

# EFFET DE STRUCTURE SUR LA REVERSIBILITE DE LA CONDENSATION ALDOLIQUE

## REACTION DES PHOSPHONOESTERS ET DU BENZALDEHYDE\*

T. BOTTIN-STRZALKO

Groupe de Recherches No. 12, CNRS, 2 à 8, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais, France

(Received in France 23 February 1973; Received in the UK for publication 29 June 1973)

**Résumé**—Lors de la réaction entre benzaldehyde et phosphonoesters ou nitriles, la formation d'oxy-anions  $RS, RS\ddagger$ , précurseurs d'oléfines  $Z$  est beaucoup plus réversible à partir de phosphonoesters que de phosphononitriles. La stéréosélectivité de la réaction des phosphonoesters et des aldéhydes est interprétée.

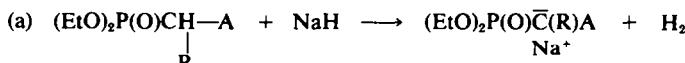
**Abstract**—For the reaction between benzaldehyde and phosphonoesters or nitriles, the formation of oxy-anions  $RS, RS\ddagger$  is much more reversible starting from phosphonoesters than from nitriles. These anions are precursors of  $Z$  olefins. The stereoselectivity of the reaction is interpreted.

Le mécanisme de la réaction des phosphononitriles 1 avec le benzaldéhyde a été récemment précisé au laboratoire:<sup>1,2</sup> il est résumé dans le Schéma A.

Le rapport des oléfines formées 5/6, quand  $R = CH_3$ , est donné<sup>1,2</sup> par:

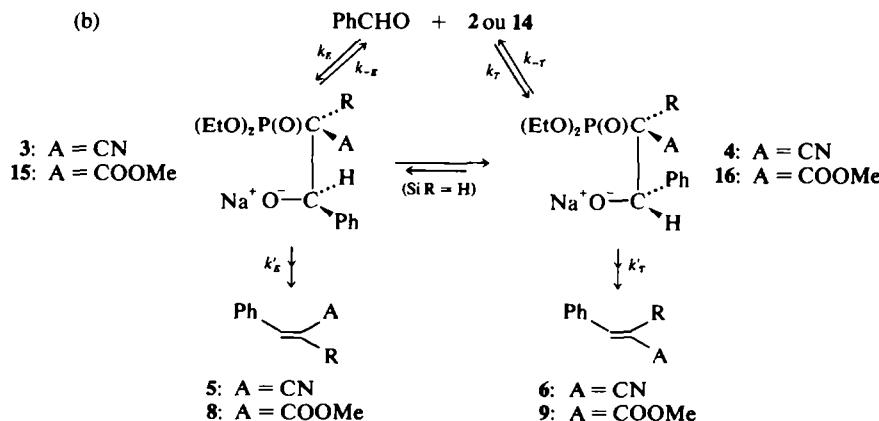
$$\frac{5}{6} = \frac{k_E}{k_T} \left( \frac{1 + k_{-T}/k'_T}{1 + k_{-E}/k'_E} \right).$$

Il dépend par conséquent du degré de réversibilité<sup>3</sup> de formation des oxy-anions  $k_{-T}/k'_T$  et



\*Mécanisme de la réaction de Horner-Emmons III.

<sup>t</sup>Cette nomenclature est celle qui est recommandée par l'Iupac (Bull. Soc. Chim. France, fasc. spécial 15b, octobre 1970).

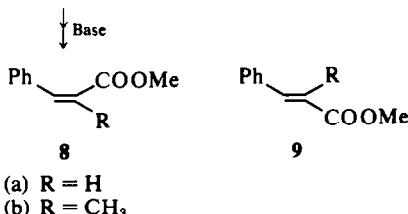
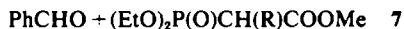


SCHEMA A

$k_{-E}/k'_E$  et de la stéréosélectivité cinétique de la condensation aldolique ( $k_E/k_T$ ). Si  $R = H$ , cette équation ne s'applique plus, car on observe alors une équilibration rapide des oxyanions 3 et 4 par interconversion directe, dûe à la mobilité du proton en  $\alpha$  du CN.

