

UN NOUVEAU REACTIF DE PRENYLATION :
LE LITHIO-1 METHYL-2 TRIMETHYLSILOXY-4 BUTADIENE

L. DUHAMEL^{*}, P. DUHAMEL et J.P. LECOUBE

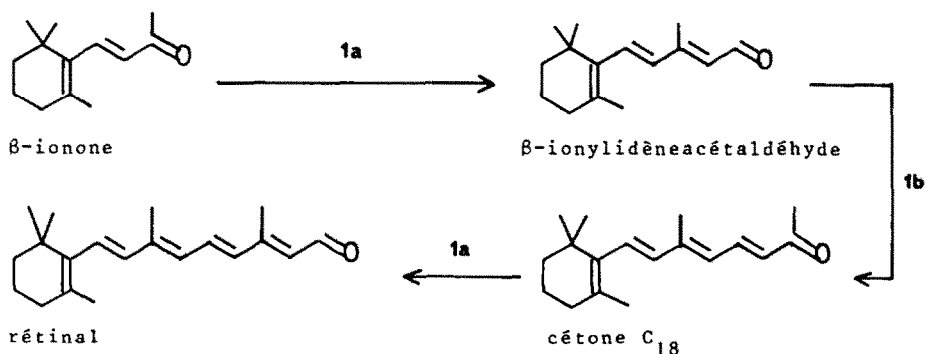
Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et des Techniques de ROUEN
U.A. du C.N.R.S. n°464 et I.R.C.O.F. , B.P. n°67 - 76130 MONT SAINT AIGNAN - FRANCE

(Received in Belgium 6 August 1987)

Abstract : This new reagent is obtained by bromine-lithium exchange using tertio-butyllithium in ether at -70°C . Its condensation with carbonyl compounds followed by hydrolysis in mild conditions leads to polyenals with good yields. Synthesis of retinal from β -ionylideneacetaldehyde is described.

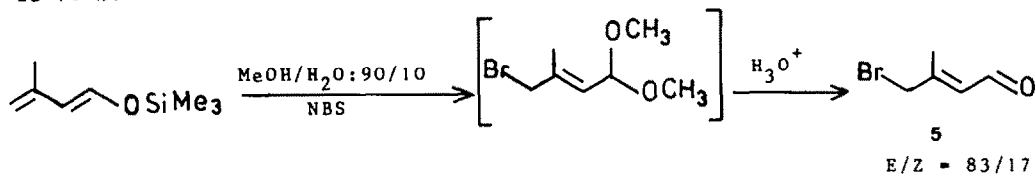
Résumé : Ce nouveau réactif est obtenu par échange brome-lithium, par action d'un organolithien dans l'éther à -70°C . Par condensation avec les composés carbonylés, suivie d'une hydrolyse dans des conditions douces, on obtient des aldéhydes polyéthyléniques conjugués avec de bons rendements. En particulier, la synthèse du rétinol à partir du β -ionylidèneacétaldéhyde est décrite.

Nous avons décrit de nouveaux réactifs organométalliques vinyliques à carbone masqué permettant, entre autres, de réaliser la réaction de vinylogation des aldéhydes et des cétones, en une seule étape, avec des rendements élevés (1-3). Nous avons récemment testé, en particulier les énoxysilanes β -lithiés **1a** et **1b**, par une synthèse itérative du rétinol, en trois étapes à partir de la β -ionone (3a-c).



Ces résultats nous ont incités à préparer de nouveaux organolithiens vinyliques fonctionnels vinylogues de **1**, tels que **2** et **3**, pouvant servir à des synthèses convergentes en série terpénique (3a-c).

Nous avons mis au point une voie d'accès à l'aldéhyde bromé **5**, par action du N-bromosuccinimide sur l'énosylsilane du sénécialdéhyde, en milieu hydro-méthanolique, suivie de l'hydrolyse de l'acétal bromé intermédiaire. Le rendement global est de 76 %.



