

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REACTION DES ENOLATES MASQUES DE SILICIUM ISSUS WESTERS DE TRIMETHYLSILYLE AVEC LES DERIVES CARBONYLES α,β -INSATURES

Moncef Bellassoued^a; Et Margarita Mladenova^b

^a Université P. et M. Curie, Laboratoire de Synthèse Organométallique, PARIS Cedex 05, France

Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of Sciences, SOFIA, Bulgaria

To cite this Article Bellassoued, Moncef and Mladenova, Et Margarita(1991) 'REACTION DES ENOLATES MASQUES DE SILICIUM ISSUS WESTERS DE TRIMETHYLSILYLE AVEC LES DERIVES CARBONYLES α,β -INSATURES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 60: 3, 295 – 301

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108036794

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108036794>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REACTION DES ENOLATES MASQUES DE SILICIUM ISSUS D'ESTERS DE TRIMETHYLSILYLE AVEC LES DERIVES CARBONYLES α,β -INSATURÉS

MONCEF BELLASSOUED^a et MARGARITA MLADENOVA^b

^aUniversité P. et M. Curie, Laboratoire de Synthèse Organométallique,
Bâtiment F, 4, Place Jussieu, F-75230—PARIS Cedex 05, France,

^bInstitute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry,
Bulgarian Academy of Sciences, 1040 SOFIA, Bulgarie

(Received October 11, 1990)

Bis(trimethylsilyl) ketene acetals $\text{RCH}=\text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ **1** add to $\text{PhCH}=\text{CH—COR}^1$ **2** in the presence of catalytic amounts (10%) of TiCl_4 leading, in good to excellent yields to the corresponding β -hydroxy or δ -ketoacids. Under kinetic control, the regioselectivity of the reaction markedly depends on the nature of R and R^1 . Mixtures of 1,2 and 1,4 products are formed in some of the cases; in others, solely Michael or aldol adducts are obtained. On the contrary, the stereoselectivity, which ranges from zero to moderate, is slightly influenced by R and R^1 .

It is also shown that trimethylsilyl ester of α -trimethylacetic acid $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ **5** add to **2** in the presence of TBAF (10%) in THF.

Key words: Silyl ketene acetals; α,β -unsaturated carbonyl compounds; aldol reaction; Michael addition; regioselectivity; β -hydroxyacids; δ -ketoacids.

RESUME

Les bis(triméthylsilyl) cétones acétals $\text{R—CH}=\text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ **1** réagissent avec les composés carbonylés α,β -éthyléniques $\text{PhCH}=\text{CH—COR}^1$ **2** en présence de quantités catalytiques (10%) de TiCl_4 pour conduire aux β -hydroxy ou aux δ -cétoacides. La proportion des produits d'addition 1,2 et 1,4 dépend essentiellement de la nature de R et R^1 , alors que la stéréosélectivité est peu influencée par ces deux groupements.

La réactivité de l'acétate de triméthylsilyle α -triméthylsilylé **5** vis-à-vis de **2** est aussi étudiée.