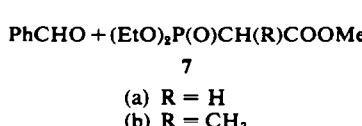
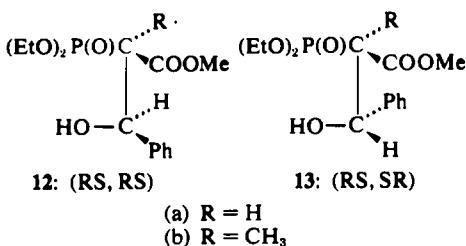
D'autre part, lors d'une étude de la réaction d'aldéhydes aromatiques avec  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$ , 10, et  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CN}$ , 11, en présence de base,<sup>4</sup> il a été constaté que la condensation aldolique est partiellement réversible dans le premier cas et irréversible dans le second.

Le passage d'un phosphononitrile 1 à un phosphonoester 7 pourrait aussi provoquer une augmentation de réversibilité de la condensation aldolique et influencerait donc le cours stérique de la réaction des esters 7 avec les aldéhydes.



Nous avons donc entrepris avec les esters une étude analogue à celle qui a été effectuée avec les nitriles:<sup>1</sup> nous examinons ici la réaction du benzaldéhyde et des phosphonoesters 7a et 7b en présence d'hydrure de sodium dans le THF; son mécanisme vraisemblable doit être celui du Schéma A.

Nous comparerons notamment le degré de réversibilité de formation des oxyanions  $k_{-E}/k'_E$  et  $k_{-T}/k'_T$  pour 3 et 4 d'une part et 15 et 16 d'autre part. Nous examinerons donc l'évolution des  $\beta$ -hydroxyphosphonates correspondant à 15 et 16 (12 et 13) en milieu basique. Nous tenterons d'interpréter la stéréochimie de la réaction.<sup>5-8</sup>



## RÉSULTATS

**Réaction du benzaldéhyde et des esters 7a et 7b.** Seule la réaction de PhCHO et de  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{R})\text{COOMe}$  est décrite:<sup>5</sup> elle conduit au cinnamate d'éthyle E.

La réaction du benzaldéhyde et de 7a ou 7b dans le THF à température ambiante en présence de NaH conduit aux cinnamates Z (8a et 8b) et E (9a et 9b) dans le rapport 3/97, quel que soit l'ester de départ (dosages par CPG).

Ces premiers résultats sont donc différents de ceux qui ont été obtenus avec les nitriles. Dans le THF, 5a/6a = 15/85 et 5b/6b = 40/60.

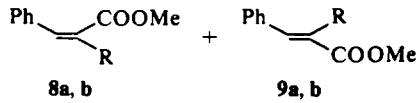
**Décomposition des  $\beta$ -hydroxyphosphonates 12 et 13 en milieu basique.** Les phosphonates 12 et 13 ont été synthétisés comme les nitriles correspondants. Nous avons opéré comme précédemment en présence d'un aldéhyde compétitif destiné à capter tout ou partie de l'anion mésomère 14 éventuellement formé par rétroaldolisation. Le détail de la méthode est exposé dans.<sup>1</sup>

**Décomposition en l'absence de p-chlorobenzaldéhyde.** Par action de NaH (destiné à former un alcoolate) dans le THF à température ambiante sur 12 (a ou b) ou 13 (a ou b), puis hydrolyse, on obtient du benzaldéhyde, le cinnamate E 9a ou b et du phosphonate 7a ou b.

**Décomposition en présence de p-chlorobenzaldéhyde.** La même réaction est effectuée en présence de 3 mole de p-chlorobenzaldéhyde. Les résultats sont portés dans le Tableau 1.

En comparant le résultat des expériences 2 et 3 et de l'expérience 1 ou 5 et 6 et de l'expérience 4, on peut estimer raisonnablement les rapports  $k_{-E}/k'_E$  et  $k_{-T}/k'_T$  dans chacun des cas (voir référence 1 pour un exposé détaillé de la méthode). Nous obtenons toujours des esters p-chlorocinnamiques, quel que soit le  $\beta$ -hydroxyphosphonate de départ (12 ou 13). La formation de p-chlorocinnamates est plus importante quand on part de 12 que quand on part de 13 (exp 2 et 3, 5 et 6), résultat analogue à ce qui a été observé avec les nitriles.<sup>1</sup> La formation de p-chlorocinnamates est plus importante lors de la décomposition de 12a et 12b que lors de la réaction directe ( $Y_2 < Y_1$  et  $Y_3 < Y_4$ ); c'est l'inverse pour la décomposition de 13a et 13b ( $Y_3 > Y_1$  et  $Y_6 > Y_4$ ). Dans le cas des nitriles, nous obtenons ce dernier résultat quelle que soit la stéréochimie du  $\beta$ -hydroxyphosphonate de départ.<sup>1</sup>