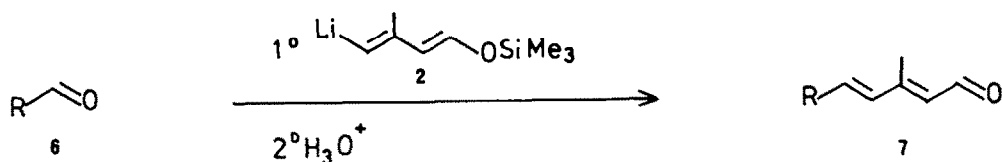
Cet aldéhyde avait déjà été obtenu par action du brome sur l'acétoxy-1 méthyl-3 butadiène (**4**).

Pour la préparation de l'énosylsilane bromé **4**, nous avons utilisé deux techniques, l'agent de silylation étant le bromotriméthylsilane : l'une, dans l'éther à reflux avec $ZnCl_2$ comme catalyseur (**5**), l'autre dans l'acétonitrile-pentane à température ambiante, en présence de triéthylamine (**6**).

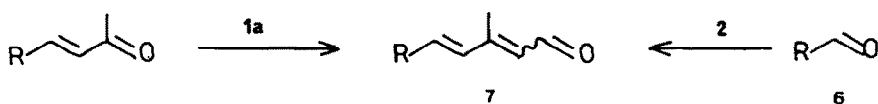
Le meilleur rendement (71 % après distillation) a été obtenu par la seconde technique.

Echange halogène métal et condensations

L'échange brome-lithium est rapide dans l'éther à $-70^\circ C$ par action du tertio-butyllithium. La condensation avec les aldéhydes **6** a été réalisée entre -70 et $-30^\circ C$. L'adduit intermédiaire, n'a pas été isolé mais hydrolysé in situ par une solution chlorhydrique 1N.




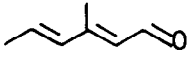
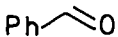
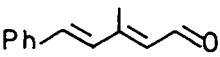
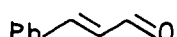
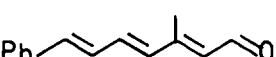
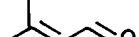
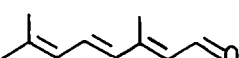
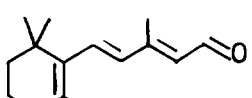
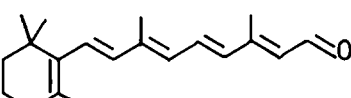
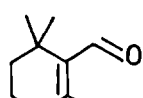
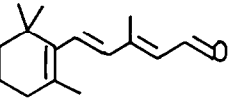
Les aldéhydes **7** sont obtenus avec de bons rendements (tableau). Nous avons en particulier synthétisé le méthyl-3 sorbaldéhyde **7a**, le déhydrocitrinal **7d**, le rétinol **7e** et le β -ionylidène acétaldéhyde **7f**. Pour comparaison, les aldéhydes **7a** et **7c** ont été préparés par une voie différente, utilisant le lithio-1 triméthylsiloxy-2 éthylène **1a**. Le rapport des isomères est différent:



R = CH_3 : **7a**, 2E/2Z : voie **1a** : 70/30 ; voie **2** : 100/0

R = Ph : **7c**, 2E/2Z : voie **1a** : 70/30 ; voie **2** : 100/0

TABLEAU : CONDENSATION DU REACTIF 2 AVEC LES COMPOSES CARBONYLES 6

	6	7	2E/2Z	^a Rdt %
a			100/0	59
b			92/8	80
c			100/0	76
d			70/30	64
e			84/16	90
f		 ^c	80/20	b

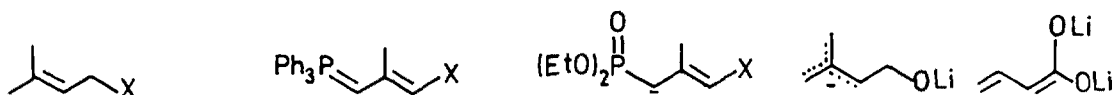
a) rendement après chromatographie éclair - b) rendement en produit brut quantitatif, constitué de 75 % d'aldéhyde **7f** et 25 % d'aldéhyde initial **6f** - c) l'aldéhyde **7fa** été identifié à **6e** préparé par action de **1a** sur la β-ionone.