INTRODUCTION

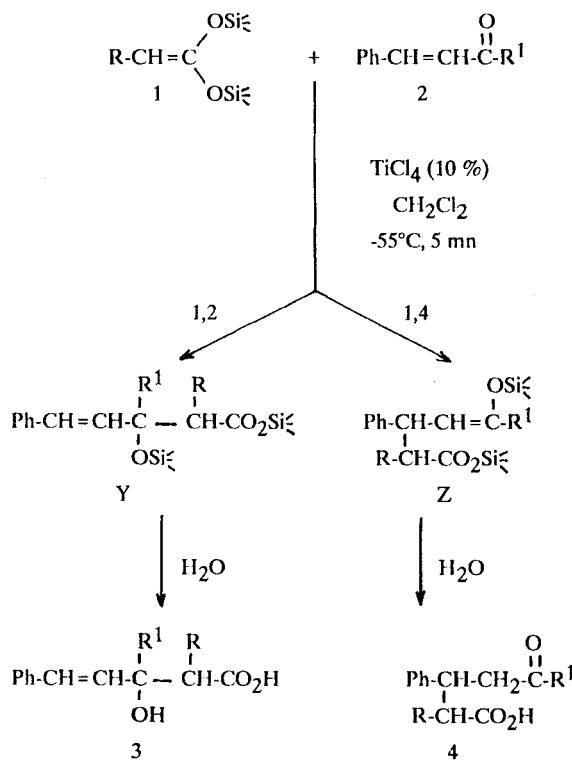
Dès 1910, Kohler et coll.¹ ont montré que les réactifs de Réformatsky pouvaient s'additionner sur les cétones α -éthyléniques pour conduire aux produits d'addition 1,4. Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés aux comportements des organométalliques issus d'acides carboxyliques et de leurs dérivés vis-à-vis des systèmes α,β -insaturés. Parmi les divers paramètres qui influent sur la compétition entre les additions 1,2 et 1,4, la nature du dérivé d'acide joue un rôle important. C'est ainsi que les esters,¹⁻¹³ les nitriles,^{2,14-23} les acides,²⁴⁻²⁷ les amides,²⁸⁻³³ les thioamides^{31,34} et les thioesters³⁵⁻³⁹ ont été utilisés. Plus récemment, les alkylsilyl

cétènes acétals ont été aussi employés, comme entités nucléophiles, dans des réactions de Michael.⁴⁰⁻⁵²

Dans le but d'apporter une contribution à ce sujet, nous étudions dans ce mémoire les réactions des bis(triméthylsilyl)cétènes acétals et de l'ester triméthylsilylé de l'acide α -triméthylsilylacétique avec les aldéhydes et cétones α,β -éthyléniques.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les bis(triméthylsilyl) cétènes acétals **1** sont susceptibles de réagir, en présence de $TiCl_4$, avec les dérivés carbonylés α,β -insaturés **2** pour conduire, après hydrolyse, aux produits **3** et **4** correspondant respectivement à l'attaque du carbone 2 (réaction aldolique) et du carbone 4 (réaction de Michael) (Schéma 1).



SCHEMA 1

Les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau I.

Le rapport des produits d'addition 1,2 et 1,4 (essais 2 à 7 du tableau) a été déterminé par 1H -RMN de la manière suivante :

1) pour les essais 5 à 7 ($R^1=CH_3$), par intégration des signaux des protons vinyliques et du groupe R^1 .

2) dans le cas de l'aldéhyde cinnamique ($R^1=H$, essais 2, 3 et 4), nous avons transformé quantitativement les composés **4b**, **4c** et **4d**, par un excès de diazo-

TABLEAU I

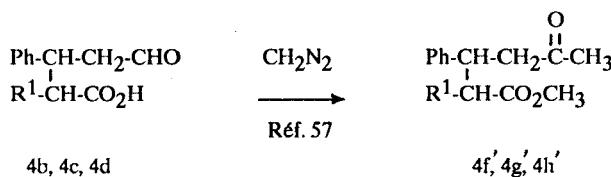
Réaction des bis(triméthylsilyl) cétones acétals **1** avec les composés carbonylés **2** en présence de TiCl_4 (10%); 5' à -55°C dans CH_2Cl_2

Essais	R	R ¹	3, 4	Rdt % (3 + 4)	3 % (E/T) (A/B)*	4 % (E/T) (A/B)*
1	H	H	a	78	100	0
2	CH ₃	H	b	95	72 (40/60)	28 (32/68)*
3	C ₂ H ₅	H	c	97	70 (40/60)	30 (30/70)*
4	C ₆ H ₅	H	d	86	42 (45/55)	58 (22/78)
5	H	CH ₃	e	69	43	57
6	CH ₃	CH ₃	f	68	17 (30/70)*	83 (50/50)*
7	C ₂ H ₅	CH ₃	g	81	30 (35/65)*	70 (45/55)*
8	C ₆ H ₅	CH ₃	h	92	0	100 (30/70)
9	H	C ₆ H ₅	i	70	0	100
10	CH ₃	C ₆ H ₅	j	80	0	100 (38/62)
11	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	k	85	0	100 (50/50)*
12	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	l	85	0	100 (60/40)