Le rapport des cinnamates stéréoisomères 8b/8a + 9b formés à partir de 12b (exp 5) est sensiblement le même que pour la réaction du benzaldéhyde et du phosphonate 7b (exp 4). Ce



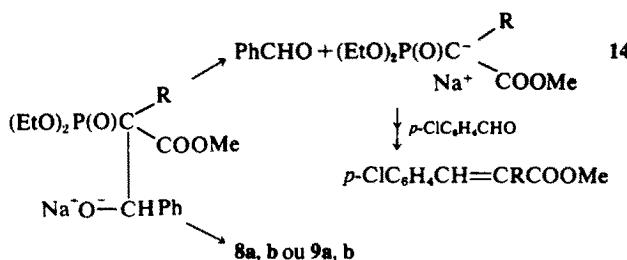


Tableau 1. Rapport  $Y = \text{PhCH} = \text{C}(\text{R})\text{COOMe}/p\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{C}(\text{R})\text{COOMe}$  obtenu dans le THF à 25° (dosage par CPG)

Expérience	Produits de départ	Y	8/8 + 9
1	$\text{PhCHO} + 3p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO} + 7\text{a} + \text{NaH}$	15/85	< 3%
2	$12\text{a} + 3p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{NaH}$	9.5/90.5	< 3%
3	$13\text{a} + 3p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{NaH}$	21.5/78.5	< 1%
4	$\text{PhCHO} + 3p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO} + 7\text{b} + \text{NaH}$	9.5/90.5	< 3%
5	$12\text{b} + 3p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{NaH}$	5.5/95.5	< 3%
6	$13\text{b}^* + 3p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{NaH}$	32/68	< 1%

\*La réaction est effectuée sur un mélange  $12\text{b} + 13\text{b}$  (20/80); le rapport Y est corrigé des produits formés à partir de  $12\text{b}$ .

résultat est différent du cas des nitriles. La décomposition du  $\beta$ -hydroxyphosphonate correspondant à  $3\text{b}$  (précurseur de  $5\text{b}$ ) conduit à un rapport  $5\text{b}/5\text{b} + 6\text{b}$  supérieur à ce qu'on obtient par réaction de  $\text{PhCHO}$  et de  $1\text{b}$ .

#### DISCUSSION DES RÉSULTATS

*Degré de réversibilité de la condensation aldolique.* La condensation aldolique du benzaldéhyde et de l'anion **14** est réversible; le degré de réversibilité dépend de la stéréochimie de l'oxyanion intermédiaire. Comme dans le cas des nitriles,  $k_{-E}/k_E' > k_{-T}/k_T'$  puisque la formation de  $p$ -chlorocinnamates est plus importante quand on part de **12** que lorsqu'on part de **13**.

Cependant, l'absence de quantités notables d'ester **8b** après décomposition de **12b** et le fait que  $Y_2 < Y_1$  et  $Y_5 < Y_4$  indiquent que le degré de réversibilité de la formation des intermédiaires **15a** et **15b**  $k_{-E}/k_E'$  est plus élevé dans le cas des esters que dans le cas des nitriles.

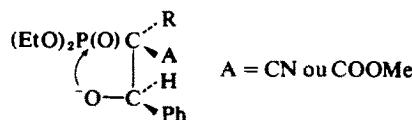
Pour ce qui est du degré de réversibilité de formation des oxyanions **16b** ( $k_{-T}/k_T'$ ) il est du même ordre de grandeur que ce qui est observé pour les nitriles dans le même solvant.<sup>1</sup>

Deux interprétations de l'augmentation de  $k_{-E}/k_E'$  peuvent être proposées selon qu'on considère une accélération de la rétroaldolisation: ( $k_{-E}$ )<sub>ester</sub>  $>$  ( $k_{-E}$ )<sub>nitrile</sub> ou un ralentissement de la deuxième étape, ( $k_E'$ )<sub>ester</sub>  $<$  ( $k_E'$ )<sub>nitrile</sub>.

