

This article was downloaded by:
On: 28 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>

REACTIONS PARTICULIERES DE CYANO ALKYLE SULFURES APPLICATION A L'OBTENTION DE DERIVES ACRYLIQUES

Y. Jullien^a; J. Y. Melwig^a; J. C. Wilhelm^a; M. Curci^a; J. L. Mieloszynski^a; D. Paquer^a

^a Laboratoire de Chimie Organique, Université de Metz, Metz, Cedex, France

To cite this Article Jullien, Y. , Melwig, J. Y. , Wilhelm, J. C. , Curci, M. , Mieloszynski, J. L. and Paquer, D.(1996) 'REACTIONS PARTICULIERES DE CYANO ALKYLE SULFURES APPLICATION A L'OBTENTION DE DERIVES ACRYLIQUES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 118: 1, 95 — 104

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608038803

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608038803>

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.

REACTIONS PARTICULIERES DE CYANO ALKYLE SULFURES APPLICATION A L'OBTENTION DE DERIVES ACRYLIQUES

Y. JULLIEN, J. Y. MELWIG, J. C. WILHELM, M. CURCI,
J. L. MIELOSZYNSKI and D. PAQUER*

*Laboratoire de Chimie Organique, Université de Metz, Ile du Saulcy, F-57045 Metz,
Cedex, France*

(Received 9 July 1996)

The reactivity of Ph-SH with acrylic compounds permits a protection of the acrylic double bond and reaction on the protected product. In some cases (cyano alkyl acrylic compounds) a specific reaction can be observed. So action of KCN on $\text{PhS}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ [$n = 2,3$] gives $\text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n\text{SPh}$ [the expected compound $(\text{PhS}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n\text{CN})$ was not isolated]. We involve a sulfonium ion as intermediate for this "abnormal" reaction. When $n = 6$ the normal protection/deprotection reaction occurs.

Keywords: Acrylic compounds; sulfur; sulfoxide; sulfonium ion; ^{13}C NMR

INTRODUCTION

Dans une publication précédente, nous avions présenté une méthode simple permettant la protection d'une fonction acrylique par un thiol, puis diverses réactions sur le dérivé protégé, la transformation du sulfure protégé en sulfoxyde et enfin une déprotection qui permet la régénération de la fonction acrylique¹ à partir du sulfoxyde et l'obtention d'un nouveau dérivé acrylique. Le processus type de cette opération est proposé dans le schéma 1.

Au cours de ces travaux, nous avions souhaité appliquer cette réaction de protection/déprotection¹⁻⁴ pour d'obtenir des cyano-alkyles acrylates afin d'éviter les réactions de Michael de l'ion cyanure sur la double liaison acrylique (voir obtentions théoriquement possibles de divers composés).

*Corresponding author.

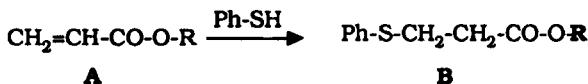
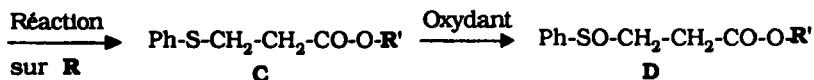
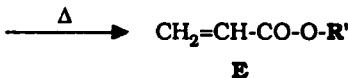
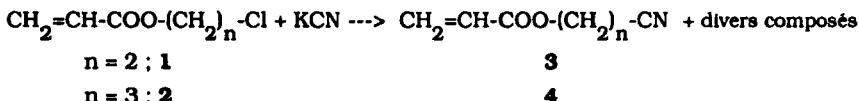
Etape 1 [Protection]***Etape 2 [Réaction]******Etape 4 [Déprotection]***

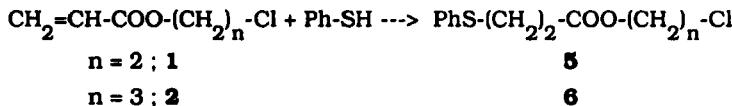
SCHÉMA I (transformation d'un composé acrylique simple: $\text{CH}_2=\text{CH-COO-R}$) ***Etape 1 [Protection]***



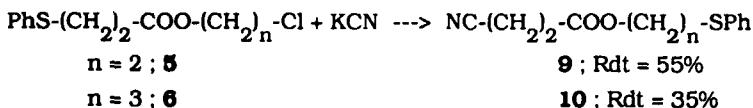
Lors de nos essais sur les composé **1** et **2**, nous avons été confronté à une réaction particulière, non observée lors de nos précédentes manipulations¹, qui fait l'objet du présent mémoire.

