

EXTENSION DE LA REACTION DE MICHAEL EN PRESENCE DE CsF/Si(OR)₄

J. BOYER, R. J. P. CORRIU*, R. PERZ et C. REYE

Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., No. 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Received in France 16 March 1982)

Abstract—An extension of the Michael reaction is described. CsF in the presence of Si(OR)₄ is found to be very efficient for carrying out Michael additions of monoketones and arylacetonitriles on different kinds of Michael acceptors: α, β unsaturated ketones, esters, nitriles. The reaction takes place with a stoichiometric amount of CsF and Si(OR)₄ and without solvent. Addition of different kinds of ketones can occur even with hindered Michael acceptors such as pulegone or 3-methyl 2-butene nitrile. Only the 1,4 addition product is obtained except with hindered esters such as 3,3-dimethyl ethyl acrylate; in this case, we have isolated the β diketone corresponding to the 1,2 addition product. With 2-methyl cyclohexanone, the addition takes place only on the less hindered carbon. With aldehydes, the Michael reaction is not possible because of the predominating aldolisation. With unreactive donors such as tert-butyl methyl ketone and disobutyl ketone, reactive acceptors as ethyl crotonate or cyclohexenone react only with themselves. That constitutes the limitation of the method. A mechanism at the surface of the salt is suggested; formation of enoxysilane as an intermediate is proposed.

L'addition nucléophile de carbanions à la double liaison carbone-carbone d'une cétone, d'un nitrile ou d'un ester $\alpha\beta$ insaturé (réaction de Michael) est une importante méthode de formation des liaisons carbone-carbone.¹

En général les réactions de Michael sont effectuées à partir de donneurs comportant des méthylènes très actifs: c'est en particulier le cas des dérivés β dicarboxylés ou des β cyano esters. Les énolates des dérivés monocarboxylés ne donnent en général des réactions de Michael que dans le cas d'accepteurs peu encombrés tels que les vinyl cétones, l'acrylonitrile ou l'acrylate d'éthyle.

La formation de carbanions nécessite souvent l'utilisation de bases fortes:¹ soude, potasse, amidure de sodium, hydroxyde d'ammonium quaternaire, alcoolates de métaux alcalins. Ceci entraîne souvent la formation de réactions secondaires telles que réarrangements, isomérisations, réactions d'auto condensation voire de polymérisation.

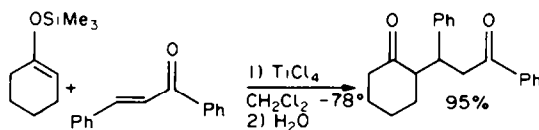
L'addition de Michael étant une réaction d'un grand intérêt synthétique, des travaux sont actuellement développés visant à effectuer ce type de réaction dans des conditions peu basiques ou neutres afin d'éliminer au maximum les réactions secondaires.

C'est ainsi que la catalyse par des métaux de transition²⁻⁴ et la catalyse par transfert de phase⁵ ont permis la formation de liaisons carbone-carbone par addition de Michael avec de bons rendements.

L'utilisation récente des énoxysilanes a également permis d'effectuer des additions de Michael en milieu non basique: en effet ces énoxysilanes activés par TiCl₄⁶ s'additionnent avec de très bons rendements sur des cétones $\alpha\beta$ insaturées.

Dans un précédent travail,⁷ nous avons montré que l'activation des énoxysilanes par des fluorures alcalins donne des résultats analogues à ceux obtenus avec TiCl₄ et permet en outre l'addition de type Michael sur les esters $\alpha\beta$ éthyléniques.

Le présent mémoire décrit l'extension de ces résultats. Nous avons en effet mis au point un système permettant la réaction directe de type Michael dans le cas de mono-



cétones et d'arylacétonitriles sur des cétones, esters et nitriles $\alpha\beta$ insaturés. En particulier les cétones réagissent sans qu'il soit nécessaire de préparer les énoxysilanes correspondants.

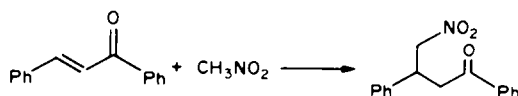
RESULTATS ET DISCUSSION

Nous indiquons, dans le Tableau 1, les réactions d'addition de monocétones et de nitriles sur différents types de cétones, esters et nitriles $\alpha\beta$ insaturés. Ces réactions, effectuées sans solvant, sont réalisées en présence de quantités stoechiométriques de CsF et de Si(OR)₄. Nous avons vérifié que les réactions n'ont pas lieu en l'absence de Si(OR)₄.