Il a été montré que l'état de transition de la rétroaldolisation est proche de l'aldéhyde et de l'anion mésomère.<sup>9</sup> Donc ( $k_E'$ )<sub>ester</sub>  $>$  ( $k_E'$ )<sub>nitrile</sub> signifierait que l'anion mésomère **14** formé à partir de

l'ester serait plus stable que l'anion formé à partir du nitrile **2**. Or si cette augmentation du degré de réversibilité correspondait à la stabilisation de l'état initial, il serait logique que  $k_{-T}/k_T'$  augmente aussi, ce qui n'est pas observé.

La ralentissement de la deuxième étape lorsqu'on passe d'un nitrile à un ester permet de comprendre nos résultats: en effet, lors de l'attaque nucléophile de l'oxygène de l'oxyanion sur le phosphore, il se développe une interaction entre le phényle et le groupement nitrile ou le groupement ester: ce dernier étant plus encombrant, on peut concevoir un ralentissement de la réaction.



Cette même interprétation peut s'appliquer au cas du  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CN}$  **11** et du  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$  **10**. Le mécanisme de la réaction figure sur le Schéma B. Il a été montré que la condensation aldolique de  $\text{PhCHO}$  et de **17a** est irréversible et que seule la formation de l'oxyanion **18b** peut être réversible.<sup>4</sup>

Lors de la  $\text{S}_{\text{N}}2$  intramoléculaire de **18**, il est plausible que  $(k_T')_{\text{nitrile}}$  soit supérieur à  $(k_T')_{\text{ester}}$  étant donnée la gêne stérique plus grande lorsque le groupe phényle interagit avec un groupe ester plutôt qu'avec un groupement nitrile.

*Stéréosélectivité de la réaction de Horner-Emmons.* La formation de l'ester *E* **9** est très largement prépondérante, quel que soit R. Le rapport  $k_E/k_E'$  étant très élevé, **15** et **16** sont en équilibre ra-

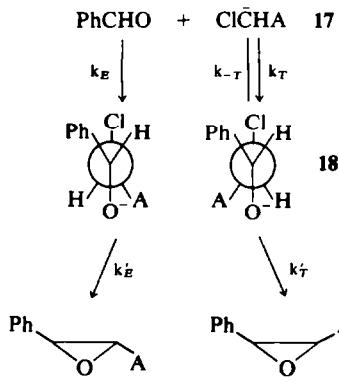
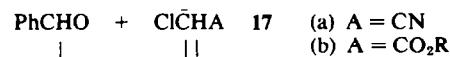
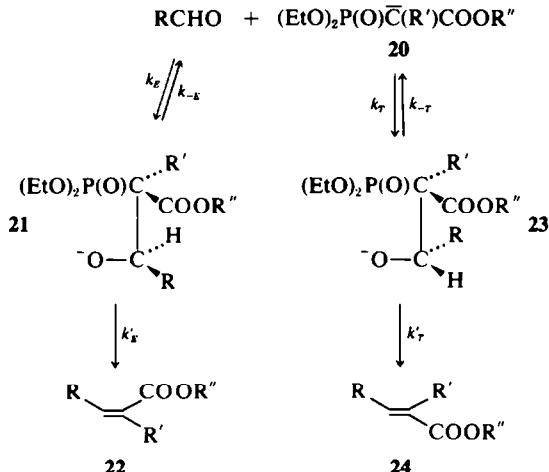


SCHÉMA B

pide par rétroaldolisation; la stéréosélectivité de la réaction globale dépend des vitesses relatives de formation des oléfines ( $k_E \gg k_E'$ ) comme pour la réaction de Wittig avec les ylures stables.<sup>3</sup>

*Interprétation des données de la littérature.* En conséquence, tous les facteurs susceptibles de diminuer le rapport  $k_E/k_E'$  devraient favoriser la formation d'isomères *Z* 8, à condition que la stéréosélectivité cinétique de la condensation aldolique le permette ( $k_E/k_E'$ ). Les études effectuées sur la réaction de Wittig<sup>3,5a</sup> ont montré que le degré de réversibilité de formation des betaïnes dépend de la nature de l'ylure 19 et de celle de l'aldéhyde.

