

REACTIONS DE WITTIG, WITTIG-HORNER et KNOEVENAGEL  
PAR ACTIVATION ANIONIQUE AVEC L'ALUMINE OU LE FLUORURE  
DE POTASSIUM DEPOSE SUR L'ALUMINE, SANS SOLVANT.

F. TEXIER-BOULLET\*, D. VILLEMEN\*\*, M. RICARD\*\*\*, H. MOISON\* et A. FOUCAUD\*

\* Groupe de Physicochimie Structurale associé au C.N.R.S., U.A. 704, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France.

\*\* U.A. 403, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, Rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cédex 05, France.

\*\*\* Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France.

(Received in France 23 September 1984)

**Abstract** - Wittig, Wittig-Horner and Knoevenagel reactions are achieved in the presence of alumina or potassium fluoride supported on alumina, without organic solvent. The presence of a small amount of water increases the rate of the Wittig and Wittig-Horner reactions. The reaction of the diethyl cyanomethylphosphonate with an aldehyde in the presence of dry alumina is oriented towards the Knoevenagel reaction.

**Résumé** - Les réactions de Wittig, Wittig-Horner et Knoevenagel sont réalisées en présence d'alumine ou de fluorure de potassium déposé sur alumine, sans solvant organique. La présence d'une petite quantité d'eau augmente les vitesses des réactions de Wittig et de Wittig-Horner. La réaction du cyanométhylphosphonate de diéthyle avec un aldéhyde en présence d'alumine sèche est orientée vers la réaction de Knoevenagel.

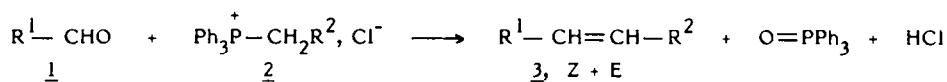
**INTRODUCTION.** L'utilisation d'un support minéral pour effectuer des réactions organiques s'est considérablement développée depuis quelques années,<sup>1-3</sup> en particulier depuis les travaux de Mazur sur les réactions en milieu sec.<sup>1</sup>

La réaction de Wittig a déjà été réalisée en milieu biphasique solide-liquide, avec une base et un agent de transfert de phase ou un éther couronne. Les agents basiques utilisés sont les fluorures de sodium ou de potassium,<sup>4,5</sup> l'hydroxyde de sodium,<sup>6,7</sup> le carbonate de potassium,<sup>8,9,10</sup>, le tert-butylate de potassium,<sup>10,12,13</sup> mais la présence d'agent de transfert de phase n'est pas indispensable.<sup>6,8,12</sup> Il a aussi été montré que l'addition d'un solvant dans le milieu oriente la réaction vers la production de l'isomère Z par solvation des cations.<sup>7,8</sup> La réaction de Wittig-Horner a été réalisée dans des systèmes solide-liquide, la base étant l'hydroxyde de potassium,<sup>13,14</sup> le fluorure de potassium,<sup>15</sup> le carbonate ou l'hydrogénocarbonate de potassium.<sup>11,14,16</sup> L'alumine<sup>17,18</sup> ou le fluorure de potassium supporté sur l'alumine<sup>19-23</sup> étant capables de provoquer une activation anionique, nous nous sommes proposés d'examiner l'aptitude de ces réactifs à catalyser, dans un milieu sans solvant organique, les réactions de Wittig et de Wittig-Horner.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 1 - Réaction de Wittig

Avec les sels de phosphonium 2 susceptibles de donner des ylures stabilisés ( $R^2 = CN$ ,  $CO_2Et$ ), l'alumine, sans solvant à la température ambiante, provoque la réaction de Wittig.



L'addition d'une petite quantité d'eau catalyse la réaction et a peu d'effet sur sa stéréochimie (tableau I).