* La configuration n'est pas déterminée ; E = érythro ; T = thréo.

méthane à température ambiante, en cétoesters méthyliques **4f'**, **4g'** et **4h'** respectivement (Schéma 2). Le rapport a été alors déterminé comme dans les cas précédents. Ainsi, une corrélation chimique entre les composés **4** (adduits de Michael) issus de l'aldéhyde cinnamique et de la benzalacétone a été effectuée.

D'autre part, il est connu que les réactions des réactifs anioniques fonctionnels avec les α -énones peuvent être réversibles.^{3,4,8,12,16,24,27,28,32,34} Cependant, nos con-



SCHEMA 2

densations à -55°C en 5 mn sont sous contrôle cinétique car nous avons vérifié qu'il n'y a pas de transformation des alcoolates **Y** en **Z** (ou vice versa) dans nos conditions opératoires.

Dans le cas de l'aldéhyde cinnamique, le bis(triméthylsilyl) cétène acétal issu de l'acide acétique ($\text{R}=\text{H}$), conduit uniquement au produit d'addition 1,2 (essai 1). Cependant, avec les silylcétènes acétals supérieurs ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$), la réaction fournit un mélange de produits **3** et **4** (essais 2 à 4) alors que Mulzer a rapporté que les dilithiens correspondants donnent uniquement les composés d'addition 1,2 avec le même aldéhyde.^{24,25} Les essais 5 et 9 montrent l'influence de l'encombrement stérique autour du carbone car le premier silylcétène acétal ($\text{R}=\text{H}$) conduit déjà à un mélange de produits **3** et **4** avec la benzalacétone (essai 5) et uniquement à l'addition de Michael avec la chalcone (essai 9). Les expériences 10 à 12 confirment cette influence. Avec la chalcone, les dilithiens correspondants conduisent cependant à un mélange de **3** et **4**.^{24,25} D'autre part, les alkylsilylcétènes acétals donnent toujours l'addition de Michael quelle que soit la structure des deux entités réagissantes.⁴⁰⁻⁵² Ainsi, les bis(triméthylsilyl) cétènes acétals **1** présentent un comportement intermédiaire entre les alkylsilylcétènes acétals et les dilithiens. Les résultats du Tableau I montrent aussi que la condensation des réactifs **1** sur les dérivés carbonylés **2** est faiblement stéréosélective.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser, dans les réactions d'aldolisation, les esters de triméthylsilyle α -triméthylsilylés comme source d'énolates par coupure de la liaison carbone-silicium.⁵³ Nous avons alors été tentés de faire réagir ces esters α -triméthylsilylés, isomères des silylcétènes acétals **1**, avec les dérivés carbonylés α, β -éthyléniques **2** en présence de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF). Parmi ces esters, seul l'acétate de triméthylsilyle α -triméthylsilylé **5** a réagi (Tableau II).

Remarquons tout d'abord qu'à plus basse température (-30°C , 3 jours), la réaction d'addition n'a pas lieu. Ceci est dû sans doute au fait que la coupure de la liaison C—Si n'a pas lieu à cette température. Les essais du Tableau II montrent que le produit d'addition 1,2 est toujours majoritaire sinon unique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus avec les lithiens d'esters qui conduisent majoritairement, sous contrôle cinétique, aux produits d'addition 1,2.^{4,12} Il a été montré aussi dans le cas des esters, que l'alcoolate résultant d'une addition 1,4 est le

TABLEAU II

Addition de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, **5** sur $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}'$ **2** en présence de TBAF (10%) dans le THF à 20°C pendant 48 h