RESULTATS

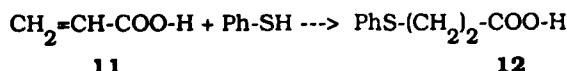
La réaction de protection, des composés acryliques **1** ou **2**, est réalisée selon le mode opératoire publié¹ et conduit (Rdt = 90%) aux sulfures **5** ou **6**:



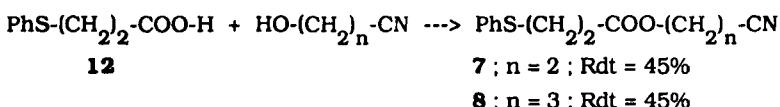
Lorsque nous avons tenté une substitution de l'atome de chlore par le nucléophile CN^- sur les composés **5** ou **6**, nous n'avons pas obtenu les composés souhaités **7** ou **8** [$\text{PhS-(CH}_2)_2\text{-COO-(CH}_2)_n\text{-CN}$], mais les dérivés **9** ou **10** caractérisés par leurs analyses spectroscopiques (voir tableaux).



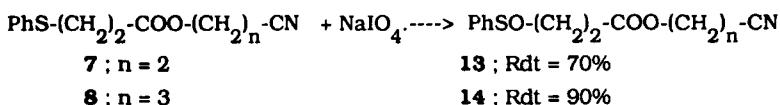
Afin de vérifier les structures des composés nouveaux **9** ou **10**, nous avons entrepris une synthèse, par une autre voie, des composés initialement souhaités **7** ou **8**. Pour d'atteindre cet objectif, nous avons utilisé notre méthode de protection d'une fonction acrylique¹. L'acide acrylique **11** est traitée par le thiol Ph-SH et conduit ainsi à l'acide sulfuré **12** (Rdt = 95%).



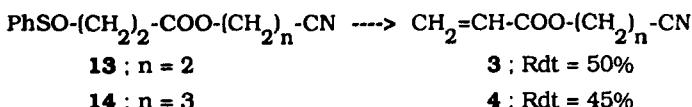
L'action sur cet acide **12** de cyano-alcools, permet d'isoler les composés initialement souhaités **7** ou **8**. La réaction d'estérification est réalisée soit par action directe de l'acide sur l'alcool avec élimination d'eau, soit par catalyse par transfert de phase⁵ lorsque n = 3



L'ensemble des réactions, protection/réaction/déprotection peut être réalisé normalement sur les composés **7** ou **8**. Dans un premier temps ces sulfures sont transformés en sulfoxyde **13** ou **14** par action de NaIO₄.



Les dérivés acryliques sont alors régénérés par traitement thermique (reflux dans le tétrachlorure de carbone) des sulfoxydes:



DISCUSSION

La réaction spécifique observée lors du passage **5 → 9**, (ou **6 → 10**) s'explique si l'on considère le passage par un intermédiaire ion sulfonium cyclique qui peut ensuite s'ouvrir, sous l'action du nucléophile CN^- pour donner le composé isolé (schéma 2).