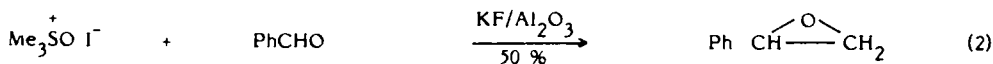
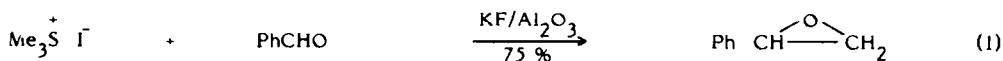
**Tableau I**  
Réaction de Wittig avec les aldéhydes 1 et les sels 2  
qui donnent des ylures stabilisés.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Masse(g) d'eau pour 5g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Durée(h)	Temp.(°C)	Z/E	a <u>3</u> (%) <sup>b</sup>	F[°C] Eb[°C]/mmHg	Réf.
Ph	CN	0	48	20	31/69	47	90/0.03 <sup>d</sup>	14,35
Ph	CN	1.5	24	20	27/73	60		
Ph	CN	2	24	20	29/71	70		
Ph	CN	2.5	24	20	30/70	64		
Ph	CN	2	48	20	29/71	78 <sup>c</sup>		
Ph	CO <sub>2</sub> Et	2	24	20	8/92	70	100/0.03 <sup>d</sup>	14,35
p.CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Et	2	48	20	15/85	58	100/0.03 <sup>d</sup>	46
p.ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Et	2	24	50	14/86	66	110/0.03 <sup>d</sup>	14,37
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CN	2	48	20	34/66	50	154/754	38
p.ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	2	24	20	30/70	85	78	36

<sup>a</sup> Evalué par RMN. <sup>b</sup> Rendement en 3 isolé. <sup>c</sup> Aldéhyde en excès. <sup>d</sup> Purification par distillation.

Avec les sels de phosphonium 2 conduisant à des ylures semi-stabilisés (R<sup>2</sup> = X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), l'alumine n'est plus un catalyseur efficace (tableau II). Par contre, le fluorure de potassium déposé sur l'alumine catalyse la réaction. Comme précédemment, l'addition d'une petite quantité d'eau accélère notablement la réaction sans modifier la stéréochimie. On a remarqué que l'ylure de phosphonium se forme effectivement à la surface du solide. Ainsi, lorsque le sel 2, R<sup>2</sup> = CN, est placé sur alumine, on obtient, après extraction au dichlorométhane, l'ylure correspondant, identifié par comparaison des spectres RMN et IR avec ceux d'un échantillon authentique. Lorsque le sel de phosphonium 2, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, dissous dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, est agité avec KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on obtient, après évaporation du dichlorométhane, un solide orange (ylure déposé) qui réagit comme l'ylure correspondant de 2. Une coloration rouge intense est observée quand on dépose le sel pNO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> en l'absence d'eau sur KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La teinte disparaît lentement au cours de la réaction.

Il est aussi possible d'effectuer la réaction de Wittig avec des produits solubles dans l'eau (amines) ce qui est une limite aux méthodes de transfert de phase (tableau II). Cette méthode peut être étendue aux sels de sulfonium et sulfoxonium <sup>25</sup> (équations (1), (2) et (3)).



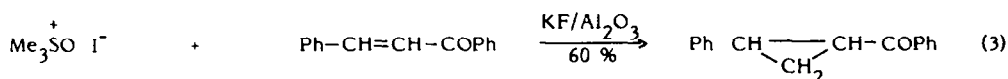
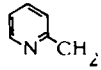