Essais	R	R ¹	3, 4	Rdt (%) (3 + 4)	3 (%)	4 (%)
1	H	H	a	86	100	0
2	H	CH ₃	e	58	70	30
3	H	C ₆ H ₅	i	56	100	0

composé thermodynamiquement le plus stable.^{4,12} Ceci ne semble pas être le cas avec l'acétate de triméthylsilyle α -silylé. En effet, l'essai 2, réalisé à reflux du solvant (THF) conduit au même mélange de produits **3** et **4** (Rdt: 63%). De plus, quand le même essai 2 est effectué à 0°C, le rendement n'excède pas les 10% mais la proportion des deux isomères **3** et **4** reste sensiblement la même. Remarquons aussi que dans le cas de l'addition des dilithiens d'acides carboxyliques sur l'aldehyde cinnamique, Mulzer²⁵ n'a obtenu que les produits d'addition 1,2 quelles que soient les conditions opératoires (contrôle cinétique ou thermodynamique).

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les condensations ont été conduites sous atmosphère d'azote ou d'argon. Les dérivés carbonylés ont été distillés ou recristallisés avant l'utilisation. Les spectres de $^1\text{H-NMR}$ ont été effectués sur un appareil Brucker WM à 250 MHz (δ en ppm par rapport au TMS, J en Hz, solvant CDCl_3). Les points de fusion (non corrigés) ont été pris à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert.

Préparation des dérivés silyle 1 et 5. Les bis(triméthylsilyl) cétènes acétals **1** ont été préparés selon Ainsworth⁵⁴ sauf pour $\text{R}=\text{H}$; ce dernier réactif, ainsi que l'acétate de triméthylsilyle α -triméthylsilylé **5** ont été synthétisés selon une méthode univoque décrite récemment par Bellassoued et Gaudemar.⁵⁵

Addition de 1 aux dérivés carbonylés 2. A un mélange de **2** (0.004 mol dans 4 ml de CH_2Cl_2) et de TiCl_4 (0.8 ml d'une solution 0.5 M dans CH_2Cl_2) refroidi à -60°C, est introduit goutte à goutte et sous agitation une solution de **1** (0.004 mol) dans 4 ml de CH_2Cl_2 . La température est maintenue à -55°C pendant 5 mn. Après hydrolyse à l'eau, le dichlorométhane est chassé sous vide. Le résidu est extrait à l'éther (ou acétate d'éthyle). Un traitement acido-basique permet de se débarrasser du dérivé carbonylé qui n'a pas réagi. Le dosage est effectué sur les produits bruts avant toute purification. Les rendements sont déterminés par TLC préparative.

Remarque: le mode opératoire est légèrement différent pour la réaction de **5** avec **2**: TBAF (2 ml d'une solution 1M dans le THF) est placé dans le tricol. L'acétate de triméthylsilyle α -silylé (0.02 mol) et le dérivé carbonylé (0.02 mol) sont dilués dans 30 ml de THF et introduits à 20°C. Le mélange réactionnel est abandonné à la même température pendant 48 h. Après hydrolyse avec une solution saturée en NH_4Cl , l'extraction est terminée comme ci-dessus.

Description des composés 3 et 4. **3a:** $\text{F} = 106\text{--}107^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{hexane}$) $^1\text{H-RMN}$: 2.71 (1H, $J = 16.0$ et 7.4); 2.72 (1H, $J = 16.0$ et 4.9); 4.75 (m, 1H); 6.22 (dd, 1H, $J = 15.9$ et 6.3); 6.67 (d, 1H, $J = 15.9$); 7.20-7.47 (m, 6H).

3b et **4b**: Les isomères ne sont pas séparés. Les produits **3b** sont décrits par Mulzer.²⁵

Le mélange (**3b** et **4b**) est traité par un excès de CH_2N_2 . **4b** est transformé alors en **4f'**. Nous avons ainsi facilement déterminé les rapports 1,4 (A/B) et 1,2/1,4.

3c et **4c**: Les isomères ne sont pas séparés. Les produits **3c** sont décrits par Mulzer.²⁵

Le même passage aux **4g'** nous a permis de déterminer les rapports 1,2/1,4 et 1,4 (A/B).

