

CHIMIE des FRAGRANCES. PARTIE I : NOUVELLE STRATEGIE
de SYNTHÈSE de α -(2-OXOCYCLOHEXYL)-ACRYLATES de METHYLE

François LEYENDECKER* et Marie-Thérèse COMTE

ENSCS-Laboratoire de Chimie Organométallique
U.A. 466-Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal-F 67008 STRASBOURG

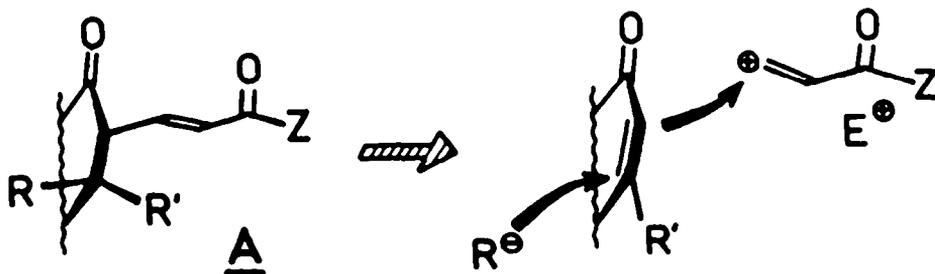
(Received in France 8 November 1985)

Abstract - Highly stereoselective tandem 1,4-addition-functionalisation reactions have been performed on various cyclohexenones using methyl α -sulphinylacrylate as an efficient enolate trapping reagent.

Abstract - Au départ de cyclohexénones diversement substituées, des réactions tandem addition-1,4-fonctionnalisation ont été réalisées de façon stéréospécifique à l'aide de l' α -phénylsulfinylacrylate de méthyle comme agent de piégeage des énolates cinétiques.

En synthèse organique, un prolongement important de la réaction d'addition-1,4 de cuprates sur un substrat conjugué est le piégeage concomittant de l'énolate cinétique par un électrophile. Cette opération tandem permet la création simultanée de deux liaisons carbone-carbone en α et en β d'un carbonyle de façon régiospécifique et est fortement stéréosélective au départ d'énones cycliques. Divers électrophiles ont été utilisés à cet effet, principalement des halogénures d'alkyles¹, et à un degré moindre des aldéhydes, des cétones et des chlorures d'acides². L'utilisation d'oléfines déficientes en électrons a été plus rare. Le monoxyde du diméthylthiocétal de cétène introduit par SCHLESSINGER³ et l' α -silylméthylvinylcétone de STORK⁴ ont trouvé application en synthèse de prostaglandines^{1f} et de stéroïdes⁵.

Dans le but d'accéder rapidement à des composés présentant la sous-structure A, nous avons envisagé le schéma rétrosynthétique suivant :



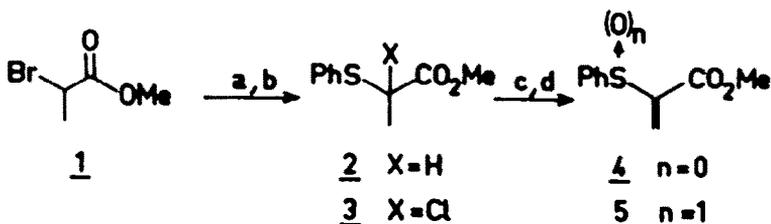
Dans ce contexte, plusieurs auteurs ont constaté que la réactivité d'un énolate engendré par addition-1,4 d'un cuprate pouvait être nettement différente de celle de l'énolate lithié engendré de façon univoque à partir de l'éther silylé^{1f,6}. Aussi, le succès d'une telle stratégie reposait sur l'emploi d'un agent de piégeage fortement électrophile. Dans ce mémoire, nous présentons

* Décédé en août 1985

de telles synthèses convergentes à trois composantes avec comme équivalent synthétique de l'électrophile requis le phénylsulfinyl-2-acrylate de méthyle 5.

Synthèse du récepteur de Michaël :

Ce récepteur est obtenu aisément en quatre étapes⁷, à partir de l' α -bromopropionate de méthyle 1. Après réaction d'échange avec le thiophénol, l'ester α -sulfénylé 2 est chloré instantanément à 0°C par le chlorure de sulfuryle⁸. Puis la deshydrohalogénéation thermique de 3 (200°C, toluène) conduit au phénylsulfinylester 4 avec un rendement global de 82 %, ce qui se compare bien avec la méthode décrite faisant intervenir un réarrangement de PUMMERER⁹. L'ester 4, se

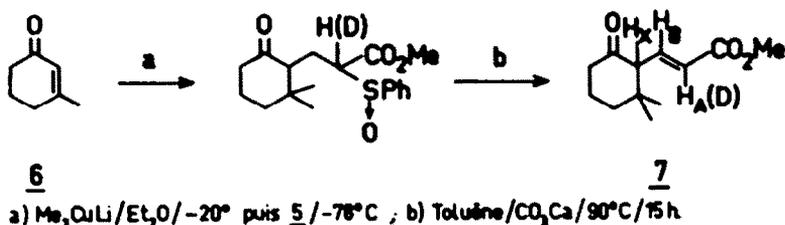


a) PhSH/Et₂O/Et₃N/reflux 24h. b) SO₂Cl₂/CH₂Cl₂. c) Toluène/ Δ . d) m-ClPBA

polymérise lentement à température ambiante, a été oxydé en sulfoxyde correspondant, lequel est un composé cristallisé stable.