Tableau II

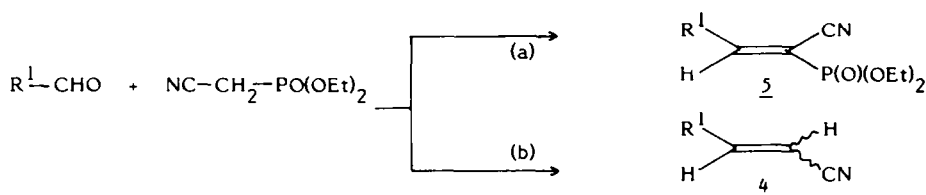
 Réaction de Wittig avec les aldéhydes 1 et les sels 2 qui donnent des ylures semi-stabilisés.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	base <sup>a</sup>	Masse(g)d'eau pour 5g de base	Durée(h)	Temp.(°C)	Z/E	<u>3</u> % <sup>c</sup>	F[°C]
Ph	Ph	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	48	20		0	124 <sup>14,39</sup>
Ph	Ph	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	48	20		0	
Ph	Ph	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	24	70	50/50 <sup>B</sup>	22 <sup>d</sup>	
Ph	Ph	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	24	70	40/60 <sup>b</sup>	44 <sup>b</sup>	
Ph	Ph	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e</sup>	0	24	20	50/50 <sup>b</sup>	13 <sup>b</sup>	
Ph	Ph	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e</sup>	2	24	20	50/50 <sup>b</sup>	71	
Ph	Ph	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	24	70	50/50 <sup>b</sup>	72	
Ph	Me	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	18	120	40/60 <sup>d</sup>	8	
PhCH=CH(E)	Ph	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>f</sup>	0	18	20		70	147 <sup>14,40</sup>
pMe <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>f</sup>	0	18	20	31/69 <sup>d</sup>	76	147 <sup>41</sup>
Ph		KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>f</sup>	0	24	20	28/74 <sup>d</sup>	68	93 <sup>41</sup>

<sup>a</sup> 5 g de base pour 10 mmol de 1 et 2. <sup>b</sup> évalué par dosage CPV. <sup>c</sup> rendement en 3 isolé. <sup>d</sup> dosage par RMN <sup>1</sup>H. <sup>e</sup> KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) ou (B). <sup>f</sup> 3 g de KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) pour 10 mmol de 1 et 2. <sup>B</sup> évalué par pesée de 3E et 3Z (partie expérimentale).

## II - Réaction des phosphonates avec les aldéhydes

La condensation du cyanométhylphosphonate de diéthyle avec les aldéhydes en présence de KF, 2H<sub>2</sub>O, un solvant organique (DMF, CH<sub>3</sub>CN) et un sel d'ammonium quaternaire a déjà été étudiée.<sup>14</sup> Elle peut donner lieu à deux réactions compétitives : la réaction de Knoevenagel (voie a) et la réaction de Wittig-Horner (voie b).



Cette étude a été reprise en utilisant l'alumine,<sup>17</sup> le fluorure de potassium ou le fluorure de potassium déposé sur alumine, sans solvant organique. Les deux voies (a) et (b) sont toujours en compétition. L'orientation dépend de la quantité d'eau présente (tableau III). L'alumine sèche oriente sélectivement vers la réaction de Knoevenagel, voie (a) (tableau IV). Cette réaction est particulièrement intéressante<sup>24</sup> car elle n'est pas aisément réalisée en milieu homogène avec les phosphonates.<sup>26</sup> Le fluorure de potassium sur alumine en présence d'une faible quantité d'eau oriente vers la réaction de Wittig-Horner, voie (b) (tableau V). Le fluorure de potassium supporté sur alumine a permis de réaliser des réactions de Wittig-Horner qui font intervenir divers phosphonates 6 (tableau V).

**Tableau III**  
Condensation du cyanométhylphosphonate de diéthyle  
avec le benzaldéhyde à 20°C.

Base	Masse (g) d'eau pour 5 g de base	Durée (jours)	$\underline{5}$ (%) <sup>a</sup>	$\underline{4}$ (%) <sup>a</sup>	( $\underline{4}$ + $\underline{5}$ ) (%) <sup>b</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	8	92	8	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1	74	26	66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	8	67	33	91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	0	1	71	29	87
KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	0	8	19	81	
KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	2	8	6	94	
KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	0	1	24	76	
KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>cd</sup>	0	1	22	78	
KF <sup>e</sup>	0	1	14	86	
KF <sup>ce</sup>	0	1	20	80	
KF, 2H <sub>2</sub> O		1	42	58	
KF, 2H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>		1	48	52	

<sup>a</sup> Composition du produit de réaction déterminée par RMN. <sup>b</sup> Rendement global en produit isolé.

<sup>c</sup> Avec addition de bromure de tétrabutylammonium. <sup>d</sup> KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A). <sup>e</sup> KF commercial (Aldrich).