3d sont décrits par Mulzer.⁵⁷

4d thréo est isolé. $\text{F} = 161\text{--}163^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{hexane}$). La configuration des diastéréoisomères de l'acide 2,3-diphénol-5-oxovalérique, **4d**, a été attribuée grâce aux déplacements chimiques des triplets de CHO : érythro = 9.24 ppm et thréo = 9.51 (DMSO d_6); pour l'ester méthylique obtenu à basse température avec CH_2N_2 (sans excès), érythro = 9.36 et thréo = 9.58 (CDCl_3). Des valeurs très proches ont été décrites par Stefanovsky et coll.³² pour les diméthylamides de l'acide 2,3-diphénol-5-oxovalérique: érythro = 9.33 ppm et thréo 9.63 (CDCl_3).

3e décrits par Mulzer²⁴ sous forme d'esters méthyliques.

4e: $\text{F} = 80\text{--}81^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{hexane}$).

$^1\text{H-RMN}$: 2.62 (dd, 1H, $J = 7.6$ et 15.9 Hz); 2.72 (dd, 1H, $J = 7.1$ et 15.9 Hz); 2.83 (d, 2H, $J = 6.9$); 3.65 (m, 1H); 7.08-7.40 (m, 6H).

3f et **4f** ont été séparés par CCM sous forme de mélange de diastéréoisomères.

$^1\text{H-RMN}$ **3f**:

A: 1.22 (d, 3H, $J = 7.1$); 1.45 (s, 3H); 2.66 (q, 1H, $J = 7.1$); 6.14 (d, 1H, $J = 16.0$); 6.69 (d, 1H, $J = 16.0$); 7.20-7.45 (m, 7H).

B: 1.29 (d, 3H, $J = 7.1$); 1.38 (s, 3H); 2.68 (q, 1H, $J = 7.1$); 6.29 (d, 1H, $J = 16.0$); 6.65 (d, 1H, $J = 16.0$); 7.20–7.45 (m, 7H).

¹H-RMN 4f:

A: 1.15 (d, 3H, $J = 7.0$); 2.05 (s, 3H); 2.70 (m, 1H); 2.75–2.90 (m, 2H); 3.56 (m, 1H); 7.18–7.40 (m, 6H).

B: 0.97 (d, 3H, $J = 6.9$); 1.98 (s, 3H); 2.70 (m, 1H); 2.75–3.01 (m, 2H); 3.40 (m, 1H); 7.18–7.40 (m, 6H).

¹H-RMN 4h:

Thréo: 1.99 (s, 3H); 2.83 (dd, 1H, $J = 15.9$ et 3.8); 2.99 (dd, 1H, $J = 15.9$ et 8.9); 3.68 (s, 3H); 3.81 (d, 1H, $J = 10.6$); 3.89 (m, 1H).

Erythro: 1.79 (s, 3H); 2.39 (dd, 1H, $J = 16.2$ et 3.6); 2.64 (dd, 1H, $J = 16.2$ et 9.9); 3.37 (s, 1H); 3.82 (d, 1H, $J = 11.6$); 3.95 (m, 1H); 7.20–7.48 (m, 10H).

4i décrit par Mulzer.²⁵

¹H-RMN 4j: $F = 150$ –152°C (CHCl₃/hexane).

Erythro⁵⁸: 1.00 (d, 3H, $J = 6.9$); 2.82 (dd, 1H, $J = 10.0$ Hz déterminée après irradiation de CH₃); 3.33 (dd, 1H, $J = 16.2$ et 5.0) et 3.42 (dd, 1H, $J = 16.2$ et 8.5); 3.56 (m, 1H); 7.10–7.90 (m, 11H).

Thréo⁵⁸ à partir d'un mélange érythro/thréo = 24/76: 1.21 (d, 3H, $J = 7.0$); 2.91 (t, 1H, $J = 7.0$) après l'irradiation de CH₃ devient (d avec $J = 6.8$); 3.49 (m, 2H); 3.78 (m, 1H); 7.13–7.92 (m, 11H).