Réactions tandem :

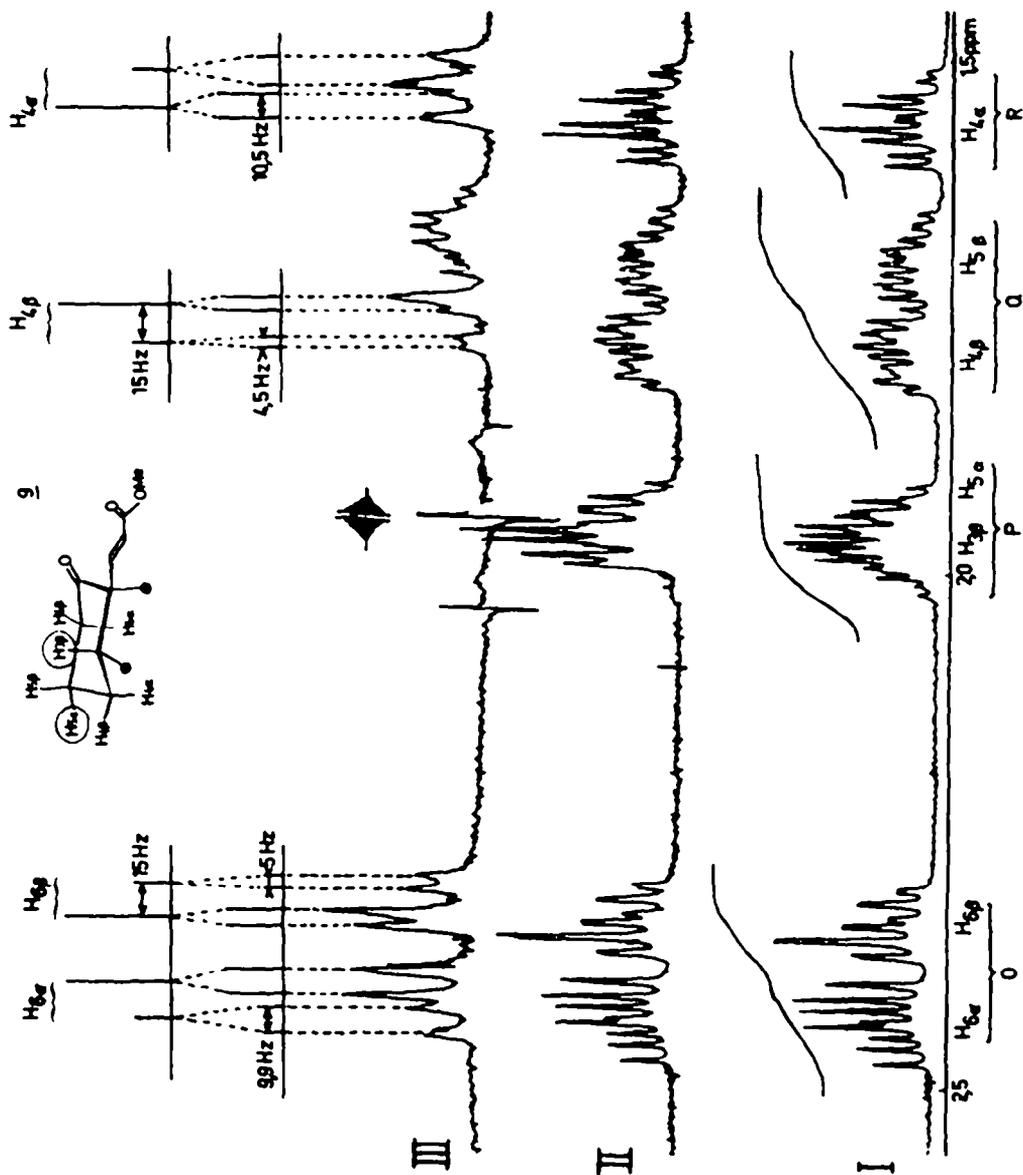
L'efficacité de ce récepteur a d'abord été testée au départ de la méthyl-3-cyclohexénone 6. A une solution de diméthyllithiocuprate dans l'éther¹⁰ on ajoute l'énone 6 à -20°C, puis l'acrylate 5 à -78°C. Au bout d'une heure de réaction, le brut réactionnel après hydrolyse est directement soumis à l'élimination thermique de l'acide benzènesulfénique.