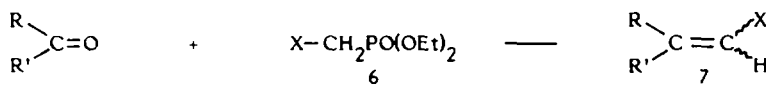
**Tableau IV**  
Réaction de Knoevenagel du cyanométhylphosphonate de diéthyle  
sur l'alumine avec différents aldéhydes.



R <sup>1</sup>	Durée (j)	Temp.(°C)	$\underline{5}$ E (%) <sup>a</sup>	$\underline{4}$ (%) <sup>a</sup>	$\underline{5}$ E (%) <sup>b</sup>	Eb [°C]/ mm Hg
Ph	2	100	92	8	70	200/0.03 <sup>26</sup>
pCl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	100	84	16	70	200/0.03 <sup>26</sup>
CH <sub>3</sub>	12	20	100	0	82	120/0.03 <sup>26</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	2	100	100	0	37	100/20 <sup>26</sup>

<sup>a</sup> Déterminé par RMN <sup>1</sup>H (%  $\underline{5}$  + %  $\underline{4}$  = 100) de l'huile brute. <sup>b</sup> en produit isolé, purifié par distillation.

Comme il a déjà été observé dans divers cas de réactions en milieu liquide-solide,<sup>1,7,27-31</sup> la présence d'une petite quantité d'eau est importante. Elle peut modifier l'orientation de la réaction. Le rôle de l'eau peut être interprété de la façon suivante : la surface spécifique de l'alumine 60 utilisée étant de l'ordre de 180 m<sup>2</sup>/g, la quantité d'eau utilisée est largement supérieure à celle qui serait nécessaire pour donner une couche monomoléculaire. L'addition de l'anion phosphonate sur le composé carbonylé pour donner un intermédiaire (A) adsorbé sur le réactif solide <sup>3</sup> constitue

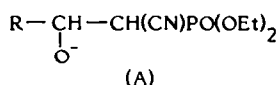
**Tableau V**  
 Réaction de Wittig-Horner avec le fluorure de potassium  
 déposé sur l'alumine, (B), à 20°C.



Composé carbonylé	Phosphonate <u>6</u> X	Durée (h)	E/Z <sup>a</sup>	<u>7</u> (%) <sup>b</sup>	F[°C] ou Eb[°C]/mm Hg	Réf.
PhCHO	Ph	18	100/0	85	124	14, 39
PhCHO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	18	-	0		
PhCHO	CO <sub>2</sub> Et	18	95/5	76	103.105/8	14,35
Ph-CO-CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> Et	18	85/15	36	127/10	14, 37
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CHO	CO <sub>2</sub> Et	18	60/40	80	144/15 (E)	42
	CO <sub>2</sub> Et	18	-	79 <sup>a</sup>	88-90/10(E)	43
Ph-CO-CH <sub>3</sub>	CN	18	83/17	78	80/0.03	14
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CHO	CN	18	74/26	78 <sup>a</sup>	142/10(E) 132/10(Z)	44
	CN	18	-	41 <sup>a</sup>	88-9/6(E)	45

<sup>a</sup> Déterminé par CPV avec le m-diméthoxybenzène comme étalon interne. <sup>b</sup> Rendement en produit isolé.

la première étape commune aux réactions de Knoevenagel et de Wittig-Horner. Si (A) reste fixé



à la surface de l'alumine (peut être par l'intermédiaire d'une liaison oxygène-aluminium), il évolue selon la réaction de Knoevenagel (schéma 1). L'introduction d'une petite quantité d'eau solvate la surface du catalyseur (alumine ou fluorure de potassium déposé), et sépare l'intermédiaire (A) de la surface du réactif solide. L'oxyanion devient alors suffisamment nucléophile pour attaquer le groupement phosphoryle (schéma 2). On a constaté qu'un excès d'eau, qui solvate l'oxyanion, ralentit la