L'ion cyanure peut attaquer l'intermédiaire sulfonium proposé sur les sites **a** ou **b**. Il est vraisemblable que la présence du carbonyle, favorise l'attaque sur la position **a** et de ce fait l'obtention du composé final. Les calculs, par le programme "Hyperchem"⁶, confirment que les charges partielles sur le site **a** sont légèrement plus positives que celles sur le site **b** ce qui conforte notre proposition. Afin de vérifier les structures proposées, nous avons réalisé la suite des réactions précédemment exposées sur le chlorure **16**. En effet ce composé, du fait de sa structure (voir taille du cycle "sulfonium potentiel"), devait normalement défavoriser l'obtention d'un produit "réarrangé" [17]: $\text{NC-(CH}_2\text{)}_2\text{-COO-(CH}_2\text{)}_6\text{-SPh}$ et conduire à une réaction normale de protection/déprotection (obtention du produit **18**).

C'est bien ce que nous observons avec globalement un passage du dérivé acrylique **15** à son homologue **20**.

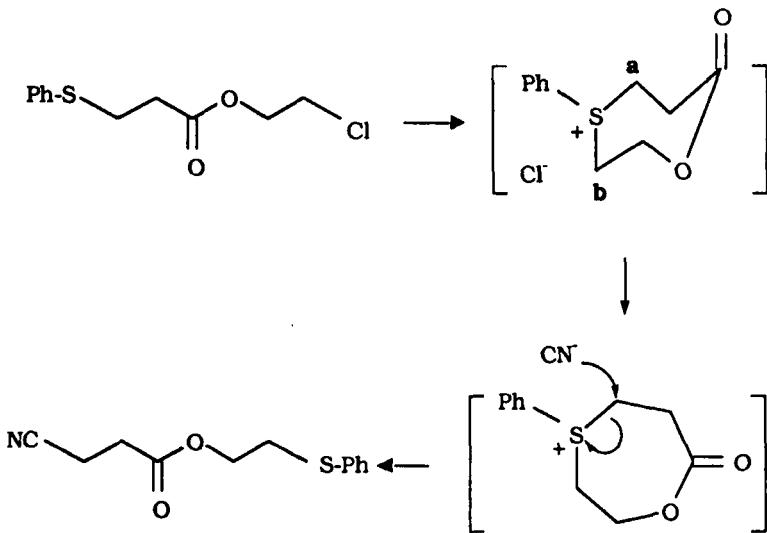
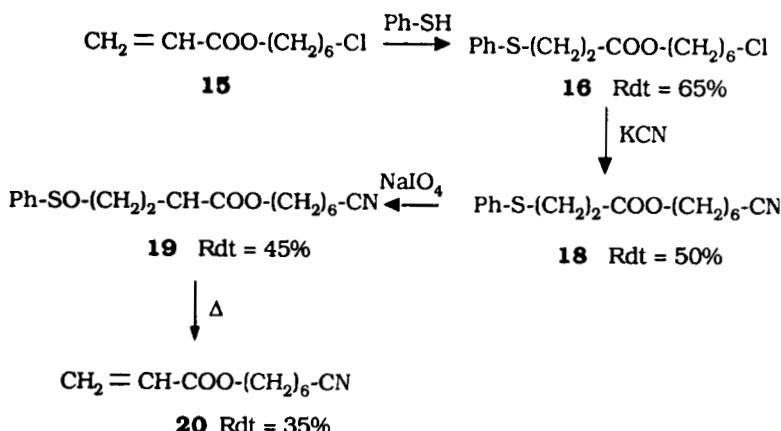


SCHÉMA II



CONCLUSION

Les réactions de protection/réaction/déprotection d'une fonction acrylique, sont des systèmes faciles à mettre en oeuvre¹. Il peut cependant arriver que cette réaction échoue lorsque la substitution (en fait une addition/élimination) d'un nucléophile par un autre passe par un intermédiaire qui peut se "réarranger". C'est en particulier le cas lorsque un ion sulfonium cyclique à 7 (ou 8) chaînons ($n = 2$ ou 3 dans notre cas) favorise ce réarrangement du fait de sa structure spatiale. Lorsque le composé intermédiaire potentiel cyclique possède un enchaînement plus important ($n = 6$ dans notre cas), cette réaction parasite n'est plus observée et la réaction "normale" protection/réaction/déprotection peut de nouveau être utilisée.

