, 4H, (CH $_2$) $_2$); 0.77 (t, 3H, CH $_3$, $^3J(H) = 6.6$). *Trans*: 7.5 à 7.0 (m, 5H, H aromatique); 6.3 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 3.2$); 5.34 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 2.93$); 4.3 (dt, 1H, CHO, $^3J(H) = 8$, $^3J(H) = 6$); 3.8 (m, 1H, H allylique); 2 à 0.8 (m, CH $_3$ (CH $_2$) $_2$).

Benzylidène lactone B_2 : RMN 1H : 2.7 à 3.5 (m, 2H, H allyliques).

3-Méthylène 4-phényl 5-(propan-2-yl) tétrahydrofuran 2-one cis et trans et 3-benzylidène 5-(propan-2-yl) tétrahydrofuran 2-one. En partant de l'isobutyraldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-phényl propényl zinc, on obtient deux méthylène lactones, (*cis* 68.5%, *trans* 32.5%) et une benzylidène lactone 17% A_2 et B_2 ($R^1 = i-C_3H_7$, $R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$).

Méthylène lactone A_2 : RMN 1H : *Cis*: 7.2 (m, 5H, H aromatique); 6.31 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 2.3$); 5.56 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 1.6$); 4.2 (m, 2H, CHO et H allylique); 1.7 (m, 1H, CH(CH $_3$) $_2$); 0.99 (d, 3H, CH $_3$, $^3J(H) = 6.4$); 0.67 (d, 3H, CH $_3$, $^3J(H) = 6.4$). *Trans*: 7.2 (m, 5H, H aromatique); 6.31 (d, 1H, H méthylénique $^4J(H) = 2.3$); 5.36 (d, 1H, H méthylénique, $^4J(H) = 2.64$); 4.2 et 3.9 (m, 2H, CHO et H allylique); 1.7 (m, 1H, CH(CH $_3$) $_2$); 1.02 (d, 3H, CH $_3$, $^3J(H) = 6.74$). RMN ^{13}C : *Cis*: 170.6 (C=O); 140.8 et 138.8 (C_q vinylique et aromatique); 128.9, 128.7, 127.5 (CH aromatique); 123.4 (CH $_2$ méthylénique); 87.1 (CHO); 49.9 (CH allylique); 28.7 (CH(CH $_3$) $_2$); 19.2 et 18.1 (2 CH $_3$). *Trans*: 171 (C=O); 129.8, 128.9, 127.5 (CH aromatique); 125.1 (CH $_2$ méthylénique); 82.3 (CHO); 49.9 (CH allylique); 33.5 (CH(CH $_3$) $_2$); 17.6 et 17.3 (2 CH $_3$).

Benzylidène lactone B₂: RMN ¹H: 2.7 à 3.5 (m, 2H, H allyliques). RMN ¹³C: 142.6 (CH vinylique); 31.2 (CH₂ allylique).

3-Méthylène 4,5-(4-nitrophényl) tétrahydrofuran 2-one et trans. A partir du *p*-nitrobenzaldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-(4-nitrophényl) propényl zinc, on n'obtient que la méthylène lactone *cis* A₂ (R¹ = R³ = *p*-NO₂C₆H₄, R² = H).

RMN ¹H: 8 et 7.1 (2d(AA'BB'), 4H, H aromatiques); 7.1 et 6.8 (m, 5H, H aromatiques); 6.56 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.9); 5.95 (d, 1H, CHO, ³J(H) = 8.35); 5.67 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.6); 4.66 (dt, 1H, H allylique).

3-Méthylène 4,5-(3,4,5-triméthoxyphényl) tétrahydrofuran 2-one cis et trans. A partir du 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-(3,4,5-triméthoxyphényl) propényl zinc, on n'obtient que la méthylène lactone *cis* A₂ (R¹ = R³ = (CH₃O)₃C₆H₂, R² = H).

RMN ¹H: *Cis*: 7.1 (m, 10H, H aromatiques); 6.5 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.75); 5.76 (d, 1H, CHO, ³J(H) = 8.20); 5.6 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.5); 4.6 (m, 1H, H allylique); 3.72 (s, 3H, CH₃O); 3.58 (s, 6H, 2 CH₃O).

3-Méthylène 4,5,5-triphényl tétrahydrofuran 2-one et 3-benzylidène 5,5-triphényl tétrahydrofuran 2-one. A partir de la benzophénone et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-phényl propényl zinc, on obtient une seule méthylène lactone (35%) et une seule benzylidène lactone (65%). A₂ et B₂ (R¹ = R² = R³ = C₆H₅). Par recristallisation dans l'éthanol on isole la benzylidène lactone pure *F* = 194°C.

Méthylène lactone A₂: RMN ¹H: 7.6 à 6.7 (m, 15H, H aromatiques); 6.3 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 1.9), 5.56 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 1.6); 5.05 (dd, 1H, H allylique). RMN ¹³C: 171.0 (C=O); 140.2 (C_q); 124.5 (CH₂ méthylénique); 90.8 (C_qO); 57.0 (CH allylique). IR (KBr): 1760 (C=O). SDM: *M*⁺ = 326(83); 249(15); 203(49); 202(55); 191(38); 183(50); 144(15); 116(100); 105(24); 77(18).