Après chromatographie (SiO₂, pentane/éther 98 : 2) le céto-ester 7 est isolé avec un rendement de 55 %. Son spectre de RMN présente les signaux très caractéristiques d'un système ABX formé par les protons H_A et H_B de la double liaison trans et l'hydrogène de méthine en α du carbonyle. Le piégeage de l'énolate en présence de HMPT n'a pas amélioré les rendements¹¹, et l'hydrolyse à l'eau deutériée a conduit uniquement au produit deutérié en α de l'ester. Le carbanion primièrement formé ne se rééquilibre donc pas avec le carbanion en α de la cétone, contrairement à ce qui se passe pour le N-méthylanilinoacrylonitrile¹².

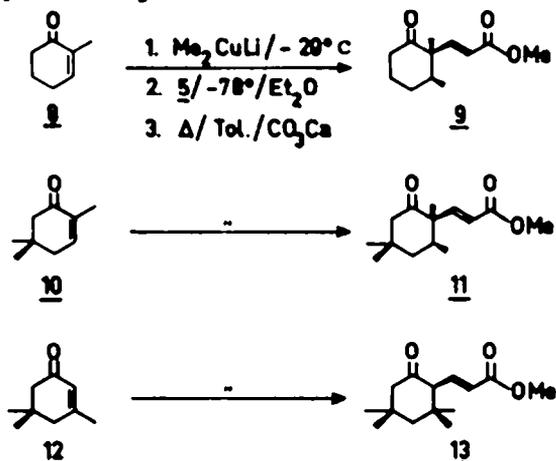
En vue de sa généralité, cette séquence a ensuite été testée sur des cyclohexénone diversément substituées. Au départ de la méthyl-2-cyclohexène-2-one-1 8, de la triméthyl-2,5,5-cyclohexène-2-one-1 10 (préparée selon réf.13) et de l'isophorone 12 ont été obtenus les céto-esters 9, 11 et 13 atten-

Figure 1



du avec des rendements de 50 à 55 %. Il apparaît que la réaction de piégeage est peu sensible à la présence d'un substituant en C₂ impliquant la formation d'un carbone quaternaire, et à la gêne stérique d'un gem-diméthyle en C₅.

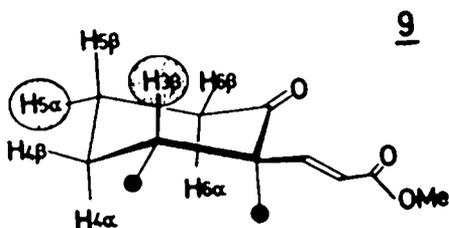
Pour les composés 9 et 11 un seul stéréoisomère est formé. L'étude détaillée en RMN qui suit va établir qu'il s'agit dans les deux cas de l'isomère de stéréochimie relative trans entre le groupe méthyle introduit en C₃ et la chaîne acrylate en C₂.



Stéréochimie du ceto-ester 9 :

Le méthyle en α du carbonyle donne lieu à un singulet à $\delta = 1,20$ ppm. Cette valeur, selon une étude stéréochimique récente¹⁴, pourrait correspondre à un méthyle axial et donc à une chaîne acrylate en position équatoriale. Pour déterminer la position du méthyle en C₃, la zone du spectre de RMN entre 1,5 et 2,5 ppm -ce qui correspond aux protons du cycle- a été enregistrée à 400 MHz. Ceci a conduit au tracé représenté en I, Fig.1. En allant vers les champs forts on rencontre trois multiplets O, P et Q correspondant chacun à deux protons, et un multiplet R correspondant à un proton. A la zone O on peut immédiatement affecter les protons H_{6 α} et H_{6 β} . L'irradiation du doublet de méthyle à $\delta = 0,88$ ppm provoque uniquement une réduction de multiplicité en P (Fig.1, tracé II). Un des deux protons en cette zone correspond donc au proton H₃. Enfin le découplage du multiplet P transforme, comme attendu, le signal de méthyle doublet en singulet (non représenté), mais simplifie également les signaux en O, Q et R (Fig.1, tracé III). En O, on peut reconnaître la partie AB (J_{AB} = 15 Hz) d'un système ABX avec J_{AX}(9,9 Hz) > J_{BX}(5Hz). Deux conclusions en découlent :

- le deuxième proton qui résonne en P est le proton H_{5 α}
- les protons H_{6 α} et H_{6 β} se laissent attribuer comme indiqué, la plus grande constante de couplage correspondant au ³J_{ax-ax} entre H_{6 α} et H_{5 β} , la plus faible au ³J_{ax-eq} entre H_{6 β} et H_{5 β} . L'attribution exacte des protons H₃ et H_{5 α} en zone P est confirmée par l'apparition simultanée d'un deuxième système ABX constitué par le proton H_{5 β} et le méthyle en C₄. Comme précédemment, H_{4 α} et H_{4 β} sont assignés comme indiqué sur la base des constantes de couplage.



