

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>

Ene Réaction et Réaction de Substitution sur Des Hétérocycles Catalysées par les Sels de Bi(III)

Adyl Oussaid^a; Fatima Benyaqad^b; Boualem Oussaid^b; Bernard Garrigues^a

^a Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France ^b Université Mohamed, Oujda, Maroc

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Oussaid, Adyl , Benyaqad, Fatima , Oussaid, Boualem and Garrigues, Bernard(2003) 'Ene Réaction et Réaction de Substitution sur Des Hétérocycles Catalysées par les Sels de Bi(III)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178: 7, 1605 – 1616

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500307881

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500307881>

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.

ENE RÉACTION ET RÉACTION DE SUBSTITUTION SUR DES HÉTÉROCYCLES CATALYSÉES PAR LES SELS DE BI(III)

Adyl Oussaid,^a Fatima Benyaqad,^b Boualem Oussaid,^b
et Bernard Garrigues^a
Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France,^a and
Université Mohamed, Oujda, Maroc^b

(Received September 26, 2002; accepted February 11, 2003)

En présence de quantité catalytique de triflate ou de chlorure de bismuth, un électrophile réagit avec le furane le thiophène ou le pyrrole pour conduire soit à la substitution électrophile soit à la ène réaction.

Carbonylated electrophiles react with furan, thiophene, or pyrrole derivatives in the presence of catalytic amounts of bismuth triflate or chloride, leading to either electrophilic substitution or ene reaction products.

Mots-clés: Chlorure de bismuth; furane; pyrrole; thiophène; triflate de bismuth

Keywords: Bismuth chloride; bismuth triflate; furan; pyrrole; thiophene

Parmi les méthodes d'activation, la catalyse par les acides de Lewis est certainement la plus importante.¹

A l'échelle industrielle, un catalyseur efficace doit être capable d'activer une réaction donnée, de façon sélective et être non toxique afin d'obéir aux normes récentes écologiques. A ce sujet, le bismuth présente des qualités remarquables: c'est l'élément lourd le moins toxique,² de plus des travaux récents, en particulier de notre laboratoire sur les dérivés du bismuth(III) ont démontré leur activité catalytique en tant qu'acides de Lewis dans des réactions très variées telles que l'aldolisation croisée et l'addition de Michaël selon Mukaiyama,³ l'acylation de Friedel-Crafts,⁴ l'acylation d'énoxyasilanes

Nous remercions le comité franco-marocain pour son aide financière (AI 218/SM/00).

Address correspondence to B. Garrigues, Hétérochimie Fondamentale et Appliquée UMR 5069, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France.

et d'allylsilanes,⁵ l'activation de chlorosilanes,⁶ la carbonyl-ène réaction,⁷ la réaction de Diels-Alder avec des aldéhydes et des cétones α -éthyléniques,⁸ et la réaction d'hétéro-Diels-Alder.⁹ En ce qui concerne le chlorure de bismuth(III), il permet, utilisé en quantité catalytique et en l'absence de solvant, de réaliser avec de bons rendements, la condensation de Knoevenagel de plusieurs aldéhydes¹⁰ et d'obtenir ainsi des diènes de manière simple. Le triflate et le chlorure de bismuth présentent un effet catalytique important dans des réactions de sulfonation de composés aromatiques.¹¹

Le chlorure de bismuth(III) a été associé au magnésium pour former un système bimétallique. Ceci dans le but de réaliser un nouveau type de réaction de Barbier en milieu aqueux.¹²

En 1997, pour la première fois, Shen et coll. ont utilisé les sels de bismuth couplés à l'aluminium comme catalyseurs de la réaction de Réformatsky.¹³

De plus, BiCl_3 en tant que catalyseur a servi à réaliser le clivage de la double liaison $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{X}$ d'une hydrazone, sous irradiation micro-onde, pour conduire au composé carbonylé correspondant.¹⁴

L'addition de Michaël, considérée comme la méthode la plus efficace pour former des liaisons carbone-carbone, a été catalysée par BiCl_3 et réalisée sans solvant et sous irradiation micro-onde.¹⁵

Par ailleurs, le chlorure de bismuth (III) a été utilisé lors de la chloration d'alcool,¹⁶ dans des réactions d'échange d'halogènes,¹⁷ et dans la protection d'alcool sous forme d'éthers benzyliques.¹⁸

BiCl_3 a permis de catalyser la synthèse de thiiranes à partir d'oxiranes,¹⁹ le réarrangement de Beckmann sous micro-ondes,²⁰ le clivage d'acétal,²¹ la déprotection des diacétates,²² il permet aussi de catalyser l'ouverture d'époxydes avec les alcools, l'acide acétique et l'eau.²³

Enfin, le triflate de bismuth a été utilisé lors de l'acylation des alcools.²⁴

De notre côté, nous nous sommes toujours intéressé au rôle que peuvent jouer les sels de Bi(III) comme catalyseurs.