Benzylidène lactone B₂: RMN ¹H: 7.6 à 6.7 (m, 16H, H aromatiques et H vinylique); 3.86 (d, 2H, H allyliques, ⁴J(H) = 2.35). RMN ¹³C: 171.1 (C=O); 143.9 (C_q vinylique); 134.5 (C_q aromatique); 137.0 (CH vinylique); 130.0, 128.9, 128.6, 127.9 et 125.7 (CH aromatique); 86.8 (C_qO); 42.5 (CH₂ allylique). IR (KBr): 3000–3060 (CH vinylique et CH aromatique); 2900 (CH₂); 1745 (CO).

3-Méthylène 4-(4-fluorophényl) 5,5-diphényl tétrahydrofuran 2-one et 3-(4-fluorobenzylidène) 5,5-diphényl tétrahydrofuran 2-one. A partir du *p*-fluorobenzaldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-(4-fluorophényl) propényl zinc, on obtient une seule méthylène lactone (45%) et une seule benzylidène lactone (55%) A₂ et B₂ (R¹ = R² = C₆H₅, R³ = *p*-FC₆H₄). Par recristallisation dans l'éthanol on isole la benzylidène lactone pure *F* = 189°C.

Méthylène lactone A₂: RMN ¹H: 8 à 6.7 (m, 14H, H aromatiques); 6.39 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.9); 5.36 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.5); 5.05 (dd, 1H, H allylique).

Benzylidène lactone B₂: RMN ¹H: 7.6 (t, 1H, H vinylique, ⁴J(H) = 2.8); 7.5 à 6.7 (m, 14H, H aromatiques); 3.9 (d, 2H, H allyliques, ⁴J(H) = 2.8). RMN ¹³C: 171.0 (C=O); 163.5 (CF, ¹J(CF) = 253.5); 143.9 (C_q vinylique); 132.2, 131.8, 130.9, 130.8, 128.7, 128 et 125.7 (CH aromatiques); 116.2 (CH aromatique, ²J(CF) = 20.5); 86.9 (C_qO); 42.5 (CH₂ allylique). IR (KBr): 3030 et 3010 (CH vinylique et CH aromatique); 1735 (C=O).

3-Méthylène 4-(4-chlorophényl) 5,5-diphényl tétrahydrofuran 2-one et 3-(4-chlorobenzylidène) 5,5-diphényl tétrahydrofuran 2-one. A partir de la benzophénone et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-(4-chlorophényl) propényl zinc, on obtient une

méthylène lactone (60%) et une benzylidène lactone (40%) A₂ et B₂ (R¹ = R² = C₆H₅, R³ = *p*-ClC₆H₄).

Méthylène lactone A₂: RMN ¹H: 7.8 à 6.7 (m, 14H, H aromatiques); 6.38 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.9); 5.35 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.6); 5.03 (dd, 1H, H allylique). RMN ¹³C: 169.0 (C=O); 140.0 (C_q vinylique); 136.3 (C_q aromatique); 131.2, 128.6, 128.4, 127.8, 126.7 et 126.6 (CH aromatiques); 124.7 (CH₂ méthylénique); 90.7 (C_qO); 56.5 (CH allylique). IR (KBr): 3030 (CH aromatique); 1760 (C=O). SDM: M⁺ = 360(62.6) et 362(16); 202(50); 183(53); 150(98); 115(100); 105(43).

Benzylidène lactone B₂: RMN ¹H: 7.8 à 6.7 (m, 15H, H aromatiques et H vinylique); 3.87 (d, 2H, H allylique, ⁴J(H) = 2.93).

3-Méthylène 4-(3-chlorophényl) 5,5-diphényl tétrahydrofuran 2-one et 3-(3-chloro-benzylidène) 5,5-diphényl tétrahydrofuran 2-one. A partir de la benzophénone et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) 3-(3-chlorophényl) propényl zinc on obtient une méthylène lactone (40%) et une benzylidène lactone (60%) A₂ et B₂ (R¹ = R² = C₆H₅, R³ = *m*-ClC₆H₄).

Méthylène lactone A₂: RMN ¹H: 7.8 à 6.6 (m, 14H, H aromatiques); 6.4 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.6); 5.4 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.35); 5.02 (t, 1H, H allylique, ⁴J(H) = 2.3). RMN ¹³C: 169.0 (C=O); 140.0 (C_q vinylique); 139.7 (C_q aromatique); 134 (CCl aromatique); 128.6, 127.7, 126.6 et 125.7 (CH aromatique); 125.0 (CH₂ méthylénique, ²J(CH) = 20.5); 90.9 (C_qO); 56 (CH allylique).