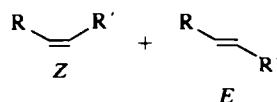


SCHEMA C

danans<sup>8</sup> isolent à partir du même phosphonate et d'isobutyraldéhyde 65% d'ester *Z* 22 ( $\text{R} = \text{iPr}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{R}'' = \text{Et}$ ) alors qu'avec le benzaldéhyde et 7b il ne se forme pratiquement que de l'ester *E*.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont effectués sur un appareil Varian A 60D dans  $\text{CDCl}_3$ , sauf indication contraire et sont exprimés en  $\delta$  ppm (TMS référence interne). Les points



de fusion sont pris au banc chauffant de Kofler. Le THF est purifié par distillation sur potasse puis sur  $\text{LiAlH}_4$ .

Les cinnamates de méthyle obtenus sont dosés par chromatographie en phase gazeuse (appareil Girdel 75, colonne EGSSX à 15% de Chromosorb W.AW, longueur 2 m, température de l'injecteur 180°, température de la colonne 160°, gaz vecteur: azote). L'ester *Z* est élue avant l'ester *E*.

Les microanalyses C, H, P des composés nouveaux effectuées au Service de Microanalyse du CNRS à Thiais sont satisfaisantes (0-2% près).

*Méthoxycarbonyl méthyl phosphonate de diéthyle*, (7a),<sup>†</sup> préparé selon,<sup>12</sup> et *méthoxycarbonyl-1 éthyl phosphonate de diéthyle*, (7b).<sup>†</sup> 7b est préparé par chauffage à reflux pendant 20 h d'un mélange de triéthyl-phosphite (2 mole) et bromo-2 propionate de méthyle (1 mole) selon Arbuzov et Vinogradova<sup>13</sup> pour l'éthoxy-carbonyl méthyl phosphonate de diéthyle.  $\text{E}_{\text{b},1} = 140^\circ$ ,  $\text{Rdt} = 68\%$ . RMN:  $(\text{CH}_2\text{---CH}_2)$  dd 1-46,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 16$  Hz;  $(\text{CH}_2\text{---CH}_2)$  dq 3-04,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 23.5$  Hz;  $(\text{COOCH}_2)$  s 3-77;  $(\text{CH}_2\text{---O})$  m 4-16;  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)$  t 1-34,  $^1\text{J}_{\text{HH}} = 7$  Hz.

*Réaction du benzaldéhyde et des phosphonoesters 7a ou 7b*

A 0.67 g de  $\text{NaH}$  à 55-60% préalablement lavé deux fois à l'hexane et deux fois au THF, mis en suspension dans

\*Il a été montré récemment qu'avec l'isobutyraldéhyde et le phosphononitrile 2a, la réversibilité est moins importante qu'avec le benzaldéhyde.<sup>10</sup>

†La numérotation de la chaîne carbonée part de l'atome qui porte le phosphore.

30 cm<sup>3</sup> de THF, on ajoute 0.02 mole de **7a** (ou **7b**). On laisse 1 h sous agitation magnétique et sous courant d'azote pour **7a** (2 h pour **7b**), puis on ajoute lentement 0.02 mole de benzaldéhyde dans 20 cm<sup>3</sup> de THF. Après 1 h d'agitation à température ambiante, le mélange est traité par l'eau et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et analysée par CPG.

La même réaction est effectuée avec le p-chlorobenzaldéhyde. RMN de **9a** et **9b**.<sup>14</sup> RMN p-chlorocinnamates de méthyle *E* (*H* en  $\alpha$  de COOCH<sub>3</sub>) d 6.31, <sup>3</sup>J = 16 Hz; (COOCH<sub>3</sub>) s 3.71, p-chloro  $\alpha$ -méthyl cinnamate de méthyle *E*: (*CH*<sub>3</sub>) d 2.09, <sup>3</sup>J = 1.5 Hz; (COOCH<sub>3</sub>) s 3.82.

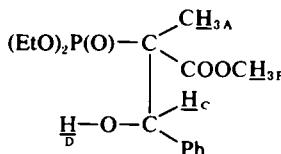
### Synthèse des intermédiaires 12 et 13

A une solution de 0.05 mole de chlorure d'isopropylmagnésium dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther éthylique sec (ou THF sec) refroidie à -70°C, on ajoute 0.05 mole de phosphonate **7a** (ou **7b**). Après 5 h d'agitation sous courant d'azote, on ajoute lentement à la même température 0.05 mole de benzaldéhyde et on agite encore 5 h. On traite le mélange réactionnel par 40 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide acétique 2N et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on obtient une huile.