A ce stade, tous les protons sont clairement attribués et il devient apparent que le problème de la stéréochimie du proton H₃ ne peut être résolu par un découplage sélectif étant

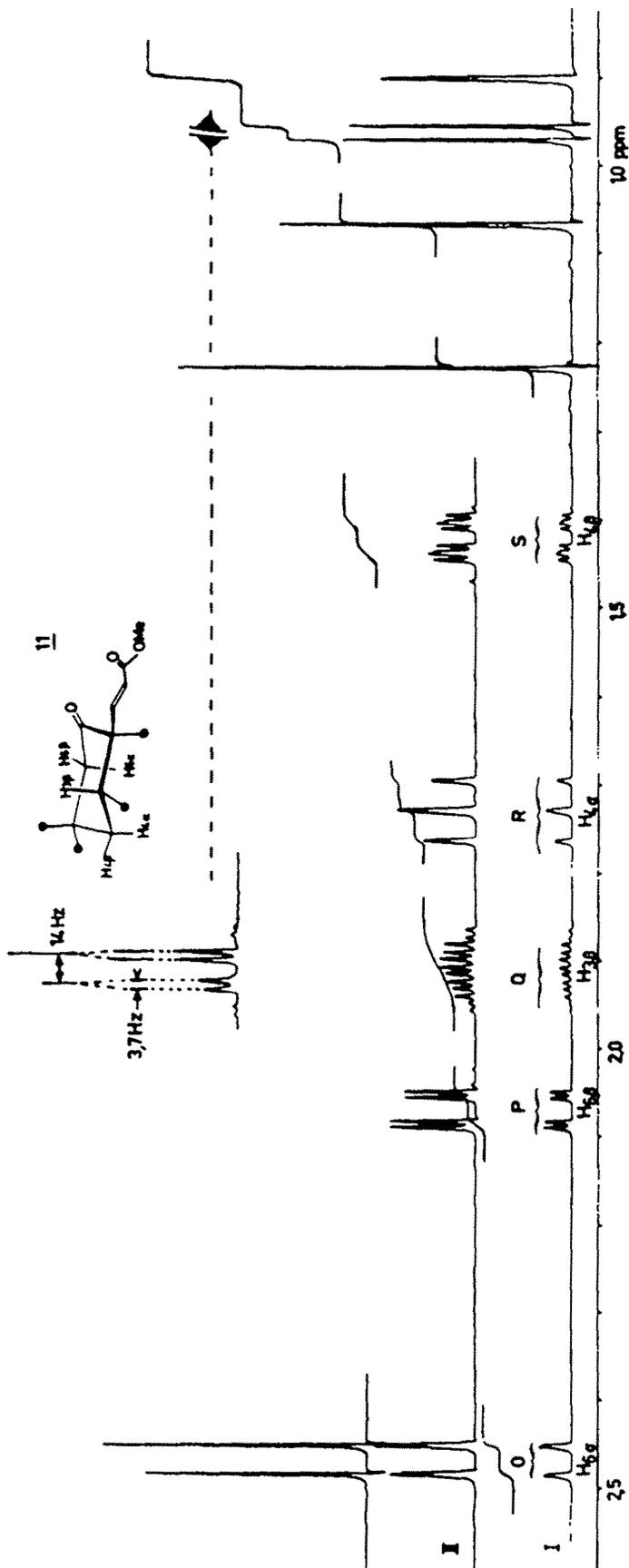
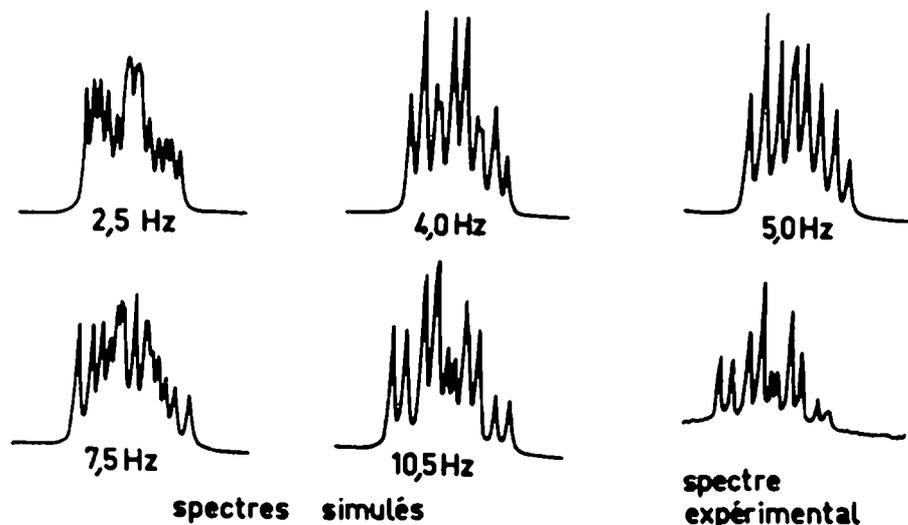