¹H-RMN 4k: (A) $F = 182$ –183°C (CH₃COOEt/hexane).

0.83 (t, 3H, $J = 7.3$); 1.30 (m, 1H) et 1.46 (m, 1H); 2.66 (m, 1H); 3.24 (dd, 1H, $J = 16.2$ et 3.7); 3.50 (dd, 1H, $J = 16.2$ et 9.2); 3.62 (m, 1H); 7.10–7.83 (m, 11H).

(B) $F = 135$ –136°C (CH₃COOEt/hexane).

0.95 (t, 3H, $J = 7.3$); 1.62 (m, 2H); 2.70 (m, 1H); 3.39 (dd, 1H, $J = 17.2$ et 8.1) et 3.54 (dd, 1H, $J = 17.2$ et 5.8); 3.72 (m, 1H); 7.18–7.90 (M, 11H).

¹H-RMN 4l (esters méthyliques):

Erythro $F = 176$ –177°C⁵⁹: 2.93 (dd, 1H, $J = 16.6$ et 3.2); 3.24 (dd, 1H, $J = 16.6$ et 10.2); 3.38 (s, 3H); 3.98 (d, 1H, $J = 11.7$); 4.20 (m, 1H); 7.18–7.67 (m, 15H).

Thréo $F = 154$ –155°C⁵⁹: 3.39 (dd, 1H, $J = 16.0$ et 4.1); 3.58 (dd, 1H, $J = 16.0$ et 9.5); 3.69 (s, 3H); 3.96 (d, 1H, $J = 10.6$); 4.12 (m, 1H); 6.99–7.90 (m, 15H).

REFERENCES

1. E. P. Kohler et G. L. Heritage, *Amer. Chem. J.*, **43**, 475 (1910).
2. Y. Maroni-Barnaud, M.C. Roux-Schmitt et Seyden-Penne, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3129.
3. G. Kyriakou, M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, **1975**, 1883.
4. A. G. Schultz et Y. K. Yee, *J. Org. Chem.*, **41**, 4044 (1976).
5. S. Yamagawa, N. Hoshi, H. Sato, H. Kosugi et H. Uda, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1978**, 214.
6. J. Luchetti et A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2697.
7. M. Braun et M. Esdar, *Chem. Ber.*, **114**, 2924 (1981).
8. J. Luchetti et A. Krief, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 127.
9. W. Oppolzer, R. Pitteloud, G. Bernardinelli et K. Baettig, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 4975.
10. M. Yamaguchi, M. Tsukamoto, S. Tanaka et I. Hirao, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 5661.
11. T. Hudlicky, L. Radesca, H. Luca et F. E. Anderson, *J. Org. Chem.*, **51**, 4746 (1986).
12. D. A. Oare et C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, **55**, 157 (1990).
13. G. Kraus et B. Roth, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3129.
14. R. Sauvêtre, M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, **1978**, 2135.
15. R. L. Cargill, D. F. Bushey et J. J. Good, *J. Org. Chem.*, **55**, 300 (1979).
16. M. El Bouz, M. C. Roux-Schmitt et L. Wartski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 779.
17. A. Loupy, J. M. Lefour, B. Deschamps et J. Seyden-Penne, *Nouv. J. Chem.*, **2**, 4, 122 (1980).
18. M. C. Roux-Schmitt, L. Wartski et J. Seyden-Penne, *J. Chem. Research, (S)*, **1980**, 346 (M), 4141.
19. S. Hünig et G. Wehner, *Chem. Ber.*, **113**, 302 et 324 (1980).
20. N. Seuron, L. Wartski et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 2175.
21. C. Chardon, A. Petit, M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 1713.
22. L. Viteva et Y. Stefanovsky, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 4565.
23. M. C. Roux-Schmitt, A. Petit, A. Sevin, J. Seyden-Penne et N. Trong Anh, *Tetrahedron*, **1990**, 1263.
24. M. Mulzer, G. Hartz, U. Kühl and G. Brüntrup, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2949.
25. J. Mulzer, G. Brüntrup, G. Hartz, U. Kühl, U. Blaschek and G. Böhmer, *Chem. Ber.*, **114**, 3701 (1981).