A partir de **7a** on obtient un mélange de diéthylphosphonates de carbométhoxy-1 hydroxy-2 phényl-2 éthyle-1 1RS,2RS (**12a**) et 1RS,2SR (**13a**) avec un rendement de 14%. Le pourcentage des deux diastéréoisomères est déterminé par RMN du produit brut de la réaction, en considérant l'intensité des pics COOCH<sub>3</sub> (75% de **12a** et 25% de **13a**). Lorsque la réaction est effectuée dans le THF on obtient 27% de **12a** et 73% de **13a**. Rdt = 24%.

A partir de **7b**, on obtient un mélange de diéthylphosphonates de hydroxy-1 phényl-1 carbométhoxy-2 propyle-2 1RS,2RS (**12b**) et 1RS,2SR (**13b**) avec un rendement de 10%. Le pourcentage de **12b** est de 80%, celui de **13b**, 20%. Lorsque la réaction est effectuée dans le THF on obtient environ 60% de **12b** et 40% de **13b**. Rdt = 10%. **12a** est obtenu pur, F = 99%, après recristallisation dans l'éther du mélange réactionnel. Pour isoler **13a**, on reprend le mélange réactionnel par du pentane. Il précipite un solide blanc qui est constitué par un mélange de **13a** et **12a**. Après trois recristallisations successives dans un mélange pentane-éther, on obtient **13a** pur, F = 72%.

### RMN de **12b** et **13b**:



Iso-mère	Solvant	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P,H<sub>A</sub></sub>	<sup>3</sup> J <sub>P,H<sub>C</sub></sub>	<sup>3</sup> J <sub>H<sub>C</sub>,H<sub>D</sub></sub>	<sup>4</sup> J <sub>P,H<sub>D</sub></sub>
<b>12b</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.27d	3.77s	5.17d		15.5	8		
	DMSO	1.25d	3.72s	5.38t	5.72q	15.5	5	5	3
<b>13b</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.35d	3.69s	5.67d		15.5	9		
	DMSO	1.12d	3.60s	5.51q	5.96d	15.5	9	4.5	

Notons que **12a** et **12b** sont caractérisés par un couplage à longue distance <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> dans le DMSO, absent pour **13a** et **13b**.<sup>15</sup>

Les spectres de RMN de **12a** et **13a** dans CDCl<sub>3</sub> et DMSO sont décrits. **12a**: C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P (microanalyse); **13a**: C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P (microanalyse).

**12b** est obtenu pur, F = 141°, après recristallisation dans l'éther du mélange réactionnel. Nous n'avons pas réussi à isoler **13b** pur. Cependant après plusieurs recristallisations du mélange réactionnel dans un mélange pentane-éther, nous avons obtenu un solide blanc contenant 20% de **12b** et 80% de **13b**. Les spectres de RMN ont été effectués sur ce mélange. **12b**: C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P (microanalyse).

### Décomposition thermique de **12** et **13**

0.001 mole de **12** (a ou b) ou de **13a** est portée au reflux dans 10 cm<sup>3</sup> de toluène sec pendant 70 h pour **12a** ou **13a** (50 h pour **12b**). La chromatographie en phase gazeuse montre que la réaction est pratiquement terminée au bout des temps considérés (absence de phosphonate **7a** ou **7b**, après extraction à l'éther et lavage à l'eau, qui est dû à la décomposition de **12** et **13** dans les conditions de la chromatographie). Le rapport des pics correspondant à **8** et **9** est: **8a/9a** = 28/72 à partir de **12a**, **8b/9b** = 32/68 à partir de **12b**. **13a** donne le seul ester **9a**.

En présence de catalyseurs basiques tels CaCO<sub>3</sub> ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> préconisés par Corey dans des cas voisins,<sup>16</sup> on obtient encore moins d'isomère **Z 8**; en milieu acide (quelques gouttes de CF<sub>3</sub>COOH) la décomposition n'a pas lieu. RMN de **8a**: (*H* en  $\alpha$  de Ph) d 6.90; (*H* en  $\alpha$  de COOCH<sub>3</sub>) d 5.91, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz; (COOCH<sub>3</sub>) s 3.65.

**8b**: (*CH*<sub>3</sub>) d 2.12, <sup>3</sup>J = 1.5 Hz; (COOCH<sub>3</sub>) s 3.64. RMN des esters éthyliques correspondants sont décrits dans ref 17.