La réaction est univoque; seul le produit correspondant à l'addition 1,4 sur l'accepteur est obtenu. En particulier nous n'avons pas observé la présence de produits secondaires de céto-lisation.

Nous devons en outre signaler que dans le cas d'esters encombrés tels que le diméthyl-3,3 acrylate de méthyle, la réaction est aussi univoque, mais seule la β dicéto-ne correspondant à l'addition 1,2 est isolée avec d'assez bons rendements (Tableau 2).

La littérature relate des exemples de réaction de Michael utilisant des ions fluorures comme base (8). Nous avons comparé notre système à ceux précédemment décrits en choisissant comme exemple l'addition du nitro méthane à la chalcone (Tableau 3).



Notre système semble équivalent à celui décrit par Carpino¹¹ (CIN(Bu)₄, KF, 2H₂O). Toutefois nous avons

Tableau 1. Addition d'électrophiles a des composés carbonylés ou des nitriles en présence du système Si(OR)₄/C₈F



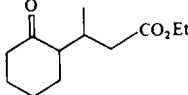


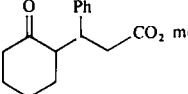


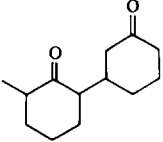

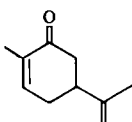
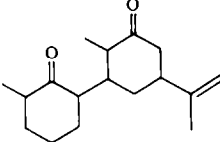

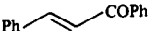
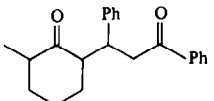

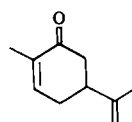
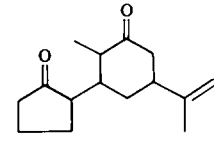

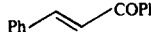
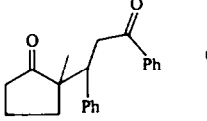


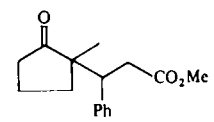
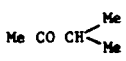
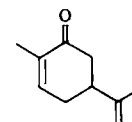
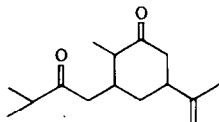
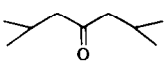

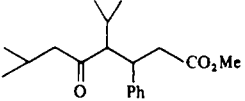
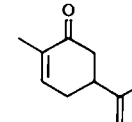
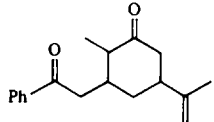
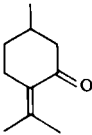
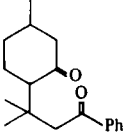
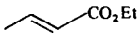
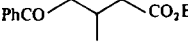
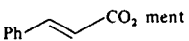
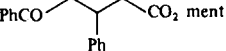
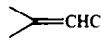
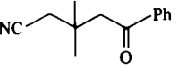
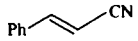
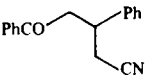
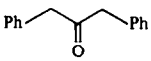
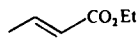
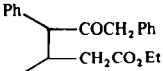
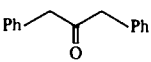
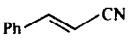
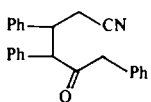
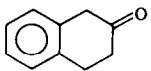
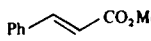
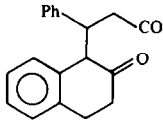
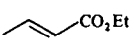
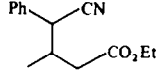
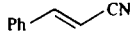
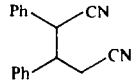
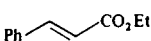
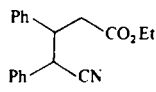
Entrée	Composé carbonylé ou nitrile	Electrophile	Système catalyseur		Conditions de réaction		Produits de la réaction (rendement %)
1			CsF	Si(OEt) ₄	2h	100°C	 (55 %)
2			CsF	Si(OEt) ₄	5h	80°C	 (70 %)
3			CsF	Si(OEt) ₄	6h	25°C	 (65 %)
4			CsF	Si(OMe) ₄	4h	25°C	 (70 %)
5			CsF	Si(OEt) ₄	2h	60°C	 (65 %)
6			CsF	Si(OMe) ₄	3h	80°C	 (60 %)
7			CsF	Si(OMe) ₄	1h	20°C	 (82 %)
8			CsF	Si(OMe) ₄	5h	65°C	 (73 %)
9			CsF	Si(OMe) ₄	2h	80°C	 (60 %)
10			CsF	Si(OMe) ₄	48h	80°C	 (60 %)
11	Ph CO Me		CsF	Si(OMe) ₄	4h	70°C	 (60 %)