Benzylidène lactone B₂: RMN ¹H: 7.8 à 6.6 (m, 15H, H aromatiques et H vinylique); 3.88 (d, 2H, ⁴J(H) = 2.5). RMN ¹³C: 169 (C=O); 135.4 (CH vinylique); 42.4 (CH₂ allylique). SDM: M⁺ = 360(21) et 362(7); 202(44); 183(100); 178(20); 152(28); 150(77); 115(86); 105(52).

3-Méthylène 4-éthyl 5-phényl tétrahydrofuran 2-one cis et trans. A partir du benzaldéhyde et du bromure de 2-(éthoxycarbonyl) pent 2-ényl zinc, on n'obtient que deux méthylène lactones (*cis* 84%, *trans* 16%) A₂ (R¹ = C₆H₅, R² = H, R³ = C₂H₅).

RMN ¹H: *Cis*: 7.2 (m, 5H, H aromatiques); 6.33 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.3); 5.60 (d, 1H, CHO, ³J(H) = 6.3); 5.61 (d, 1H, CH méthylénique, ⁴J(H) = 2.0); 3.13 (m, 1H, H allylique); 1.1 (m, 2H, CH₂); 0.75 (t, 3H, CH₃). *Trans*: 7.3 (m, 5H, H aromatiques); 6.3 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 3.2); 5.6 (d, 1H, H méthylénique, ⁴J(H) = 2.8); 5.13 (d, 1H, CHO, ³J(H) = 5.0); 4.21 (m, 1H, H allylique); 1.1 (m, 2H, CH₂); 0.75 (t, 3H, CH₃). RMN ¹³C: *Cis*: 170.7 (C=O); 128.5, 126.3 (CH aromatique); 122.0 (CH₂ méthylénique); 82.1 (CHO); 46.2 (CH allylique); 22.0 (CH₂); 10.8 (CH₃). *Trans*: 170.7 (C=O); 128.8, 125.9 (CH aromatique); 122.4 (CH₂ méthylénique); 83.7 (CHO); 49.0 (CH allylique); 26.3 (CH₂); 10.5 (CH₃). IR (KBr): 3040 et 3020 (CH aromatique); 280, 2920 et 2960 (CH); 1760 (C=O); 1600 (C=C).

Hydroxy esters isolés

4-Hydroxy 2-méthylène 3-phényl pentanoate d'éthyle. RMN ¹H: 7.30 (s, 5H, H aromatiques); 6.35 et 5.82 (2s, 2H, H méthyléniques); 4.3 (m, 1H, H allylique); 4.12 (q, 2H, CH₂ ester, ³J(H) = 7.2); 3.83 (d, 1H, CHO, ³J(H) = 7.2); 1.65 (s large, 1H, OH); 1.24 (d, 3H, CH₃, ³J(H) = 7); 1.21 (t, 3H, CH₃ ester, ³J(H) = 7.1).

4-Hydroxy 3-méthyl 2-méthylène pentanoate d'éthyle. RMN ¹H: 6.2 et 5.6 (2s, 2H, H méthyléniques); 4.1 (q, 2H, CH₂ ester, ³J(H) = 7.2); 4.1 (m, 2H, CHO et H

allylique); 3.2 (s large, 1H, OH); 1.3 (d, 3H, CH_3CHOH , $^3J(\text{H}) = 7$); 1.21 (t, 3H, CH_3 ester, $^3J(\text{H}) = 7.1$); 1.1 (d, 3H, CH_3 , $^3J(\text{H}) = 7$).

Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son soutien financier.

References

- 1 F. Lambert, B. Kirschleger et J. Villieras, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 273.
- 2 E.C. Ashby, R.B. Duke et H.M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1964.
- 3 M.J.S. Dewar et K.M. Merz, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6553.
- 4 E. Ohler, K. Reininger et U. Schmidt, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 480 et *Angew. Chem.*, 82 (1970) 457.
- 5 El Alami, N., C. Belaud et J. Villieras, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 59 et *Synth. Commun.*, 18 (1988) 2073.
- 6 Y. Okuda, S. Nakatsukasa, K. Oshima et H. Nozaki, *Chem. Lett.*, (1985) 481.
- 7 J. Nokami, T. Tamaoka, H. Ogawa et S. Wakabayashi, *Chem. Lett.*, (1986) 541.
- 8 A. Hosomi, H. Hashimoto et H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 951.
- 9 S.E. Drewes et G.H.P. Roos, *Tetrahedron*, 44 (1988) 4653.
- 10 F. Ameer, S.E. Drewes, J.S. Field et P.T. Kaye, *S. Afr. J. Chem.*, 38 (1985) 35.
- 11 B. Marx, E. Henry-Basch et P. Freon, *C.R. Acad. Sci.*, C527 (1965) 264; D. Abenhaim, E. Henry-Basch et P. Freon, *C.R. Acad. Sci.*, C527 (1965) 264; D. Abenhaim, E. Henry-Basch et P. Freon, *C.R. Acad. Sci.*, C267 (1968) 655.