Les cas limites qui correspondent à des systèmes avec $n = 1$ (réaction "anormale" probable) et $n = 5$, qui impliquent un travail de synthèse très important, sont actuellement à l'étude au laboratoire.

PARTIE EXPERIMENTALE

¥ Tous les composé acryliques "protégés" (**5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **12**, **13**, **14**, **16**, **18**, **19**) ont une analyse élémentaire (C, H, S dosés) qui correspond à la théorie ($\pm 0,3\%$).

¥ Les spectres de RMN ^{13}C et ^1H des composés cités sont regroupés dans les tableaux 1 à 4. Dans les deux cas le solvant est CDCl_3 et l'étoïal interne le TMS. L'attribution des carbones, en RMN ^{13}C , a été réalisé suite à des séquences d'écho de spin et de transfert de polarisation⁷.

TABLEAU I RMN ^{13}C des composés acryliques étudiés

| | CO | $CH_2=$ | $C(Z)=$ | CN | CH_2O | CH_2 C5 | CH_2 C6 | CH_2 C7/8 | CH_2Cl CH_2CN |
|-----------|------|--|---------|-------|---------|--------------|--------------|----------------|----------------------|
| 11 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ | | | | | | | |
| | | 168,9 | 130,8 | 129,2 | | | | | |
| 1 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_2\text{-Cl}$ | | | | | | | 41,6 |
| | | 165,7 | 131,7 | 127,9 | 64,1 | | | | |
| 2 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_3\text{-Cl}$ | | | | | | | 41,2 |
| | | 166,0 | 131,1 | 128,2 | 61,2 | 31,6 | | | |
| 3 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_2\text{-CN}$ | | | | | | | 17,9 |
| | | 165,3 | 132,1 | 127,2 | 116,7 | 58,6 | | | |
| 4 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_3\text{-CN}$ | | | | | | | 14,1 |
| | | 165,7 | 131,4 | 127,7 | 118,8 | 62,1 | 24,6 | | |
| 15 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_6\text{-Cl}$ | | | | | | | |
| | | 166,1 | 130,4 | 128,4 | 64,2 | 28,3 | 25,1 | 26,3 | 44,7 |
| | | | | | | | | 32,3 | |
| 20 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_6\text{-CN}$ | | | | | | | 16,9 |
| | | 166,2 | 130,6 | 128,3 | 119,5 | 64,2 | 28,2 | 25,1 | 28,2 |
| | | | | | | | | 25,0 | |

¥ Réactions “normale” de Protection/Déprotection

Nous avons précédemment indiqué les modes opératoires généraux pour ces réactions¹. Nous proposons, ci-dessous, nos modes opératoires pour les dérivés décrits dans ce mémoire.

TABLEAU II RMN ^1H des composés acryliques étudiés

| | $CH_2=$ | $CH_2=$ | $C(Z)=$ | CH_2-O | CH_2 | CH_2-Cl | Divers |
|-----------|---------|--|---------|----------|-----------|-----------|---------|
| 11 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ | | | | | |
| | 6,4 m | 5,8 m | 6,1 m | | | | 11,4 ps |
| 1 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_2\text{-Cl}$ | | | | | |
| | 6,45 m | 5,90 m | 6,15 m | 4,4 t | | 3,7 t | |
| 2 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_3\text{-Cl}$ | | | | | |
| | 6,4 m | 5,8 m | 6,1 m | 4,25 t | 2,05 m | 3,6 t | |
| 3 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_2\text{-CN}$ | | | | | |
| | 6,5 m | 5,9 m | 6,15 m | 4,4 t | | | 2,75 t |
| 4 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_3\text{-CN}$ | | | | | |
| | 6,45 m | 5,8 m | 6,1 m | 4,25 t | 2,05 m | | 2,5 t |
| 15 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_6\text{-Cl}$ | | | | | |
| | 6,4 m | 5,8 m | 6,1 m | 4,1 t | 1,4/1,7 m | 3,5 t | |
| 20 | | $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(CH}_2)_6\text{-CN}$ | | | | | |
| | 6,4 m | 5,8 m | 6,1 m | 4,15 t | 1,4/1,7 m | | 2,35 t |