Tableau 1. (Contd)

Entrée	Composé carbonylé ou nitrile	Electrophile	Système catalyseur	Conditions de réaction	Produits de la réaction (rendement %)
12	Ph CO Me		CsF Si(OMe) ₄	6h 80°C	 (65 %)
13	Ph CO Me		CsF Si(OMe) ₄	3h 60°C	 (80 %)
14	Ph CO Me		CsF Si(OEt) ₄	7h 80°C	 (63 %)
15	Ph CO Me		CsF Si(OMe) ₄	3h 80°C	 (55 %)
16	Ph CO Me		CsF Si(OMe) ₄	1h 90°C	 (55 %)
17			CsF Si(OEt) ₄	5h 25°C	 (66 %)
18			CsF Si(OEt) ₄	3h 25°C	 (65 %)
19			CsF Si(OMe) ₄	1h30 25°C	 (90 %)
20	Ph CH ₂ CN		CsF Si(OEt) ₄	1h 25°C	 (85 %)
21	Ph CH ₂ CN		CsF Si(OMe) ₄	15mn 25°C	 (85 %)
22	Ph CH ₂ CN		CsF Si(OEt) ₄	30mn 25°C	 (90 %)

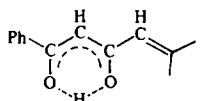
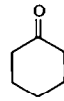
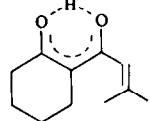
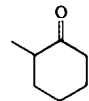
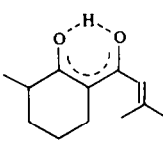
vérifié que ce dernier système ne permet pas de réaliser toutes les réactions de Michael indiquées dans le Tableau 1. Il ne permet pas par exemple la réaction de PhCOCH₃ sur Ph/CH=CO₂ment (réaction n°14) ni sur CH=CO₂Et (réaction n°13). Nous avons aussi constaté que le système FN(Bu)₄/Si(OMe)₄ ne permettait pas de réaliser toutes les réactions faites en présence de CsF.

Nous avons précédemment montré que l'activation

d'énosylanes à la surface de sels 7 permettait la réaction de Michael sans les réactions secondaires dues aux conditions fortement basiques. Nous présentons maintenant un système qui permet de réaliser des additions de Michael tout en évitant la préparation de l'énosylane au préalable. Les principaux avantages de notre méthode sont les suivants:

(1) La méthode est univoque c'est à dire que le produit

Tableau 2. Addition du diméthyl-3,3 acrylate de méthyle a des composés carbonylés catalysée par $\text{Si}(\text{OMe})_4/\text{CsF}$

Composé carbonylé	Conditions de réactions	Produit* de la réaction rendement (%)
PhCOCH_3	24h 80°	 (65%)
	12h 70°	 (68%)
	15h 80°	 (66%)

*Les produits ont été contrôlés par IR, RMN ^1H et soumis à l'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse.

Tableau 3. Réactions d'addition du nitrométhane à la chalcone. Comparaison des différents systèmes catalyseurs

source d'ions F^-	solvant	condition de réaction	rendement et réf.
KF-ether couronne	MeCN	81°C 1,5 h	94% (9)
$\text{FN}(\text{Bu})_4$ silice	THF	1h 60°C ou 6h 20°C	86% (10) 75%
$\text{ClN}(\text{Bu})_4$, KF, $2\text{H}_2\text{O}$	MeCN	25°C 0,5h	94 (11)
$\text{CsF Si}(\text{OMe})_4$	-	20°C 0,33h	90%

d'addition est soit le produit d'addition 1,4 soit le produit d'addition 1,2 (Tableaux 1 et 2).