Le rétinol **7e** obtenu à partir de β-ionylidène-acétaldéhyde **6e** est constitué d'isomères dont le tout trans représente 66 %. La transformation des différents isomères en rétinol tout trans est décrite (7), le rétinol (ou vitamine A) possédant cette configuration. L'utilisation des réactifs **1a** (3c) et **2** nous a donc permis de préparer le rétinol en deux étapes à partir de la β-ionone avec un rendement global de 87 %.

Une synthèse du rétinol à partir du β-cyclocitral **6f**, en deux étapes utilisant chacune le réactif **2** a été également testée : la condensation (non optimisée) sur l'aldéhyde encombré **6f** est partielle (75 %, voir tableau).

Nous avons relevé les principales voies d'accès au squelette carboné de la vitamine A, par le schéma 15 + 5, utilisant des réactifs nucléophiles à 5 atomes de carbone :

- condensation du β-ionylidène acétaldéhyde avec les énolates du sénécialdéhyde du sénéciolate d'éthyle, des ylures du phosphore, d'anions en α de phosphonates, de dianions :



X = CHO (8)

X = CH₂OAc (10)

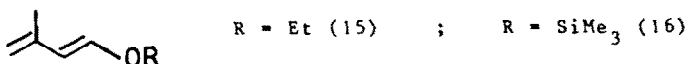
X = CN (12)

(13)

(14)

X = CO₂Et (9)X = CO₂Me (11)X = CO₂R (10)

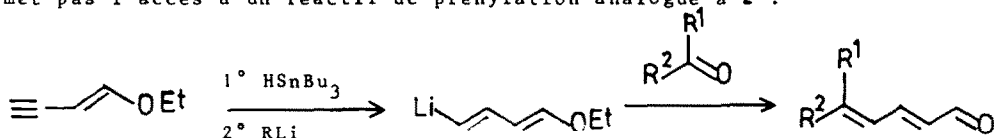
- condensation des acétals du β-ionylidèneacétaldéhyde avec les éthers du sénéci-aldéhyde :



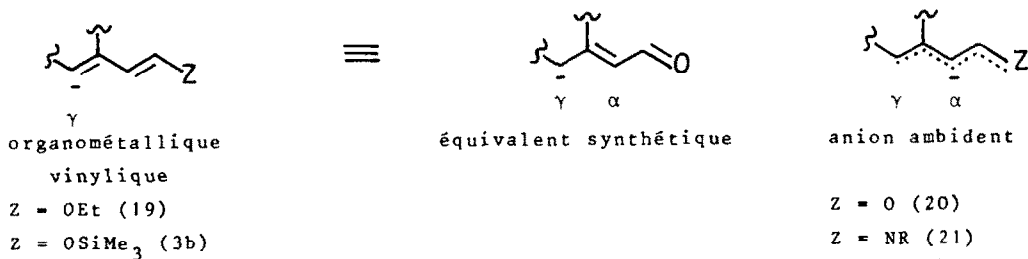
- condensation des halogénures allyliques dérivés du sénéci-aldéhyde avec des carbocations de sulfones :



Signalons que l'éthoxy-1 lithio-4 butadiène a été utilisé pour préparer dans de bonnes conditions des diénals conjugués (19). La voie employée pour sa synthèse ne permet pas l'accès à un réactif de prénylation analogue à 2 :



L'éthoxy-1 lithio-4 butadiène ainsi que le réactif 2 sont des équivalents synthétiques d'anions en γ de composés carbonylés α-éthyléniques. Par rapport aux anions ambidents préparés à partir de composés carbonylés α-éthyléniques ou de leurs dérivés (imines ou hydrazones), les organométalliques vinyliques possèdent la supériorité de la régiospécificité, puisqu'ils conduisent à des condensations en γ uniquement.