TABLEAU III RMN ^{13}C des composés "protégés" étudiés

| | CO CN | Ar/Cl Ar/C2 | Ar/C3 Ar/C4 | CH_2O | CH_2S | CH_2CO | CH_2 | CH_2 | CH_2Cl CH_2CN |
|-----------|----------------------------|--|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------|---------------|--|
| 12 | | Ph-S-(CH_2) ₂ -COOH | | | | | | | |
| | 178,2 | 134,8 | 129,0 | | | | | | |
| | | 130,2 | 126,7 | | 28,6 | 34,1 | | | |
| 5 | | Ph-S-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₂ -Cl | | | | | | | 41,3 |
| | 171,2 | 135,0 | 129,0 | 64,1 | 29,0 | 34,2 | | | |
| | | 130,2 | 126,6 | | | | | | |
| 6 | | Ph-S-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₃ -Cl | | | | | | | |
| | 171,3 | 134,9 | 128,8 | 61,2 | 28,7 | 34,0 | 31,3 | | 41,0 |
| | | 129,8 | 126,4 | | | | | | |
| 7 | | Ph-S-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₂ -CN | | | | | | | |
| | 171,0 | 134,6 | 128,9 | 58,7 | 28,8 | 33,9 | | | 17,8 |
| | 116,7 | 130,2 | 126,6 | | | | | | |
| 8 | | Ph-S-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₃ -CN | | | | | | | |
| | 171,0 | 134,7 | 128,8 | 62,1 | 28,5 | 32,8 | 24,3 | | 13,8 |
| | 118,7 | 129,6 | 126,2 | | | | | | |
| 9 | | Ph-S-(CH_2) ₂ -OCO-(CH_2) ₂ -CN | | | | | | | |
| | 169,7 | 134,6 | 128,9 | 63,7 | 32,2 | 29,5 | | | 12,7 |
| | 118,2 | 130,1 | 126,6 | | | | | | |
| 10 | | Ph-S-(CH_2) ₃ -OCO-(CH_2) ₂ -CN | | | | | | | |
| | 169,7 | 135,4 | 128,6 | 63,3 | 27,6 | 29,7 | 29,4 | | 12,5 |
| | 118,3 | 129,0 | 125,8 | | | | | | |
| 13 | | Ph-SO-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₂ -CN | | | | | | | |
| | 170,4 | 142,2 | 129,1 | 59,0 | 50,2 | 25,5 | | | 17,6 |
| | 116,6 | 123,7 | 131,0 | | | | | | |
| 14 | | Ph-SO-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₃ -CN | | | | | | | |
| | 170,8 | 142,5 | 129,2 | 62,6 | 50,5 | 27,5 | 25,7 | | 14,1 |
| | 118,7 | 123,8 | 131,1 | | | | | | |
| 16 | | Ph-S-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₆ -Cl | | | | | | | |
| | 171,7 | 135,1 | 128,9 | 64,5 | 28,3 | 34,3 | 32,3 | 25,1 | 44,8 |
| | | 129,9 | 126,4 | | | | 26,4 | 28,9 | |
| 18 | | Ph-S-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₆ -CN | | | | | | | |
| | 171,6 | 135,1 | 128,9 | 64,3 | 28,8 | 34,2 | 25,1 | 25,1 | 16,9 |
| | 119,6 | 129,9 | 126,4 | | | | 28,2 | 28,2 | |
| 19 | | Ph-SO-(CH_2) ₂ -COO-(CH_2) ₆ -CN | | | | | | | |
| | 171,2 | 142,8 | 129,3 | 64,8 | 51,0 | 26,0 | 25,1 | 25,1 | 17,0 |
| | 119,6 | 123,9 | 131,1 | | | | 28,2 | 28,2 | |

Protection

Dans un réacteur nous introduisons, sous atmosphère d'azote, 50 mmol de thiol et 2,5 mmol de triton B. Nous additionnons, à 0°C, 50 mmol de composé acrylique. A la fin de l'addition le mélange est agité durant 3h à 20°C. Le composé brut est purifié par distillation ou par chromatographie sur gel de silice [éluant: hexane/éther (80/20)].