(2) Le système $\text{CsF}/\text{Si}(\text{OR})_4$ permet l'addition directe de monocétone sur des accepteurs assez encombrés tels que la pulégone ou le méthyl-3 butène-2 nitrile par exemple.

Ceci constitue une extension de la réaction de Michael.

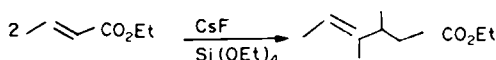
(3) La réaction est régio sélective: avec la méthyl-2 cyclohexanone les produits obtenus correspondent uniquement à l'attaque sur le carbone le moins substitué, la réaction résultant de la formation de l'énolate cinétique (Tableau 1). Par contre avec la méthyl-2 cyclopentanone, l'attaque sur le carbone le plus substitué a été observée.

Les limites de la méthode que nous décrivons sont les suivantes:

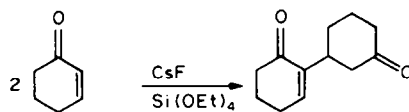
(1) Dans le cas des aldehydes la réaction de Michael n'est pas possible car l'aldolisation devient la réaction dominante.

(2) Dans le cas de donneurs peu réactifs tels que la tertibutylméthylcétone, la diisobutylcétone, des accepteurs assez réactifs tels que la crotonate d'éthyle ou la cyclohexenone par exemple donnent alors préféren-

tiellement le produit résultant de l'addition de Michael de l'accepteur sur lui-même:

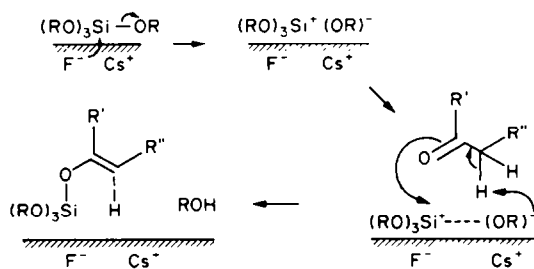


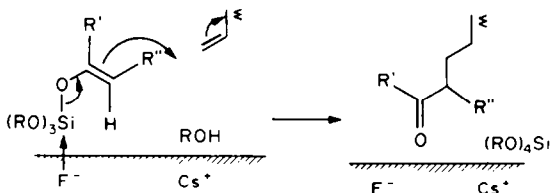
Ref 12



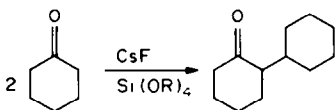
Ref 13

Pour expliquer nos résultats nous proposons le mécanisme suivant:





La première étape est l'activation nucléophile de Si(OR)₄ par l'ion fluorure donnant naissance à une entité basique susceptible de provoquer la formation de l'énolate. Nous avons d'ailleurs montré que les systèmes: CsF/Si(OMe)₄, CsF/Si(OEt)₄ réagissent sur la cyclohexanone en donnant uniquement le produit de crotonisation



Notons que l'activation nucléophile est un processus bien établi dans la chimie des dérivés organosiliciés.¹⁴⁻¹⁶ Ce mécanisme nous a déjà permis d'expliquer les réactions de réduction de composés carbonylés par des hydrogénosilanes¹⁷⁻¹⁹ ainsi que les réactions de condensation d'éthers d'énol silylés sur des composés carbonylés.⁷

Dans le cas où le donneur est une cétone nous pensons que la formation d'énolate est immédiatement suivie de celle de l'éther d'énol silylé correspondant. C'est cet éther d'énol qui par activation à la surface du sel réagit sur le composé αβ insaturé pour donner le produit d'addition 1,4.

Cette étape nous a été suggérée par un travail précédent⁷ dans lequel nous avons vu que l'activation des énoxy silanes à la surface des sels favorisait les additions de type Michael. Puisque nous obtenons dans les conditions actuelles le même type de produit il est permis de penser que la réaction passe par l'intermédiaire de l'énoxy silane.