Figure 2

donné l'impossibilité "d'isoler" le système de spins H_3 , H_{4a} et H_{4b} . En utilisant les données chiffrées résultant du tracé III, le problème a été résolu à l'aide d'une simulation de spectre¹⁴ au niveau du proton H_{4a} , la variable assignée étant la constante de couplage $H_{4a}H_3$.



Un excellent accord de forme de raies entre spectres simulés et expérimental est obtenu pour une constante de couplage de 10,5 Hz. H_{4a} et H_3 sont donc en position trans diaxiale, et le composé 9 est finalement bien de stéréochimie trans.

Structure du céto-ester 11 :

Le spectre de RMN présente trois signaux de méthyle singulet à 0,90 , 1,07 et 1,23 ppm (Fig.2, tracéI). Ces positions, comparées à celles des méthyles du céto-ester 13, indiquent clairement que le méthyle en C_2 du composé 11 correspond au signal à 1,23 ppm. Comme précédemment, ceci désigne un méthyle axial, et la chaîne acrylate est en position équatoriale. Dans le spectre à 400 MHz on note par ailleurs cinq multiplets O, P, Q, R et S correspondant chacun à un proton du cycle (Fig.2, tracéII). Les multiplets en O et P correspondent respectivement aux protons H_{6a} et H_{6b} , ce dernier présentant un couplage lointain $^4J = 2,8$ Hz avec le proton H_{4b} qui résonne en S. Le multiplet en Q est aisément attribué au proton en C_3 . Le découplage du méthyle doublet affecte en effet uniquement cette zone du spectre pour la réduire à un système à quatre lignes où l'on reconnaît les valeurs d'un couplage axial-équatorial de 3,7 Hz et un couplage axial-axial de 14 Hz. Ceci laisse augurer d'une position axiale pour H_3 . C'est confirmé par l'allure triplet du signal en R qui correspond au seul proton restant H_{4a} , allure qui est due à la similitude des constantes de couplage $^2J_{H_{4a}H_{4b}} = ^3J_{H_{4a}H_{3b}} = 14$ Hz. Le céto-ester 11 présente donc également la stéréochimie trans.

L'application de cette stratégie à la synthèse de composés importants en chimie des parfums va être rapportée dans un prochain mémoire.

Remerciements : Les auteurs remercient Mrs Ch. BREVARD et R. SCHIMPF, Société BRUKER SPECTROSPIN, pour l'enregistrement des spectres à haut champ et pour les travaux de simulation de spectres.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatographies d'éluion ont été faites sur silice KIESELGEL 60 (70-230 mesh). Les spectres IR ont été enregistrés sur les spectrophotomètres PERKIN-ELMER 257 et 1310. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil PERKIN-ELMER R24A (solvant : $\text{CCl}_4 + 5\%$ TMS), à 200 MHz sur un spectromètre BRUKER WP 200 SY, à 400 MHz sur un appareil BRUKER WM 400 de la Société BRUKER SPECTROSPIN à WISSEMBOURG (solvant : CDCl_3). Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du CNRS de LYON et l'Institut de Chimie de STRASBOURG.

Phénylthio-2 propionate de méthyle 2 :

10 g de bromo-2 propionate de méthyle (6.10^{-2} mole) et 9,1 ml de triéthylamine ($6,6.10^{-2}$ mole) sont mis en solution dans 450 ml d'éther anhydre. A température ambiante, on ajoute goutte à goutte 7,3 g de thiophénol ($6,6.10^{-2}$ mole). En fin d'addition la solution est portée 24 heures à reflux. Après refroidissement à température ambiante, la solution est lavée avec 100 ml d'acide chlorhydrique 1N, puis lavée avec une solution saturée de bicarbonate jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de magnésium, et évaporation des solvants, le brut réactionnel est distillé sous vide. On a obtenu 10,6 g de 2 Eb = $73^\circ\text{C}/0,1$ mmHg. Rdt = 90 %. IR (film) : 3060, 1735, 1580, 1480, 1020, 740, 690 cm^{-1} . RMN (CCl_4) δ ppm : 1,40 (d, 3H, J = 7 Hz, CH-CH₃), 3,55 (s, 3H, OCH₃), 3,60 (q, 1H, J = 7Hz, CH-CH₃), 7,00-7,40 (m, 5H aromatiques).