Enfin, nous soulignons les principaux autres avantages que présente le réactif 2 : facilité d'accès en deux étapes à partir de l'ω-bromosénéci-aldéhyde, grande réactivité avec les composés carbonylés qui conduit à des rendements élevés, addition-1,2 exclusive dans le cas des composés carbonylés α-éthyléniques, libération du carbonyle de l'adduit intermédiaire simultanée avec le départ de l'hydroxyle, dans des conditions douces, absence de produits secondaires, en particulier d'hydroxyaldéhyde ou de composé déconjugué.

PARTIE EXPERIMENTALEIndications générales

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin Elmer Infracord 277. Les spectres de RMN¹H ont été effectués sur un appareil Perkin Elmer R 12. Les spectres de RMN¹³C ont été réalisés avec un appareil Varian CFT 20.

BROMO-4 METHYL-3 BUTENE-2 AL 5

A une solution de 160 ml de méthanol et 16 ml d'eau refroidie à + 3°C, on ajoute 8 g de méthyl-3 triméthylsiloxy-1 butadiène (51,2 mmol) (5) et aussitôt après, 9,11 g de N-bromosuccinimide (51,2 mmol), en 25 mn, à la spatule par petites fractions, sous agitation énergique, en maintenant la température à + 3°C. On laisse 15 mn sous agitation à cette température, puis on évapore le méthanol et reprend par 150 ml d'hexane, puis par deux fois 50 ml. L'hexane est évaporé. On reprend par 200 ml d'éther, ajoute 15 ml d'HCl 1 M et on laisse 30 mn sous agitation à + 3°C. On extrait la phase aqueuse à l'éther (3 x 20 ml) et on lave la phase éthérée à l'eau (3 x 10 ml) jusqu'à pH 6-7. On sèche sur tamis moléculaires (T < 5°C) pendant 3 h, puis on évapore l'éther. On obtient 6,33 g d'aldéhyde 5 (2E/2Z = 83/17) (rdt : 76 %). La distillation conduit à une décomposition.

IR (film, cm⁻¹) : 2850, 1670, 1190, 1100.

RMN¹H (δ ppm, CCl₄, TMS) :

2 E : 2,3 (d, 3 H, J = 1,3 Hz) ; 4,02 (s, 2 H) ; 6,05 (d, 1 H, J = 7,3 Hz) ;
10,08 (d, 1 H, J = 7,3 Hz) (4)

2 Z : 2,13 (d, 3 H, J = 1,3 Hz) ; 4,4 (s, 2 H) ; 5,9 (d, 1 H, J = 7,3 Hz) ;
10,08 (d, 1 H, J = 7,3 Hz) (4).

BROMO-4 METHYL-3 TRIMETHYLSILOXY-1 BUTADIENE 4

Nous avons adapté les procédés décrits pour la préparation d'énoxysilanes simples (6) et β-bromés (23). Sous argon, à un mélange de 83 ml d'acétonitrile, 83 ml de pentane, 6,3 g d'aldéhyde 5 (38,8 mmol) et 4,91 g de triéthylamine (48,52 mmol, 1,25 eq.), on ajoute entre 0 et 5°C 7,43 g de bromotriméthylsilane (48,53 mmol, 1,25 eq.), au pousse-seringue, en 17 mn. On laisse à température ambiante pendant 20 h (l'évolution est suivie par chromatographie en phase gazeuse de la phase acétonitrile). On enlève le pentane à la seringue et le remplace par un volume équivalent, quatre fois de suite. Le pentane est évaporé à l'abri de l'humidité et le résidu est distillé sous azote. Eb°C : 59/0,25 mmHg (Rdt : 70,6 %). L'énoxysilane 4 est un liquide jaune pâle qui est conservé à -30°C. La RMN¹H indique les isomères suivants : 1E, 3E/1E, 3Z/bromométhyl-2 triméthylsiloxy-1 butadiène 4A : 72/14/14.

IR (film, cm⁻¹) : 2960, 1640, 1585, 1250, 1180, 850.