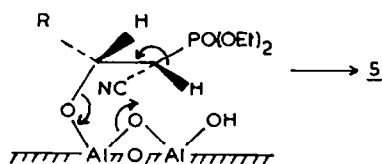


Schéma 1

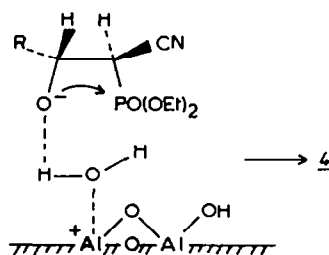


Schéma 2

réaction de Wittig-Horner. La proportion de réaction de Wittig-Horner est plus importante avec le fluorure de potassium déposé sur alumine qu'avec le fluorure de potassium dihydraté (tableau III). Ceci montre que l'alumine complexe suffisamment le cation potassium pour que l'intermédiaire (A) puisse se séparer de la surface et donner ainsi plus aisément la réaction de Wittig-Horner. Cet effet est amplifié par la présence d'eau. L'addition d'un sel d'ammonium quaternaire est sans effet sur l'orientation de la réaction. En effet, les deux réactions compétitives ont lieu à la surface de l'alumine ou de l'alumine hydratée.

Le rôle de l'eau lors de la réaction de Wittig s'explique de façon semblable. La bétaine formée dans la première étape est adsorbée à la surface du catalyseur. Elle évolue rapidement selon la réaction de Wittig lorsque l'eau, en solvatant la surface du catalyseur, sépare la bétaine de cette surface (schéma 3).

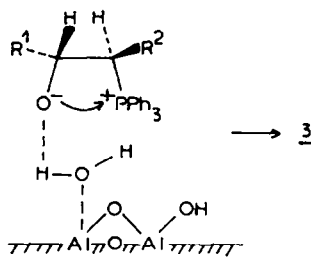


Schéma 3

**CONCLUSION** - L'alumine ou le fluorure de potassium déposé sur l'alumine (qui est un système plus basique que le fluorure de potassium<sup>22</sup>) en présence d'une faible quantité d'eau, sont des réactifs convenables pour réaliser aisément les réactions de Wittig et de Wittig-Horner dans des conditions douces. La présence d'alumine sèche oriente vers la réaction de Knoevenagel la condensation d'un aldéhyde avec le cyanométhylphosphonate de diéthyle.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  sont effectués au moyen d'un spectromètre BRUKER WP 80 ou VARIAN T 60. Les spectres ultraviolet ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre BECKMAN DU8. Les analyses chromatographiques ont été réalisées sur des chromatographes GIRDEL 3000 et 30 munis d'un intégrateur LTT 4220.

**Réactifs.** L'alumine utilisée pour les condensations est de l'oxyde d'aluminium pour chromatographie 60 (Merck 1103). Le fluorure de potassium déposé sur alumine a été préparé selon Ando<sup>19</sup> avec l'alumine Merck 60, puis séché à 90°C sous 15 mm Hg pendant 6 h :  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ .

Nous avons aussi utilisé du fluorure de potassium déposé sur alumine préparé comme ci-dessous : 20 g d'alumine neutre (Woelm 2084) sont agités avec une solution de 15 g de KF dans 200 ml d'eau. L'eau est évaporée sous 15 mm Hg à 100°. On lave 4 fois par 50 ml d'éthanol absolu pour entraîner l'eau résiduelle. La poudre obtenue est ensuite séchée à 110°, 24 h :  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ . Les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été effectuées sur un microanalyseur thermique différentiel C.N.R.S. type M-1. Les montées en température ont été réalisées dans l'air à une vitesse de 5°C/min.. Les courbes mettent en évidence un pic endothermique vers 100-120°C correspondant au départ de l'eau d'hydratation. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées avec une thermobalance, système de P. Chevenard dans l'air avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. de 20 à 250°C. Une perte de masse correspondant à la perte d'eau est observée de 100 à 200°C. On obtient :  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$  : 4,1 % d'eau en masse ;  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  : 2,4 % d'eau en masse.