Pour conclure nous pouvons dire que le système CsF/Si(OR)₄ permet de réaliser de nouvelles réactions de type Michael en particulier l'addition directe de mono-cétones et de nitriles sur des cétones, esters et nitriles αβ insaturés assez encombrés alors que généralement la réaction de Michael nécessite soit un composé à méthylène très actif (composés β dicarboxylés) soit un accepteur peu encombré donc très réactif. Enfin nous devons mentionner que cette réaction univoque est aussi régiosélective.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le tétraéthoxysilane et le tétraméthoxysilane sont des produits commerciaux (Fluka). Le fluorure de césium produit commercial (Merck) est desséché avant emploi sous vide et à 100° en présence de P₂O₅. Les autres produits utilisés sont commerciaux et purifiés avant usage; le diméthyl-3,3 acrylate de méthyle a été synthétisé à partir de l'acide diméthyl-3,3 acrylique, commercial et de l'iodure de méthyle.²⁰

Le mélange réactionnel, constitué de quantités équimolaires du composé carbonyle ou d'aryle acétonitrile, de l'électrophile, du sel et du tétra alkoxy silane, est placé dans un tube de Schlenk sous courant d'azote et soumis à une agitation magnétique vigoureuse. Il est d'abord maintenu à température ambiante. Sa réaction est suivie par étude de la modification des spectres IR ou RMN ou par chromatographie sur couches minces. Si aucune réaction n'est constatée après quelques heures d'agitation le

mélange est chauffé jusqu'à disparition des produits de départ. Une solution aqueuse d'HCl 10% est alors versée sur le mélange réactionnel et les produits organiques sont extraits avec de l'éther. Une filtration sur hyflo supercel est toujours nécessaire en cours d'extraction. La phase organique lavée à l'eau est séchée sur Na₂SO₄ anhydre, filtrée puis concentrée par évaporation du solvant sous pression réduite. Le résidu est analysé par IR, RMN et chromatographié en phase gazeuse (colonne SE30 de 1,50 m). Les produits réactionnels sont purifiés soit par distillation soit par recristallisation. Les rendements sont déterminés par pesée des produits isolés.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 257, les spectres RMN du ¹H sur un appareil Varian EM 390. Les déplacements chimiques sont donnés en δ par rapport au tétraméthylsilane référence interne; sauf indication contraire les spectres ont été enregistrés dans le tétrachlorure de carbone. A côté des δ nous indiquons le nombre de protons (nH) correspondant et la nature du pic (s, singulet; d doublet; t triplet; q quadruplet; m multiplet). Les spectres de masse sont obtenus avec un spectromètre de masse Jeol JMS D100. Les microanalyses ont été effectuées par le service d'analyse du CNRS (Lyon).

Le phenyl-3 cyclohexyl-3 (oxo-2') propanoate de menthyle, le diphenyl-3,5 pentanoate de menthyle ont été identifiés par comparaison avec les produits authentiques.⁷

Benzoyl-4 phényl-3 butyro nitrile. F° 78° litt 76°; IR (CCL₄): 1680(CO) 2260(CN); RMN(CCL₄): 2,8(2H,d) 3,5(2H,d) 3,7(1H,q) 7,5(10 H,m); analyse tr C81.98 H6.08 C₁₇H₁₅NO calc. C81.92 H6.02.

Méthyl-4 phényl-5 cyano-5 pentanoate d'éthyle. Eb 198°/20 mmHg litt 175°/10mmHg; IR (CCL₄): 2250(CN) 1745 (CO); RMN (mélange de diastéréoisomères) 1, 1 (8H,m) 2,34 (3H,m) 4,03 (3H,m) 7,3 (5H,m).

Diphényl-2,3 pentanedinitrile. F 123° (éthanol) Litt 103°; IR(CH₂Cl₂) 2320-2260 (CN); RMN (CD₂Cl₂) 2,7(2H,d) 3,41 (1H,m) 4,23(1H,d) 7,25(10H,m).

Cyano-4 diphenyl-3,4 butanoate d'éthyle. F 100° (éthanol) Litt 100°; IR (CCL₄) 2350 (CN) 1740 (CO); RMN mélange de diastéréoisomères 1.13 (3H,t) 2.8(2H,d) 3.43 (1H,m) 4.08(2H,q) 4.32(1H,d) 7.1(10H,m).

Méthyl-3 cyclohexyl-3 (oxo-2') propanoate d'éthyle. Eb 140°/0,5 mmHg; IR (CCL₄) 1720 et 1750 (CO); RMN mélange de diastéréoisomères 0.8-1(3H, 2d) 1-1.4 (3H, t), 1.4-2.65 (12H, m) 4.08 (2H, q); analyse tr C67.53 H9.33 C₁₃H₂₀O₃ calc C7.92 H 9.43 masse: m/e 212.