RMN¹H (δ ppm, CCl₄, TMS) :

1E, 3E : 0,22 (s, 9 H) ; 1,82 (d, 3 H, J = 1,3 Hz) ; 6,37 (q, 2 H, J = 12 Hz) ;
5,72 (s, 1 H).

1E, 3Z : 0,22 (s, 9 H) ; 1,82 (d, 3 H, J = 1,3 Hz) ; 6,1 (q, 2 H, J = 12 Hz) ;
5,92 (s, 1 H).

4A : 3,95 (s, 2 H) ; 4,92 (s, 1 H) ; 5,0 (s, 1 H).

LITHIO-1 METHYL-2 TRIMETHYLSILOXY-4 BUTADIENE 2

Sous argon, à une solution de 0,692 g d'énoxysilane **4** (2,94 mmol) dans 12,5 ml d'éther anhydre (traité sur Na/benzophénone), on ajoute sous agitation à -70°C, 2,06 ml d'une solution 2 N de tertibutyllithium dans le pentane (4,12 mmol, 1,4 eq.) dosée selon (24), au pousse-seringue en 12 mn. On laisse 100 mn sous agitation à -70°C, puis ajoute l'électrophile.

RETINAL 7e

A une solution de **2** dans l'éther, préparée à partir de 0,694 g d'énoxysilane **4** (2,95 mmol), on ajoute à -70°C, 0,484 g de β -ionylidène acétaldéhyde **6e** (3c) (2,21 mmol, 0,75 eq.), en solution dans 2 ml d'éther. Le montage est porté rapidement à -30°C et laissé 70 mn à cette température. On refroidit à -60°C et ajoute 8,3 ml d'HCl 1 N, rapidement. On laisse entre +10 et +15°C pendant 1 h. On extrait à l'éther (3 x 10 ml), lave la phase étherée à l'eau (3 x 5 cm³) jusqu'à pH 6-7. On sèche sur tamis moléculaires 3 Å pendant 1 nuit à +6°C. Après "chromatographie éclair" (SiO₂ 60 Merck 230-400 mesh, 30 fois en poids, éluant : éther de pétrole / éther : 95/5), on obtient 0,560 g de rétinol **7e**, Rdt : 90 %.

L'analyse HPLC indique les isomères suivants :

tout trans	66,0 %
13 cis	9,9 %
11 cis	traces
9 cis	21,9 %
9-13 di cis	2,2 %

(nomenclature habituelle des rétinoïdes)

IR et RMN¹H (3c).

METHYL-3 HEXADIENE-2,4 AL 7aA partir de 2 et d'acétaldéhyde

A 2 préparé à partir de 1,27 g d'énoxysilane **4** (5,4 mmol), on ajoute une solution de 0,3 ml d'acétaldéhyde (5,4 mmol, 1 eq.) dans 2 ml d'éther. On porte rapidement à -50°C, puis refroidit à -70°C avant d'ajouter la solution chlorhydrique. Après chromatographie éclair (éther de pétrole / éther : 98/2), on isole l'aldéhyde **7a** (Rdt : 59,5 %), un seul isomère (2E, 4E)

IR (film, cm⁻¹) : 2900, 1670, 1440, 1200, 1120, 960.

RMN¹H (δ ppm, CDCl₃, TMS) :

1,9 (d, 3 H, J = 5,3 Hz) ; 2,25 (s, 3 H) ; 5,82 (d, 1 H, J = 8 Hz) ; 6,25 (s, 1 H) ; 6,35 (q, 1 H, J = 5,3 Hz) ; 10,2 (d, 1 H, J = 8 Hz).

RMN¹³C (δ ppm, CDCl₃, TMS) :

181,32 (C₁), 134,85, 134,33, 128,25 (C₂, C₄, C₅), 18,82 (C₇), 13,06 (C₆).