TABLEAU IV RMN ^1H des composés "protégés" étudiés

| | <i>Ph</i> | <i>CH₂-O</i> | <i>CH₂-Cl</i> | <i>CH₂-S</i> | <i>CH₂-CO</i> | <i>CH₂-CN</i> | <i>CH₂</i> | <i>Divers</i> |
|-----------|-----------|--|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|
| 12 | | Ph-S-(CH ₂) ₂ -COOH | | | | | | |
| | | 7,4 m | | | 3,2 t | 2,7 t | | 11,5 ps |
| 5 | | Ph-S-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -Cl | | | | | | |
| | | 7,3 m | 4,3 t | 3,7 t | 3,2 t | 2,7 t | | |
| 6 | | Ph-S-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -Cl | | | | | | |
| | | 7,3 m | 4,2 t | 3,6 t | 3,2 t | 2,6 t | | 2,1 m |
| 7 | | Ph-S-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -CN | | | | | | |
| | | 7,3 m | 4,25 t | | 3,15 t | 2,6 t | 2,55 t | |
| 8 | | Ph-S-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -CN | | | | | | |
| | | 7,25 m | 4,2 t | | 3,15 t | 2,6 t | 2,4 t | 1,9 m |
| 9 | | Ph-S-(CH ₂) ₂ -OCO-(CH ₂) ₂ -CN | | | | | | |
| | | 7,3 m | 4,25 t | | 3,1 t | 2,7 m | 2,7 m | |
| 10 | | Ph-S-(CH ₂) ₃ -OCO-(CH ₂) ₂ -CN | | | | | | |
| | | 7,25 m | 4,2 t | | 3,0 t | 2,6 t | 2,55 t | 1,9 m |
| 13 | | Ph-SO-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -CN | | | | | | |
| | | 7,5 m | 4,25 t | | 3,4 m | 2,7 m | 2,55 t | |
| 14 | | Ph-SO-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -CN | | | | | | |
| | | 7,45 m | 4,2 t | | 3,3 m | 2,7 m | 2,4 t | 1,9 m |
| 16 | | Ph-S-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₆ -Cl | | | | | | |
| | | 7,25 m | 4,1 t | 3,5 t | 3,2 t | 2,6 t | | 1,4/1,8 m |
| 18 | | Ph-S-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₆ -CN | | | | | | |
| | | 7,3 m | 4,1 m | | 3,2 m | 2,65 m | 2,35 m | 1,6 m |
| | | | | | | | | 1,45 m 1,35 m |
| 19 | | Ph-SO-(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₆ -CN | | | | | | |
| | | 7,5 m | 4,15 t | | 3,2 m | 2,6 m | 2,35 m | 1,6 m |
| | | | | | | | | 1,45 m 1,35 m |

12: solide, F = 40°C, Rdt = 95%; **5:** Liquide, Eb(mm Hg) = 160°C (1); Rdt = 86%; **6:** Liquide, Eb(mm Hg) = 180°C (1); Rdt = 95%; **16:** Liquide, Eb(mm Hg) = 190°C (1); Rdt = 65%.

Réactions Sur le Composé Protégé

*Dans un réacteur équipé d'une élimination d'eau, nous plaçons 70 mmol d'acide soufré, 60 mmol d'alcool dans 60 ml de cyclohexane. Le mélange est porté à reflux jusqu'à l'élimination totale de la quantité d'eau théorique. Après lavage et extraction le composé est purifié par distillation ou par chromatographie sur gel de silice [éluant: hexane/éther (80/20)].

7: Liquide, Eb(mm Hg) = 190°C (1); Rdt = 45%; **18:** Liquide non distillable; Rdt = 45%.