Méthyl-6 cyclohexanone (oxo-3' cyclohexyl)-2. Eb 130°/0,1 mm Hg; IR(CCL₄) 1720(CO); RMN 1(3H, d) 1,8(17H, m); Analyse tr C 74,86 H 9,37 C₁₃H₂₀O₂ calc. C75,00 H 9,6 masse: m/e 208.

p-Méthène-8 one-2 (oxo-2' méthyl-3' cyclohexyl)-6. Eb.190°/1mm Hg; IR(CCL₄) 1720(CO); RMN 1(6H,d) massif centré sur 2 (18H), 4,7(2H, m); Analyse tr C 77,66 H 9,85 C₁₇H₂₆O₂ calc. C77,86 H9,92 Masse m/e: 262.

Phényl-3 (méthyl-3' oxo-2' cyclohexyl)-3 propiophénone: F° 135°; IR(CCL₄) 1720, 1680(CO); RMN 1(3H, d), 2(8H, m) 3.3(3H, m) 7.45(10H, m); Analyse tr C 82.72 H7.46 C₂₂H₂₄O₂ calc. C 82.50 H7.50 Masse: m/e 320.

p-Méthène-8 one-2 (oxo-2' cyclopentyl)-6. Eb 140°/0,5 mm Hg 4,7(2H, m); IR (CCL₄) 1720 (CO); RMN 2(20H,m); Analyse tr. C76.90 H 9.61 C₁₅H₂₂O₂ calc. C76.92 H9.40 Masse: m/e 234.

Méthyl-2 (oxo-3' diphenyl-1', 3' propyl)-2 cyclopentanone: Le produit a été isolé par chromatographie préparative sur couches minces (silicagel 60F 254) éluant CH₂Cl₂; IR 1690, 1735 (CO); RMN mélange de diastéréoisomères 1 (3H,s) 1.3-2.25 (6H,m) 3.1-3.6 (3H,m) 6,7-8(10H,m); analyse tr C82,55 H7,07 C₂₁H₂₂O₂ calc C82,35H 7,18 masse m/e 306.

Phényl-3 (oxo-2' méthyl-1' cyclopentyl)-3 propanoate de méthyle. Eb 123°/0,03 mn Hg; IR (CCL₄) 1740 (CO); RMN mélange de diastéréoisomères 1(3H, s) 1.6-2.2 (8H,m) 3.7-3.9 (1H,m) [3.4(1s) et 3.5(1s)] (3H) 7.15 (5H,m); analyse tr C73.79 H 7.85 C₁₆H₂₀O₃ calc C 73.84 H 7.69 masse: m/e 260.

p-Méthène-8 one-2 (oxo-2' méthyl-3'butyl)-6. Eb 160°/1 mm Hg; IR (CCL₄) 1720 (CO); RMN massifs centrés à 1,1 1,8 2,4 (22H), 4,7(2H,m); Analyse tr, C 76,47 H 10,02 C₁₅H₂₄O₂ calc C 76,27 H 10,16 masse: m/e 236.

Méthyl-7 isopropyl-4 phényl-3 oxo-5 octanoate de méthyle. F 132° (éthanol); IR (CH₂Cl₂) 1740 et 1710 (CO); RMN (CD₃COCD₃) mélanges de diastéréoisomères 0,8-1,2 (12H,m) 2,03(2H,d) 2,65(2H,d) 3,35(7H,m) 7,3(5H,m); analyse tr C 75,30, H 8,97 C₁₉H₂₈O₃ calc C 75 H 9,21 masse m/e 304.

Méthyl-3 phényl-5 oxo-5 pentanoate d'éthyle. Eb 145°/1mm Hg; IR (CCl₄) 1730, 1680 (CO); RMN (mélange de diastéréoisomères) 1,1 (6H,m) 2,23 (2H,d) 2,48 (2H,d) 2,81 (1H,m) 4,02 (2H,q) 7,60 (5H,m); analyse tr C 71,92 H 7,86 C₁₄H₁₈O₃ Calc C71,79 H7,69 masse m/e 234.