A partir de 1a et de penténone (25)

A partir de **1a** (2d) préparé à partir de 7,8 g de bromo-2 triméthylsiloxyléthylène (39,92 mmol) et de 3,36 g de penténone (39,92 mmol, 1 eq.), on obtient après distillation (Eb°C : 79/13 mmHg) l'aldéhyde **7a** (Rdt : 64,7 %), 2E, 4E/2Z, 4E = 70/30.

RMN¹H (δ ppm, CDCl₃, TMS) :

2Z, 4E : 2,1 (s) ; 7,25 (d, J = 16 Hz) ; 10,25 (d, J = 8 Hz) (26).

METHYL-3 PHENYL-5 PENTADIENAL 7b

A partir de 2 et de benzaldéhyde

A 2 préparé à partir de 0,465 g d'énoxysilane 4 (1,98 mmol), on ajoute une solution de 0,158 g de benzaldéhyde (1,485 mmol, 0,75 eq.) dans 2 ml d'éther. Après 70 mn à -30°C, on refroidit à -60°C pour ajouter la solution chlorhydrique et opère comme précédemment. Après chromatographie éclair (éther de pétrole / éther : 95/5), on obtient 0,229 g d'aldéhyde 7b (2E, 4E/2Z, 4E = 92/8 ; Rdt : 90%)
IR (film, cm⁻¹) : 1670, 1620, 1500, 1200, 1120.

RMN¹H (δ ppm, C₆D₆, TMS) :

2E, 4E : 1,85 (s, 3 H) ; 5,95 (d, 1 H, J = 8 Hz) ; 6,6 (q, 2 H, J = 16 Hz) ;
10,1 (d, 1 H, J = 8 Hz) ; (16b)

RMN¹³C (δ ppm, CDCl₃, TMS)

2E, 4E : 191,12 (d, C₁) ; 154,15 (s, C₃) ; 135,90 (s, C₆) ; 135,66 (d, C₂) ;
131,30 (dd, C₄ ou C₅ ou C₄ phényle) ; 130,0 (dd, C₄ ou C₅ ou C₄ phényle)
129,19 (m, C₄ ou C₅ ou C₄ phényle) ; 128,88 ; 127,36 (C₂ ou C₃ phényle) ;
10,03 (q, CH₃).

A partir de 1a et de benzylidène acétone

A partir de 1a (2d) obtenu avec 1g de bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (5,12 mmol) et de 0,6 g de benzylidène acétone (4,1 mmol ; 0,8 eq.), on obtient après chromatographie éclair l'aldéhyde 7b avec un rendement de 80 % (2E, 4E/2Z/4E = 70/30).

RMN¹H (δ ppm, C₆D₆, TMS) :

2Z, 4E : 1,7 (s, 3 H) ; 5,7 (d, 1 H, J = 8 Hz) ; 7,05 (q, 2 H, J = 16 Hz) ;
10,25 (d, 1 H, J = 8 Hz) (16b).

METHYL-3 PHENYL-7 HEPTATRIENE-2,4,6 AL 7c

A 2 préparé à partir de 0,2 ml d'énoxysilane 4 (1,8 mmol), on ajoute une solution de 0,18 g de cinnamaldéhyde (1,35 mmol, 0,75 eq.) dans 3 ml d'éther. On porte à -30°C et laisse 70 mn sous agitation. On refroidit à -60°C pour ajouter rapidement 6 ml d'HCl 1 N ; on laisse 60 mn sous agitation à + 10°C. Après "chromatographie éclair", on obtient 0,27 g d'aldéhyde 7c . Rdt : 76 %

IR (film, cm⁻¹) : 1665, 1600

RMN¹H (δ ppm, CCl₄, TMS)

2E, 4E, 6E (un seul isomère) : 2,25 (s, 3 H) ; 5,9 (d, 1 H, J = 7,3 Hz) ;
6,2-7,0 (m, 4 H) ; 7,2 - 7,5 (m, 5 H) ; 10,2 (d, 1 H, J = 7,3 Hz)
(16b)

DIMETHYL-3,7 OCTATRIENE-2,4,5 AL 7d

A une solution de 2 préparé à partir de 0,2 ml d'énoxysilane 4 (1,84 mmol) on ajoute 0,197 g de méthyl-3 butène-2 al 6d (1,389 mmol ; 0,75 éq.) dans 2 ml d'éther en 10 mn. On porte à -30°C pendant 70 mn et refroidit à -60°C avant d'ajouter la solution chlorhydrique. Après chromatographie éclair, (éluant : pentane/

éther = 95/5), on isole 138 mg d'aldéhyde **7d** (Rdt : 64 %) (deux isomères : 2E,4E/2Z,4E : 70/30.