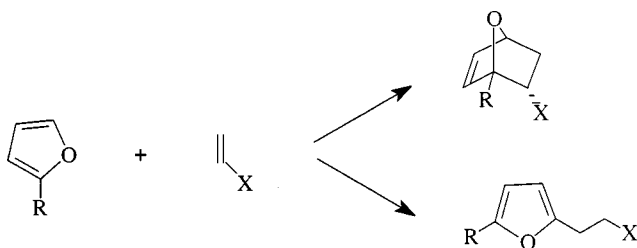
Du fait que les ènes réactions nécessitent d'importantes énergies d'activation et ont lieu à des températures très élevées, elles ont été moins étudiées au profit d'autres (comme celle de Diels-Alder par exemple), ces réactions mettent en jeu des énophiles activables par les acides de Lewis, ce qui nous a donné l'idée d'utiliser les sels de Bi(III) qui n'ont été jamais envisagés, cela pour prouver l'activité de ces catalyseurs d'une part, et d'autre part pour étudier la régiosélectivité des ènes réactions.

Ainsi, on a consacré notre étude aux hétérocycles parfois décrits dans la littérature, et dont les conditions de réactions sont un peu

délicates de point de vue température, pression, ou temps. Notre but étant d'améliorer ces conditions en utilisant les sels de bismuth.

COMPOSÉS DU FURANE

A pression ordinaire la cycloaddition est la plus favorisée, mais l'adduit bicyclique n'est pas toujours stable, de sorte que la réaction de substitution prend naissance.



Alders²⁵ fut le premier à reconnaître cette réaction et à démontrer l'action bénéfique de catalyseurs acides. En opérant dans le domaine de pression (1–3000 bars) à une température supérieure à 100°C, on supprime la réaction de Diels-Alder et on obtient des dérivés furaniques à chaîne latérale. Le 2-méthylfurane se prête à une réaction de substitution sur le carbone en α avec des composés carbonylés insaturés.

Ces réactions sont sensibles à la pression et à la présence d'un catalyseur acide. En effet, ces réactions mettant en jeu des énophiles activés par les acides de Lewis ou par la pression, passent par un état de transition polarisé,²⁶ la polarisation marquée de l'énophile tend à arracher le proton le plus labile du cycle furanique, qui est le proton du carbone en α . Donc en présence d'un acide de Lewis, cette réaction devient sélective et tend vers une réaction plus difficile (substitution ou ène réaction).

Cas du 2-Méthylfurane

Il a été décrit que le 2-méthylfurane [**1a**] réagit avec le mésoxalate de méthyle [**2a**] pour former le composé [**3a**] qui résulte d'une substitution sur le carbone en α .

Les auteurs obtiennent un rendement de 25% en opérant à 50°C, à la pression atmosphérique, au bout de 48 h. Le rendement est quantitatif si on opère à 20°C sous une pression de 100 atm, au bout de 48 h²⁷ (Schéma 1):

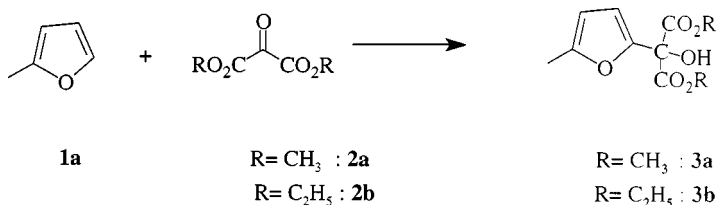


SCHÉMA 1

Dans notre cas, nous avons fait réagir le 2-méthylfuran [**1a**] avec le mésoxalate d'éthyle [**2b**] à 20°C, dans le pentane en présence de 1% de Bi(OTf)₃. Au bout de 19 h, nous avons obtenu le dérivé furanique [**3b**] avec un rendement de 71%. Nous avons, par ailleurs, montré qu'en l'absence de catalyseur, il n'y a pas de réaction. Enfin, avec 5% de BiCl₃, dans le chloroforme à 60°C, nous n'observons que des produits de polymérisation.