Chloro-2 phénylthio-2 propionate de méthyle 3 :

A 10 g de phénylthio-2 propionate de méthyle ($5,1.10^{-2}$ mole) en solution dans 15 ml de chlorure de méthylène, on ajoute à 0°C sous argon 4,5 ml de chlorure de sulfuryle. Après addition, on laisse revenir à température ambiante, évapore l'excès de réactif et le solvant, reprend dans 50 ml d'éther et lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité. Après séchage et évaporation des solvants on obtient 11,7 g de chloro-2 phénylthio-2 propionate de méthyle de pureté suffisante pour l'utiliser lors de l'étape suivante sans autre purification. Rdt = quantitatif. Eb = $100^\circ\text{C}/0,1$ mmHg. IR (film) : 3060, 1735, 1570, 1470, 1020, 750, 705, 690 cm^{-1} . RMN (CCl_4) δ ppm : 1,92 (s, 3H, CCl-CH₃), 3,60 (s, 3H, OCH₃), 7,20-7,65 (m, 5H aromatiques).

 α -phénylthioacrylate de méthyle 4 :

11,5 g de chloro-2 phénylthio-2 propionate de méthyle (5.10^{-2} mole) sont mis en solution dans 50 ml de toluène anhydre (solution 1M). On dispose d'une colonne en verre (l = 30 cm, ϕ = 2,5 cm) garnie de 24 g de laine de verre, qui en position verticale est portée à 200°C sous un vide de 12 mm de Hg. Au sommet de la colonne au moyen d'une ampoule à brome on ajoute goutte à goutte, à raison de 10 ml/h, 50 ml d'une solution 1M de 3 (5.10^{-2} mole) dans le toluène anhydre. Le thermolysat est condensé en sortie de colonne dans un ballon refroidi à l'azote liquide. Après réchauffement, la solution est lavée avec une solution de CO_3HNA à 5 % jusqu'à neutralité, séchée et le solvant est évaporé. On a obtenu 9,1 g de composé 4. Rdt = 94 %. IR (film) : 3060, 1735, 1605, 1580, 1475, 1440, 1015, 900, 750, 690 cm^{-1} . RMN (CCl_4) δ ppm : 3,67 (s, 3H, OCH₃), 5,10 (s, 1H de C = CH₂), 6,18 (s, 1H de C=CH₂), 7,10-7,53 (m, 5H aromatiques).

 α -phénylsulfinylacrylate de méthyle 5 :

8,9 g d'acrylate 4 (4.10^{-2} mole) sont oxydés en sulfoxyde 5 par l'acide méta-chloroperbenzoïque suivant les conditions décrites.¹⁶ Le brut obtenu est chromatographié sur silice (éluant pentane/éther 75 : 25). On obtient 8,7 g de produit pur qui cristallise dans un mélange pentane/éther 8 : 2. Rdt = 90 %. P = 41°C . IR (film) : 3060, 1710, 1610, 1580, 1470, 1440, 1050, 1020, 860, 750, 685 cm^{-1} . RMN (CCl_4) δ ppm : 3,60 (s, 3H, OCH₃), 6,60 (s, 2H, C = CH₂), 7,15-7,80 (m, 5H aromatiques). (C_6D_6) δ ppm : 2,98 (s, 3H, OCH₃), 6,30 (s, 1H de C = CH₂), 6,60 (s, 1H de C = CH₂), 6,75-6,95 (m, 2H aromatiques), 7,45-7,65 (m, 3H aromatiques). Analyse. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$: C 57,13 ; H 4,79 ; S 15,25 % trouvé : C 57,14 ; H 4,73 ; S 15,27 %.

Réactions tandem. Mode opératoire type.

A une suspension de 1,7 g de CuBr ($1,2.10^{-2}$ mole) dans 200 ml d'éther anhydre, on ajoute à -20°C et sous argon 15 ml d'une solution 1,6 M de MeLi dans l'hexane ($2,4.10^{-2}$ mole). Après 20 minutes de réaction, on ajoute l'énone ($1,2.10^{-2}$ mole) diluée dans 20 ml d'éther anhydre. Après une heure de réaction à -20°C , on refroidit à -78°C et l'on ajoute l'acrylate 5 ($2,19.10^{-2}$ mole) dilué dans 30 ml d'éther anhydre. On laisse revenir à température ambiante au bout d'une heure de réaction. Après hydrolyse par 100 ml d'une solution saturée de ClNH_4 , la phase organique est décantée et la phase aqueuse extraite 2 fois par 100 ml d'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées par 100 ml

d'une solution saturée de ClNH_4 et séchées sur SO_4Mg . Après évaporation du solvant, le brut réactionnel est débarrassé de l'excès de diméthyl-3,3-cyclohexanone par évaporation sous vide ($35^\circ\text{C}/10^{-2}$ mmHg/2h). Le résidu est mis en solution dans 10 ml de toluène anhydre et porté à 90°C pendant 15 heures en présence d'un équivalent de carbonate de calcium. Après refroidissement, on filtre, évapore le toluène et le produit brut est chromatographié (SiO_2 , éluant pentane/éther 98:2).