IR (film, cm^{-1}) : 2920, 1680, 1600, 1440, 1380, 1335, 1210, 1155, 1110.

RMN¹H (δ ppm, CCl_4 , TMS) :

2E, 4E : 1,85 (s, 6 H) ; 2,25 (s, 3 H) ; 5,6 à 7,3 (m, 4 H) ; 10,10 (d, 1 H, J = 8 Hz)

2Z, 4E : 2,1 (s, 3 H) ; 10,17 (d, 1 H, J = 8 Hz) ; (27,28)

RMN¹³C (δ ppm, CDCl_3 , TMS) :

2E, 4E : 190,91 (C_1) ; 154,95 ; 133,62 (C_3 , C_7) ; 132,62 ; 128,67 ; 125,51 (C_2 , C_4 , C_5 , C_6) ; 26,49 ; 18,84 ; 13,03 (3CH_3).

β -IONYLIDENE ACETALDEHYDE **7f**

A une solution de **2** préparé à partir de 0,2 ml d'énoxysilane **4** (1,80 mmol) on ajoute 0,205 g de β -cyclocitral **6f** (29) (1,35 mmol ; 0,75 eq.) dans 2 ml d'éther en 13 mn. On porte à -30°C pendant 70 mn et refroidit à -60°C avant d'ajouter la solution chlorhydrique. Après chromatographie éclair (éther de pétrole / éther : 99/1), on obtient 0,271 g constitué, d'après la RMN¹H, de 25 % d'aldéhyde de départ **6f** et de 75 % de β -ionylidène acétaldéhyde **7f** ; le rendement est quantitatif ; **7f** a été identifié à **6e**.

IR et RMN¹H (3c)

REMERCIEMENTS

Nous remercions la Direction des Recherches et du Développement de RHONE-POULENC S.A. pour l'attribution d'une bourse de thèse à l'un d'entre nous (J.P.L.), la fourniture de matières premières et d'intermédiaires de synthèse, ainsi que A. E.C. Société de Chimie Organique et biologique, pour l'analyse du rétinol par CLHP.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) L. DUHAMEL et J.M. POIRIER, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 8353
L. DUHAMEL et J.M. POIRIER, Bull. Soc. Chim. Fr., 1982, II-297
L. DUHAMEL, J.M. POIRIER et N. TEDGA, J. Chem. Res., 1983 (S), 222, (M), 2101
- 2) a) F. TOMBRET, D.E.A. Rouen 1978
b) F. TOMBRET, thèse de 3ème cycle, Rouen 1981
c) L. DUHAMEL et F. TOMBRET, J. Org. Chem., 1981, 46, 3741
d) L. DUHAMEL, F. TOMBRET et Y. MOLLIER, J. Organometal. Chem., 1985, 280, 1
- 3) a) J.P. LECOUBE, D.E.A. Rouen 1982
b) J.P. LECOUBE, thèse es sciences, Rouen 1986
c) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et J.P. LECOUBE, J. Chem. Res. (S), 1986, 34
d) L. DUHAMEL, G. PLE et B. CONTRERAS, Org. Prep. Proced. Int., 1986, 18, 219
- 4) M.J. BERENQUER, J. CASTELLS, J. FERNANDEZ et R.M. GALARD, Tetrahedron Letters, 1971, 493
- 5) Brevet Rhône Poulenc, S.A., brevet belge n° 670.769, 12 avril 1966
- 6) P. CAZEAU, F. MOULINES, O. LAPORTE et F. DUBOUDIN, J. Organometal. Chem., 1980, 201, C9
P. CAZEAU, thèse es sciences, Bordeaux I, 1984