La présence du proton allylique du groupement CH₃ du 2-méthylfuran aurait pu donner le produit de ène réaction, mais étant donné que ce proton est plus stable par l'effet donneur, et qui devient moins labile que le proton sur le carbone en α, c'est la substitution électrophile qui l'emporte dans ce cas. Là aussi, on peut dire que si l'ène est monosubstitué, et en présence d'un catalyseur, la réaction devient sélective.

Cas du 2,5-Diméthylfuran

Il a été montré dans la littérature que le 2,5-diméthylfuran [**1b**] ne réagit pas avec le glyoxylate de méthyle^{27,28} à la pression atmosphérique à 50°C. Pour réagir il faut utiliser les hautes pressions. En ce qui concerne le glyoxylate de butyle il faut aussi opérer sous pression (8 à 10 Kbar) à une température de 25 ou 50°C; il se forme alors le composé (avec R' = CO₂Bu) résultant du produit de la ène-réaction²⁸ (Schéma 2):

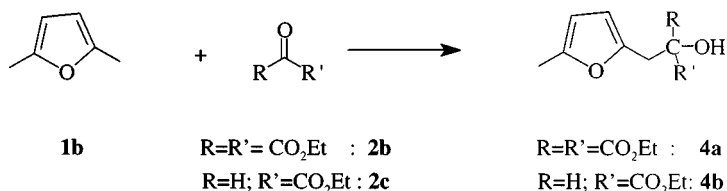


SCHÉMA 2

TABLEAU I Influence des Acides de Lewis sur la Ène-Réaction dans le cas du 2,5-Diméthylfurane [**1b**]

Entrée	Dérivé Carbonylé	Solvant	Catalyseur (%)	Température	Rendement
1	2b	CHCl ₃	BiCl ₃ (5%)	60°C	61%
2	2b	Pentane	Bi(OTf) ₃ (1%)	20°C	87%
3	2b	CHCl ₃	ZnCl ₂ (5%)	60°C	25%
4	2c	CHCl ₃	BiCl ₃ (5%)	60°C	50%
5	2c	Pentane	Bi(OTf) ₃ (1%)	20°C	47%
6	2c	CHCl ₃	SnCl ₄ (5%)	60°C	0%

Il a été également signalé par les auteurs que l'on pouvait remplacer les hautes pressions par deux acides de Lewis (ZnCl₂ ou SnCl₄).²⁸

Pour notre part, nous avons étudié cette réaction catalysée par les acides de Lewis. Le 2,5-diméthylfurane [**1b**] réagit avec le mésoxalate d'éthyle [**2b**] ou le glyoxylate d'éthyle [**2c**] pour former le produit de la ène-réaction [**4a**] ou [**4b**].

Avec le mésoxalate d'éthyle [**2b**], les réactions sont effectuées à 60°C dans le chloroforme en présence de 5% de BiCl₃ (entrée 1) ou 5% de ZnCl₂ (entrée 3). Le dérivé [**4a**] est obtenu au bout de 6 h avec un rendement respectivement de 61% avec BiCl₃ et 25% avec le ZnCl₂. Avec le triflate de bismuth, pour éviter la polymérisation, on doit travailler avec 1% de catalyseur dans le pentane à 20°C. Dans ce cas, le produit de la ène-réaction est obtenu au bout de 6 h avec un rendement de 87% (entrée 2).

Avec comme énophile le glyoxylate d'éthyle [**2c**], on opère à 60°C dans le chloroforme en présence de 5% de BiCl₃ (entrée 4) ou de SnCl₄ (entrée 6). Avec BiCl₃ le rendement au bout de 6 h est de 50% alors qu'avec le dérivé de l'étain, on n'observe pas de réaction. Enfin, avec 1% de Bi(OTf)₃ à 20°C dans le pentane, le rendement est de 47% (entrée 5).

Toutes ces réactions ont été effectuées au bout de la même durée (6 h) à fin de comparer et mettre en évidence l'efficacité de chaque catalyseur.