Benzoyl-4 diméthyl-3,3 butyronitrile. Eb 120°/1 mm Hg g; IR (CCl₄) 1680 (CO), 2280 (CN); RMN 1,1 (6H,s) 2,5 (2H,s) 2,9 (2H,s) 7,5(5H,m) masse m/e 201.

p-Menthane one-3 (acétophenone-2')-8. Eb: 150°/5 mm Hg IR (CCl₄) 1710, 1680 (CO); RMN: massif centré sur 2 (19H), 7,7 (5H,m); Analyse tr. C 79,48 H 8,83 C₁₈H₂₄O₂ calc. C 79,41 H 8,82 masse m/e 272.

Méthyl-3 diphényl-4,6 oxo-5 hexanoate d'éthyle. Eb 146° 0,5 IR (CCl₄) 1745, 1720 (C=O); RMN mélange de diastéréoisomères (0,68 et 0,83 (3H,d) 1,2(3H,q) 1,9 et 2,16 (2H,d) 2,62 (1H,m) 3,49 et 3,53 (2H,s) 3,59 et 3,77 (1H,d) 4(2H,q) 7,09 (10H,m); analyse tr C77,72 H7,60 C₂₁H₂₄O₃ calc C77,77 H7,40 masse m/e 324.

Triphényl-3,4,6 oxo-5 amyl cyanure: F: 118° IR (CCl₄) 1720 (CO) 2280 (CN); RMN 2,2 (2H,m) 3,4(2H,s) 3,7(1H,m) 4,3 (1H,d) 7,2(15H,m); Analyse tr H 6,03 N 3,98 C₂₄H₂₁NO calc H 6,19 N 4,12 masse m/e 339.

(Méthoxy propanoyl)-1 phényl-1' tétralone-2: Eb: 190/0,5 IR (CCl₄) 1750, 1700 (C=O) RMN (mélange de diastéréoisomères): 2-3,5 (8H,m) 3,6(3H,s) 6,5-7,4 (9H,m); Analyse tr. C 77,92 H 6,46 C₂₀H₂₀O₃ calc. 77,92 H 6,49; masse m/e: 308.

L'addition en position 1 de la chaîne propanoïque n'a pas été déduite du spectre RMN trop complexe mais de l'analogie avec la réaction du benzaldéhyde sur le même noyau effectué dans les mêmes conditions. Cette réaction nous a conduit à la benzylidène-1 tétralone-2.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹E. D. Bergmann, D. Ginsburg et R. Pappo, *Org. React.* **10**, 179 (1959).
- ²T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita et H. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **45**, 496 (1972).
- ³B. M. Trost, P. E. Strege, L. Weber, T. J. Fullerton et T. J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3407 (1978).
- ⁴J. H. Nelson, P. N. Howells, G. C. De Lullo et G. L. Landen J. *Org. Chem.* **45**, 1246 (1980).
- ⁵G. V. Kryshital, V. V. Kulganek, V. F. Kucherov et L. A. Yanovskaya, *Synthesis* 107 (1979).
- ⁶K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa et T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap* **49**, 779 (1976).
- ⁷J. Boyer, R. J. P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *J. Organometal. Chem.* **184**, 157 (1980).
- ⁸J. H. Clark, *Chem. Rev.* **80**, 438 (1980).
- ⁹I. Belsky, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 237 (1977).
- ¹⁰J. H. Clark, *Ibid.* 789 (1978).
- ¹¹L. A. Carpino et A. C. Sau, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 514 (1979).
- ¹²H. V. Pechmann, *Chem. Ber.* **33**, 3329 (1900).
- ¹³G. E. Risinger et W. G. Haag, *J. Org. Chem.* **38**, 3646 (1973).
- ¹⁴R. J. P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *J. Organometal. Chem.* **186**, 25 (1980).
- ¹⁵R. J. P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *Ibid.* **154**, 33 (1978).
- ¹⁶R. J. P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *Ibid.* **129**, 299 (1977).
- ¹⁷J. Boyer, R. J. P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *Ibid.* **148**, C1 (1978).
- ¹⁸J. Boyer, R. J. P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *Ibid.* **172**, 143 (1979).
- ¹⁹J. Boyer, R. J. P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *Tetrahedron* **37**, 2165 (1981).
- ²⁰J. E. Shaw, D. C. Kunerth et J. J. Sherry, *Tetrahedron Letters* 689 (1973).