- 7) a) Brevet A.E.C. n°1.288.975.C07c
b) Brevet A.E.C. n°1.291.622.C07c
c) Brevet Eastman Kodak n°1.098.521.C07c
d) Brevet Eastman Kodak n°71.923.C07c
e) Brevet U.S. Eastman Kodak n°3.013.080
f) Brevet Hoffmann Laroche n°74.28582
g) Brevet BASF n°73.07750
- 8) R. KUHN et C.J.O.R. MORRIS, *Chem. Ber.*, 1937, 70, 853
- 9) M. MATSUI, *Ger. Pat.*, n°1.174.769
- 10) H. POMMER, *Angew. Chem.*, 1960, 72, 811 (mise au point)
- 11) G. WITTIG, J. POMMER, *Ger. Pat.*, 1956, 950.552, C.A., 1959, 53, 436g
H. POMMER, *Angew. Chem.*, 1977, 16, 423 (mise au point)
- 12) H. POMMER, W. STILZ, *Ger. Pat.*, 1961, 1.116.652, C.A., 1962, 57, 2267
- 13) a) G. CARDILLO, M. CONTENUTO, S. SANDRI, M. PANUNZIO, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, 1979, 1729
b) G. CAINELLI, G. CARDILLO, *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 89
- 14) G. CAINELLI, G. CARDILLO, M. CONTENUTO, P. GRASSELLI, A. UMANI-RONCHI, *Gazzetta* 1973, 103, 117
G. CAINELLI, G. CARDILLO, M. ORENA, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1979, 1597
- 15) Zh. A. KRANAYA, V.F. KUCHEROV, N.D. ZELINSKII, *Zh. Obsh. Khim.*, 1962, 32, 64
S.M. MAKIN, *Pure Appl. Chem.*, 1976, 47, 173
- 16) a) T. MUKAIYAMA, A. ISHIDA, *Chem. Lett.*, 1975, 1201
b) A. ISHIDA, T. MUKAIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1977, 50, 1161
- 17) M. JULIA, D. ARNOULD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 746
P.D. MAGNUS, *Tetrahedron*, 1977, 33, 2019 (mise au point)
- 18) G.L. OLSON, HO-CHUEN CHEUNG, K.D. MORGAN, C. NEUKOM, G. SAUCY, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 3287
- 19) a) R.H. WOLLENBERG, *Tetrahedron Letters*, 1978, 717
b) J.M. WILLIAMS et G.J. Mc. GARVEY, *Tetrahedron Letters*, 1985, 26, 4891
c) G.J. Mc GARVEY, J.M. WILLIAMS, R.N. HINER, Y. MATSUBARA et T. OH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, 108, 4943
- 20) a) G. STORK et G.A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 2351
b) G. STORK, G.A. KRAUS et G.A. GARCIA, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3459
c) Y. THEBTARAMONTH et C. YENSAI, *Tetrahedron Letters*, 1985, 26, 4077
- 21) a) G. STORK et J. BENAÏM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5938
b) E. VEDEJS et D.M. GAPINSKI, *Tetrahedron Letters*, 1981, 22, 4913
- 22) E.J. COREY et D. ENDERS, *Tetrahedron Letters*, 1976, 1
- 23) L. DUHAMEL, F. TOMBRET et J.M. POIRIER, *O.P.P.I.*, 1985, 99
- 24) L. DUHAMEL et J.C. PLAQUEVENT, *J. Org. Chem.* 1979, 44, 3404
- 25) Réaction réalisée également au Laboratoire par H. LE ROY - BAUX
- 26) A. DUPERRIER, M. MOREAU, J. DREUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1975, 2307
- 27) M. SHEVES et K. NAKANISHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 4033
- 28) F. BOHLMANN et H. KAPTEYN, *Tetrahedron Letters*, 1973, 2065
- 29) N. MULLER, W. HOFFMANN, *Synthesis*, 1975, 781