### Décomposition de **12** ou **13** en milieu basique

**Méthode A.** 0.001 mole de **12** (a ou b) ou de **13a** est dissoute dans 8 cm<sup>3</sup> de THF sec. On y ajoute 35 mg de suspension de NaH préalablement lavé. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure sous courant d'azote. On le traite alors par l'eau et extrait à l'éther. La phase éthérée, lavée et séchée, est analysée par CPG. Dans chaque cas étudié, nous observons trois produits: le benzaldéhyde, l'oléfine **E 9a** ou **b** selon le cas et le phosphonate **7a** ou **b**.

Nous avons vérifié qu'un mélange **8a/9a** = 28/72 restait inchangé en 1 h dans le THF en présence d'anion phosphonate **7a** en léger excès.

**Méthode B.** On opère comme précédemment en présence de 0.003 mole de p-chlorobenzaldéhyde qui est ajoutée au milieu réactionnel avant NaH. Les résultats sont portés dans le Tableau 1.

**Réaction d'une mole de 7a ou 7b avec une mole de benzaldéhyde et trois moles de p-chlorobenzaldéhyde (Résultats Tableau 1)**

Nous avons opéré comme précédemment pour la réaction du benzaldéhyde et des phosphonoesters 7a ou b. Le benzaldéhyde et le p-chlorobenzaldéhyde sont dissous ensemble dans un peu de THF. Nous avons considéré que le coefficient de réponse du détecteur cinnamates/p-chlorocinnamates est sensiblement 1.1 (il s'agit d'un coefficient molaire) c'est à dire le même que pour les cinnamonitriles.<sup>1</sup>

**Remerciements**—Nous remercions vivement Madame J. Seyden-Penne pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues avec elle.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>B. Deschamps, G. Lefebvre et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* **28**, 4209 (1972)
- <sup>2</sup>B. Deschamps, G. Lefebvre, A. Redjal et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, **29**, 2437 (1973)
- <sup>3</sup>M. Schlosser, *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel et N. L. Allinger Eds, **5**, 11 (1971)
- <sup>4</sup>J. Seyden Penne, A. Roux et M. C. Roux-Schmitt, *Tetrahedron* **26**, 2649 (1970); B. Deschamps et J. Seyden-Penne, *Ibid.* **27**, 3959 (1971); M. C. Roux-Schmitt, J. Seyden-Penne et S. Wolfe, *Ibid.* **28**, 4965 (1972)
- <sup>5</sup>A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York, 1966, p. 207, et références citées; <sup>6</sup>A. M. Dombrovskii et V. A. Dombrovskii, *Russian Chem. Rev.* **35**, 733 (1966); <sup>7</sup>G. Sturtz, *Colloque Int. C.N.R.S.* **217** (1970) et références citées; <sup>8</sup>G. Sturtz, G. Lavielle et H. Normant, *Chem. Zeit.* **96**, 503 (1972) et références citées
- <sup>9</sup>K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1252 (1968); *Nippon Kagaku Zasshi* **89**, 1137 (1968)
- <sup>10</sup>D. E. McGreer et N. W. K. Chiu, *Canad. J. Chem.* **46**, 2225 (1968)
- <sup>11</sup>T. H. Kinstle et B. Y. Mandanas, *Chem. Comm.* 1699 (1968)
- <sup>12</sup>A. T. Nielsen et W. J. Houlihan, *Org. Reactions* **16**, 1 (1968); M. Calmon, B. Le Huseur et J. P. Calmon, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* **271**, 933 (1970); M. Calmon et J. P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. France* **1885** (1970)
- <sup>13</sup>A. Redjal, résultats inédits
- <sup>14</sup>G. Durrant et J. K. Sutherland, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2582 (1972)
- <sup>15</sup>G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, Wiley & Sons, New York, 1950
- <sup>16</sup>B. A. Arbuzov et V. S. Vinogradova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **99**, 85 (1954); *Chem. Abs.* **49**, 13925g (1955)
- <sup>17</sup>H. Kasiwagi, N. Nakagawa et J. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 410 (1963)
- <sup>18</sup>T. Bottin-Strzalko et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* 1945 (1972)
- <sup>19</sup>E. J. Corey et G. T. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5652, 5654 (1966); **90**, 6816 (1968)
- <sup>20</sup>V. R. Valente et J. L. Wolfhagen, *J. Org. Chem.* **31**, 2509 (1966)