Le sel de phosphonium 2,  $\text{R}^2 = \text{CN}$ , est préparé selon la méthode de Trippett et Walker.<sup>32</sup> Les sels de phosphonium 2,  $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , sont préparés selon la méthode de Wittig et Schöllkopf.<sup>33</sup> Les sels de sulfonium et sulfoxonium sont préparés selon Corey et Chaykosky.<sup>25</sup>

Réaction des sels de phosphonium avec les aldéhydes. 5 g d'alumine ou de fluorure de potassium supporté par l'alumine sont ajoutés au mélange de phosphonium et éventuellement d'eau. Après le temps de réaction indiqué dans les tableaux I et II, le mélange est repris par de l'éther, le solide minéral est éliminé par filtration. L'addition de pentane à la phase étherée fait précipiter l'oxyde de triphénylphosphine qui est filtré. Après évaporation du solvant sous pression réduite, les éthyléniques liquides sont purifiés par distillation. Les oléfines solides sont purifiées par chromatographie sur une courte colonne de gel de silice (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Les produits sont identifiés par leurs spectres RMN et par comparaison à des échantillons authentiques. Le dosage des stilbènes E et Z a été effectué par RMN  $^1\text{H}$ , par UV et par chromatographie en phase gazeuse (colonne silicone SE 30 sur chromosorb H.M.D.S. 80/100, 5 ft à 205°C).<sup>34</sup>

Réaction des sels de sulfonium et de sulfoxonium avec les composés carbonylés. Le sel de sulfonium est dissous dans le minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis mélangé à 3 g de  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  : le dichlorométhane est évaporé sous vide à 20°C jusqu'à l'obtention d'un solide sec (ylure déposé). Le dérivé carbonylé est ensuite ajouté. Après le temps de réaction, l'extraction est faite selon le mode opératoire précédent.

Réaction des phosphonates avec les dérivés carbonylés. L'alumine (5 g) ou le fluorure de potassium sur alumine (3 ou 5 g) est ajouté au mélange d'aldéhyde ou de cétone (10 mmol) et de phosphonate (10 mmol). L'eau (2 g) est éventuellement ajoutée. Après le temps de réaction indiqué dans les tableaux III, IV et V, le produit formé est extrait par le dichlorométhane (2 x 25 ml). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est analysé par RMN. Les produits formés sont isolés après distillation sous vide ou recristallisation dans l'éthanol.

Les dosages par CPV (tableaux II et V) ont été effectués par comparaison avec un échantillon authentique sur colonne de silicone SE 30 10 % sur chromosorb WHMDS 80/100 à 230°C et une colonne de 10 % PEG 1540 sur chromosorb WAW 60/80 à 195°C. L'étalonnage a été effectué à partir de mélanges de cis et trans stilbènes de composition connue.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - E. KEINAM et Y. MAZUR, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99**, 3861. *J. Org. Chem.*, (1978), **43**, 1020.
- 2 - G. BRAM, T. FILLEBEEN-KHAN et N. GERAGHTY, *Synthetic Comm.*, (1980), **10**, 279.  
G. BRAM et G. DECODTS, *Tetrahedron Lett.*, (1980), **21**, 5011.  
J. BARRY, G. BRAM, G. DECODTS, A. LOUPY, P. PIGEON et J. SANSOULET, *J. Org. Chem.*, (1984), **49**, 1138.  
G. BRAM et T. FILLEBEEN-KHAN, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979), 522.
- 3 - G. POSNER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1978), **17**, 487.
- 4 - G.P. SCHIEMENZ, J. BECKER et J. STOCKIGT, *Chem. Ber.*, (1970), **103**, 2077.
- 5 - G. KOSSMEHL et R. NUCK, *Chem. Ber.*, (1979), **112**, 2342.
- 6 - G. MARKL et A. MERZ, *Synthesis*, (1977), 295.
- 7 - M. DELMAS, Y. LE BIGOT et A. GASET, *Tetrahedron Lett.*, (1980), **21**, 4831.
- 8 - Y. LE BIGOT, M. DELMAS et A. GASET, *Synthetic Comm.*, (1982), **12**, 107, 1115 ; (1983), **13**, 177.
- 9 - Y. LE BIGOT, M. DELMAS et A. GASET, *Tetrahedron Lett.*, (1983), **24**, 193.
- 10 - R.M. BODEN, *Synthesis*, (1975), 784.
- 11 - J. VILLIERAS, M. RAMBAUD et B. KIRSCHLEGER, *Phosphorus and Sulfur*, (1983), **14**, 385.
- 12 - E.V. DEHMLIOV et S. BARAHONA-NARANJO, *J. Chem. Research (S)*, (1981), 142.
- 13 - W.C. STILL et C. GENNARI, *Tetrahedron Lett.*, (1983), **24**, 4405.
- 14 - F. TEXIER-BOULLET et A. FOUCAUD, *Synthesis*, (1979), 884.
- 15 - F. TEXIER-BOULLET et A. FOUCAUD, *Tetrahedron Lett.*, (1980), **21**, 2161.
- 16 - J. VILLIERAS et M. RAMBAUD, *Synthesis*, (1982), 924 ; (1983), 300.
- 17 - F. TEXIER-BOULLET et A. FOUCAUD, *Tetrahedron Lett.*, (1982), **23**, 4927.
- 18 - D. VILLEMIN, *Chem. Ind. (London)*, (1983), 478.