*Dans un réacteur, nous plaçons 0,4 mole d'acide soufré et 0,4 mole de KOH dans le minimum d'eau. Le mélange est porté à 50°C puis nous additionnons 0,08 mole d'agent de transfert (tétrabutyl ammonium hydrogénosulfonate), 17 ml de chloroforme et 0,5 mole de 4-chloro butyronitrile. Le mélange est porté à reflux durant 4 jours. Après lavage et extraction le composé est purifié par distillation.

8: Liquide, Eb(mm Hg) = 210°C (1); Rdt = 45%.

Oxydation

Dans un réacteur nous introduisons 55 mmol de NaIO₄ dans le minimum d'eau. Nous additionnons, à 0°C, 50 mmol de composé acrylique protégé. A la fin de l'addition le mélange est agité durant 24h à 20°C (dans le cas du composé **19**, l'agitation est portée à 96h). Le composé brut est purifié par chromatographie [éluant: éther de pétrole/acétate d'éthyle (80/20)]. Ces sulfoxydes (liquides pa-teux) ne sont pas distillables.

13: Rdt = 70%; **14:** Rdt = 90%; **19:** Rdt = 45%.

Déprotection

Dans un réacteur nous introduisons 50 mmol de sulfoxyde et 50 ppm de PTZ (phénothiazine; stabilisant) dans 150 ml de CCl₄. Le mélange est porté à reflux durant environ 24h. L'évolution de la phase de déprotection est suivie par RMN ¹H (apparition des signaux du système CH₂=CH-). Le composé brut est purifié par chromatographie [éluant: éther de pétrole/acétate d'éthyle (90/10)]. Compte tenu des problèmes posés par des réactions de polymérisation, ces composés ne sont jamais distillés.

3: Rdt = 50%; **4:** Rdt = 45%; **20:** Rdt = 35%.

¥ Réactions “Anormales”

Obtention de NC-(CH₂)₂-COO-(CH₂)_nSPh. Dans un réacteur nous introduisons, 17 mmol de cyanure de potassium dans 10 ml de DMSO. Ce mélange est porté à 90°C. Nous additionnons, lentement (la température doit rester inférieure à 150°C), 14 mmol du dérivé chloré protégé. Nous laissons le mélange revenir à 50°C sous agitation puis nous réalisons l'extraction du composé organique. Le composé final est purifié par distillation ou chromatographie sur gel de silice (solvant: chloroforme).

9: Liquide, Eb(mm Hg) = 190°C (1); Rdt = 55%; **10:** Liquide, Eb(mm Hg) = 210°C (1); Rdt = 35%.

Remerciements

les auteurs tiennent à remercier Y. FORT⁸ qui a su leur faire profiter de son expérience, concernant les réactions de KSCN sur les dérivés acryliques.

References

- [1] J.Y. Melwig, Y. Jullien, M. Curci, J.L. Mieloszynski and D. Paquer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (1996) in press.
- [2] T.W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, J. Wiley & sons Ed. (1980)
- [3] K.B. Sharpless, M.A. Umbreit, M.T. Nieh and T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6538 (1972).
- [4] W.H. Saunders, S.D. Bonadies, M. Braunstein, J.K. Borchardt and R.T. Hargreaves, *Tetrahedron*, **33**, 1577 (1977).
- [5] E.V. Dehmlow and S.S. Dehmlow, *Phase Transfert Catalysis*, Monograph in Modern Chemistry, Verlag Ed., vol **11** (1980).
- [6] Logiciels "Hyperchem", version 4.0 (1994) et "Chemplus", version 1.0 A (1994) de la Société Hypercube (Waterloo—Canada).
- [7] E. Breitmaier and W. Voelter, Carbon-13 NMR Spectroscopy, VCH éditeur (third edition) (1989).
- [8] Y. Fort, (CNRS, Nancy 1); voir M.C. Berthe, Y. Fort, P. Caubere, *Synthetic Communications*, **22**, 617 (1992).