Diméthyl-3,3-cyclohexanone-2yl)-3-acrylate de méthyle Δ^2 trans 7 :

A été obtenu au départ de l'énone 6. Rdt = 55 %. IR (film) : 1725, 1710, 1660, 1390, 1370, 1315, 990 cm^{-1} . RMN (CCl_4) δ ppm : 0,90 (s, 3H, $\text{C}_3\text{-CH}_3$), 1,00 (s, 3H, $\text{C}_3\text{-CH}_3$), 1,50 à 2,50 (m, 6H) 2,81 (d, 1H, H_{2a} , $\text{J}_{\text{H}_{2a}\text{H}_{2b}} = 10$ Hz), 3,68 (s, 3H, OCH_3), 5,71 (partie A du système ABX, H_A , $\text{J}_{\text{H}_A\text{H}_B} = 16$ Hz), 6,95 (partie B du système ABX, H_B , $\text{J}_{\text{H}_A\text{H}_B} = 16$ Hz, $\text{J}_{\text{H}_B\text{H}_X} = 10$ Hz). Analyse : calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C 68,54 ; H 8,63 %. Trouvé : C 68,51 ; H 8,72 %.

Trans-(diméthyl-2,3-cyclohexanone-2yl)-3-acrylate de méthyle Δ^2 trans 9 :

A été obtenu au départ de l'énone 8. Rdt = 52 %. IR (film) : 1720, 1700, 1650, 1315, 985 cm^{-1} . RMN (CDCl_3 , 200 MHz) δ ppm : 0,88 (d, 3H, $\text{J} = 6,9$ Hz $\text{C}_3\text{-CH}_3$), 1,20 (s, 3H, $\text{C}_2\text{-CH}_3$), 1,5 à 1,9 (m, 3H, H_{4a} , H_{5g} et H_{4g}), 1,95 à 2,1 (m, 2H, H_{3g} et H_{5a}), 2,35 à 2,50 (m, 2H, H_{6a} et H_{6g}), 3,75 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5,78 (partie A du système AB, H_A , $\text{J}_{\text{AB}} = 16,1$ Hz), 7,07 (partie B du système AB, H_B , $\text{J}_{\text{AB}} = 16,1$ Hz). Analyse. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C 68,54 ; H 8,63 %. Trouvé : C 68,65 ; H 8,49 %.

Trans-(tétraméthyl-2,3,5,5-cyclohexanone-2yl)-3-acrylate de méthyle Δ^2 trans 11 :

A été obtenu à partir de l'énone 10. Rdt = 53 %. IR (film) 1720, 1710, 1640, 1390, 1375, 1300, 970 cm^{-1} . RMN (CDCl_3 , 200 MHz) δ ppm : 0,90 (s, 3H, $\text{C}_5\text{-CH}_3$), 0,96 (d, $\text{C}_3\text{-CH}_3$, $\text{J} = 6,5$ Hz), 1,07 (s, 3H, $\text{C}_5\text{-CH}_3$), 1,23 (s, 3H, $\text{C}_2\text{-CH}_3$), 1,35 à 1,50 (m, 8 lignes, H_{4g} , $\text{J}_{\text{H}_{4a}\text{H}_{4g}} = 14$ Hz, $\text{J}_{\text{H}_{4g}\text{H}_{6g}} = 2,8$ Hz), 1,6 à 1,8 (m, allure triplet, H_{4a} , $\text{J}_{\text{H}_{4a}\text{H}_{4g}} = 14$ Hz, $\text{J}_{\text{H}_{4a}\text{H}_{6g}} = 13,7$ Hz), 1,82 à 1,98 (m, 9 lignes, H_{3g}), 2,02 à 2,11 (m, 4 lignes, H_{6g} , partie A du système ABX formé par les protons H_{6a} , H_{6g} et H_{4g} , $\text{J}_{\text{H}_{6a}\text{H}_{6g}} = 13,7$ Hz, $\text{J}_{\text{H}_{6g}\text{H}_{4g}} = 2,8$ Hz), 2,44 à 2,51 (partie B du même système ABX, 2 lignes, H_{6a} , $\text{J}_{\text{H}_{6a}\text{H}_{6g}} = 15,9$ Hz), 3,75 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5,75 (H_A , $\text{J}_{\text{H}_A\text{H}_B} = 15,9$ Hz), 7,25 (H_B , $\text{J}_{\text{H}_A\text{H}_B} = 15,9$ Hz). Analyse. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$: C 70,44 ; H 9,30 %. Trouvé : C 70,71 ; H 9,25 %.

(Tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone-2yl)-3-acrylate de méthyle Δ^2 trans 13 :

Après addition de l'isophorone 12 à -20°C on laisse la réaction se poursuivre pendant quatre heures à température ambiante. A -35°C on ajoute ensuite le récepteur 5 et on laisse réagir pendant une heure. Rdt = 45 %. IR (film) : 1725, 1705, 1660, 1390, 1370, 1310, 980 cm^{-1} . RMN (CCl_4) δ ppm : 0,98, 1,02, 1,06 et 1,09 (4s, 12H, $-\text{CH}_3$ en C_3 et C_5) ; 1,65 (e large, 2H H_{4a} H_{4g} ; 2,24 (m, 2H, $\text{H}_{6a}\text{H}_{6g}$) ; 2,95 (d, 1H, H_{2a} , $\text{J}_{\text{H}_{2a}\text{H}_B} = 10,2$ Hz) 3,75 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$) ; 5,8 (partie A du système ABX, H_A , $\text{J}_{\text{H}_A\text{H}_B} = 15,3$ Hz) ; 7,1 (partie B du système ABX, H_B , $\text{J}_{\text{H}_A\text{H}_B} = 15,3$ Hz, $\text{J}_{\text{H}_B\text{H}_X} = 10,2$ Hz).

BIBLIOGRAPHIE

- a) P.A. GRIECO et R. FINKELHOR *J. Org. Chem.* **38** 2100 (1973) ;
 - b) R.K. BOECKMANN, Jr *J. Org. Chem.* **38** 4450 (1973) ;
 - c) G.H. POSNER, Ch.P. WHITTEN, J.F. STERLING et D.J. BRUNELLE *Tetrahedron Lett.* 2591 (1974) ;
 - d) C.M. LENTZ et G.H. POSNER *Tetrahedron Lett.* 3769 (1978) ;
 - e) W. OPPOLZER, K. BATTIG et M. PETRZILKA *Helv. Chim. Acta* **61** 1945 (1978) ;
 - f) R. DAVIS et K.G. UNTCH *J. Org. Chem.* **44** 3755 (1979) ;
 - g) S. DANISHEFSKY, K. WAUGHAN, R.C. GADWOOD et K. TSUZUKI *J. Amer. Chem. Soc.* **102** 4262 (1980).
- a) P. NAF et R. DECORSANT *Helv. Chim. Acta* **57** 1317 (1974) ;
 - T. TAKAHASHI, K. HORI et J. TSUJI *Tetrahedron Lett.* **22** 119 (1981) et références citées ;
 - R. NOYORI *Tetrahedron Lett.* **23** 4057 (1982).
- J.L. HERRMANN, G.R. KIECZYKOWSKI, R.F. ROMANET, P.J. WEPPELO et R.H. SCHLESINGER *Tetrahedron Lett.* 4711 (1973).
- G. STORK et B. GANEM *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 6152 (1973).
- R.K. BOECKMAN *ibid.* **95** 6887 (1973) ;
R.K. BOECKMAN, Jr *ibid.* **96** 6179 (1974) ;
G. STORK et J. SINGH *ibid.* **96** 6181 (1974).
- M. SUZUKI, T. KAWAGISHI, T. SUZUKI et R. NOYORI *Tetrahedron Lett.* **23** 4057 (1982).
- Communication préliminaire F. LEYENDECKER et M.T. COMTE *Tetrahedron Lett.* **23** 5031 (1982).

8. L. DUHAMEL, J. CHAUVIN et A. MESSIER Tetrahedron Lett. 21 4171 (1980).
9. H.J. MONTEIRO et A.L. GEMAL Synthesis 438 (1975).
10. H.O. HOUSE, W.L. RESPESS et G.M. WHITESIDES J. Org. Chem. 31 3128 (1966);
H.O. HOUSE, M. LE GALL et M.D. OLMSTEAD ibid. 36 2361 (1977).
11. R. SAUVETRE et J. SEYDEN-PENNE Tetrahedron Lett. 3949 (1976);
M.R. BINNS, R.K. HAYNES, T.L. HOUSTON et W.R. JACKSON Tetrahedron Lett.
21 573 (1980) et références citées ;
M. ER-BOUZ et L. WARTSKI Tetrahedron Lett. 21 2897 (1980).
12. H. AHLBRECHT et K. PFAPP Synthesis 413 (1980).
13. J.E. ELLIS, J.S. DUTCHER et C.H. HEATHCOCK J. Org. Chem. 41 2670 (1976).
14. S.J. BRANCA et A.B. SMITH, III J. Org. Chem. 42 1026 (1977).
15. Programme "P.A.N.I.C." (Parameter Adjustment in NMR by Iteration Calculation) Aspect 2000 Software, BRUKER.
16. C.R. JOHNSON et D. McCANT J. Amer. Chem. Soc. 85 1109 (1965).
17. E.W. WARNHOFF, D.G. MARTIN et W.S. JOHNSON, Org. Synth. Coll. Vol. IV
p. 162 (1963).