- 19 - T. ANDO, J. YAMAWAKI, T. KAWATE, S. SUMI et T. HANAFUSA, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, (1982), 55, 2504.
- 20 - J. YAMAWAKI, T. KAWATE, T. ANDO, T. HANAFUSA, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, (1983), 56, 1885.
- 21 - D. VILLEMEN, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983), 1092.
- 22 - D. VILLEMEN et M. RICARD, *Tetrahedron Lett.*, (1984), 25, 1059.
- 23 - J.H. CLARK, D.G. CORK et H.S. ROBERTSON, *Chem. Lett.*, (1983), 1145.
- 24 - F. TEXIER-BOULLET, thèse de Doctorat es Sciences, Rennes, 1983.
- 25 - E.J. COREY et M. CHAYKOSKY, *J. Am. Chem. Soc.*, (1965) 87, 1353.
- 26 - D. DANION et R. CARRIE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972), 1130.
- 27 - F.M. MENDER et C. LEE, *J. Org. Chem.*, (1979), 44, 3446.
- 28 - L.A. CARPINO et A.C. SAU, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979), 514.
- 29 - M.O. BRIMEYER, A. MEHROTA, S. QUICI, A. NIGARU et S.L. REGEN, *J. Org. Chem.*, (1980), 45, 4254.
- 30 - M. TANAKA et M. KOYANAGI, *Synthesis*, (1981), 973.
- 31 - T. ANDO, T. KAWATE, J. YAMAWAKI et T. HANAFUSA, *Chem. Lett.*, (1982), 935.
- 32 - S. TRIPETT et D.M. WALKER, *J. Chem. Soc.*, (1959), 3874.
- 33 - G. WITTIG et V. SCHOLLKOPF, *Chem. Ber.*, (1954), 87, 1318.
- 34 - D.W. ALLEN, *J. Chem. Research (S)*, (1980), 384.
- 35 - C. PIECHUCKI, *Synthesis*, (1974), 869.
- 36 - B. DESCHAMPS, G. LEFEBVRE, A. REDJAL et J. SEYDEN-PENNE, *Tetrahedron*, (1973), 29, 2437.
- 37 - H.J. BESTMANN, K. ROSTOCK et H. DORNAUER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1966), 5, 308.
- 38 - L. HENRY, *Chem. Zent.*, II, (1898), 662.
- 39 - D.Y. CURTNI et E.E. HARRIS, *J. Am. Chem. Soc.*, (1951), 73, 4519.
- 40 - C. PIECHUCKI, *Synthesis*, (1976), 187.
- 41 - D.H. WADSWORTH, O.E. SCHUPP, III, E.J. SEUS et J.A. FORD, Jr., *J. Org. Chem.*, (1965), 30, 680.
- 42 - C.H. KAS et S.Y. MA, *J. Chem. Soc.*, (1931), 2046.
- 43 - W.S. WADSWORTH et W.E. EMMONS, *J. Am. Chem. Soc.*, (1961), 83, 1733.
- 44 - A. GAVRILOFF, *Bull. Soc. Chim. Belges*, (1934), 43, 243.
- 45 - J.A. MARSCHALL, C.P. HAGAN et G.A. FLYNN, *J. Org. Chem.*, (1975), 40, 1162.
- 46 - K. KINDLER, *Liebigs Ann. Chem.*, (1927), 452, 114.