26. J. Mulzer, P. De Lasalle, A. Chucholowski, U. Blaschek et G. Brüntrup, *Tetrahedron*, **1984**, 2211.
27. P. Ballester, A. Garcia-Raso, A. Gomez-Solivellas et R. Mestres, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 2485.
28. C. H. Heathcock, M. A. Henderson, D. A. Oare et M. A. Sanner, *J. Org. Chem.*, **50**, 3019 (1985).
29. M. Yamaguchi, K. Hasebe, S. Tanaka et T. Minami, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 959.
30. D. A. Oare et C. H. Heathcock, *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel, S. H. Wilen, Eds; Wiley, New-York, **1989**, pp 227-407.
31. D. Oare, M. Henderson, M. Sanner et C. Heathcock, *J. Org. Chem.*, **55**, 132 (1990).
32. Y. Stefanovsky, Tz. Gospodova et L. Viteva, *Tetrahedron*, **42**, 5355 (1986).
33. C. Heathcock, M. Henderson, D. Oare et M. Sanner, *J. Org. Chem.*, **50**, 3019 (1985).
34. C. Goasdoué, N. Goasdoué, M. Gaudemar et M. Mladenova, *J. Organometal. Chem.*, **226**, 209 (1982).
35. P. Metzner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 335.
36. K. Kpegba, P. Metzner et R. Rakotonirina, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1505 (1986).
37. K. Kpegba, P. Metzner et R. Rakotonirina, *Tetrahedron*, **45**, 2041 (1989).
38. K. Kpegba et P. Metzner, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1853 (1990).
39. S. Berrada, P. Metzner et R. Rakotonirina, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1985**, 881; A. Guigné et P. Metzner, *ibid.*, **1990**, 446.
40. K. Saigo, M. Osaki et T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1976**, 163.
41. Y. Kita, J. Segawa, J. Haruta, T. Fugii et Y. Tamura, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 3779.
42. R. A. Bunce, M. F. Schlecht, W. G. Dauben et C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 4983.
43. T. V. Rajan Babu, *J. Org. Chem.*, **49**, 2083 (1984).
44. C. H. Heathcock, M. H. Norman et D. E. Uehling, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2797 (1985).
45. T. Mukaiyama, S. Kobayashi, M. Tamura et Y. Sagawa, *Chem. Lett.*, **1987**, 491.
46. T. Mukaiyama et S. Kobayashi, *Heterocycles*, **25**, 205 (1985).
47. N. Minowa et T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1987**, 1719.
48. S. Kobayashi, M. Tamura et T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1988**, 91.
49. M. Kawai, M. Onaka et Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2157 (1988).
50. T. Mukaiyama et R. Hara, *Chem. Lett.*, **1989**, 1171.
51. A. Quendo et G. Rousseau, *Synthetic Commun.*, **1989**, 1551.
52. T. Mukaiyama et S. Kobayashi, *J. Organometal. Chem.*, **382**, 39 (1990).
53. M. Bellassoued, J. E. Dubois et E. Bertounesque, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 2623.
54. C. Ainsworth et Y. N. Kuo, *J. Organometal. Chem.*, **46**, 73 (1982).
55. M. Bellassoued et M. Gaudemar, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 209.
56. La formation des homologues d'aldéhydes et de cétones par addition de CH_2N_2 à la fonction carbonyle suivie d'un réarrangement est connue: C. D. Gubsche in *Organic Reactions*, vol. **8**, p. 364, **1954**.
57. J. Mulzer, M. Zippel, G. Brüntrup, J. Segner et J. Finne, *Lieb. Ann. Chem.*, **1980**, 1108.
58. Les configurations des diastéréoisomères de **4j** ont été déduites par comparaison avec les spectres de RMN de **4h'** et **4l** dont les configurations sont connues.
59. R. B. Meyer et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **27**, 1067 (1962).