MÉCANISME DE LA RÉACTION

L'ène réaction met en jeu un composé insaturé (énophile) et un ène porteur d'un atome d'hydrogène en position allylique, son mécanisme s'explique par la formation d'une liaison entre les centres insaturés de l'ène et de l'énophile, ainsi que par la migration de l'atome

d'hydrogène en position allylique de l'ène vers l'énophile suite à une complexation du catalyseur sur l'hétéroatome. Il s'agit d'un mécanisme en plusieurs étapes avec formation d'un intermédiaire cationique (Schéma 3):

- Soit par une réaction rapide et réversible suivie d'un transfert lent de l'atome d'hydrogène allylique.
- Soit par une réaction lente suivie d'un transfert rapide de l'atome d'hydrogène allylique.

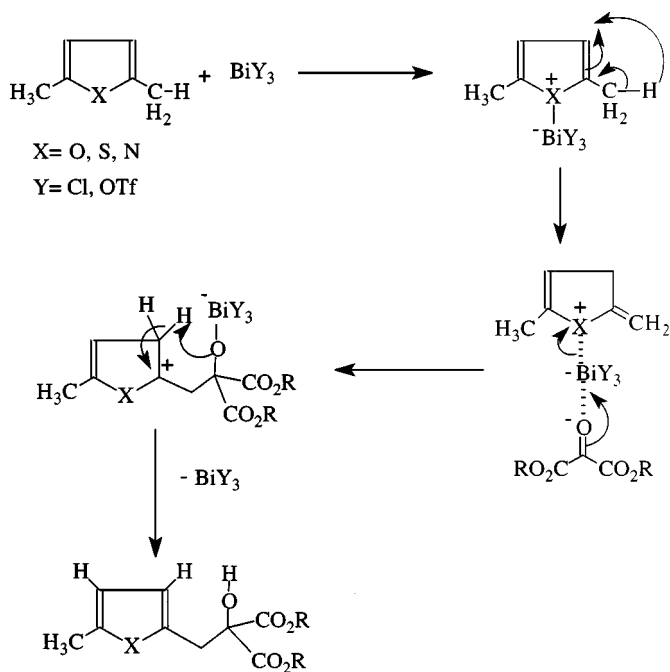


SCHÉMA 3

COMPOSÉ DU THIOPHÈNE

Les dérivés thiophéniques donnent difficilement des réactions de Diels-Alder.²⁹⁻³⁵ Il a été montré que le 2,5-diméthylthiophène [**1c**] pouvait réagir avec un énophile comme le mésoxalate d'éthyle pour former le produit de la ène-réaction [**5**]. Cependant les conditions opératoires sont drastiques: il faut opérer à 40°C sous une pression de 800 Kbar.²⁷

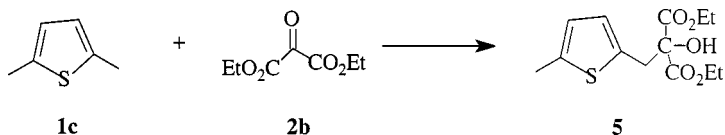


SCHÉMA 4

Dans notre cas, avec 1% de triflate de bismuth, sans solvant à 80°C, on obtient le composé [5] résultant d'une ène-réaction avec un rendement de 56% au bout de 5 h.

COMPOSÉS DU PYRROLE

La réaction de Diels-Alder de divers pyrroles N-substitués avec certains diénophiles a été décrite. L'obtention des adduits de squelette 7-azanorborn-ène-2-ène apparaît limitée par plusieurs réactions parasites: rétro Diels-Alder qui devient compétitive dès que la température s'élève, substitution électrophile en α de l'azote,³⁶ addition d'une seconde molécule de diénophile,^{36b-36c} et dans certains cas, extrusion d'un nitrène pour conduire à un benzène substitué.³⁷ Les rendements en adduit ont pu toutefois être améliorés en substituant l'azote par un groupe électro-attracteur, en utilisant de préférence le 2,5-diméthylpyrrole et (ou) des diénophiles particulièrement réactifs (acétylène dicarboxylate de méthyle, benzyne).³⁸ Les meilleurs résultats semblent avoir été observés en utilisant la réaction des dérivés N-méthoxycarbonyl, soit du 2,5-diméthyl pyrrole, soit du pyrrole lui même avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle en présence d'acide de Lewis (BF_3 ou AlCl_3): des rendements de 85 à 93% en adduits ont alors été décrits.³⁹

Bourgeois et coll.⁴⁰ ont mis en évidence l'effet bénéfique de l'utilisation d'une phase aqueuse pour réaliser des réactions de Diels-Alder réputées difficiles dans la série du pyrrole. Malgré cela, le domaine d'application de cette cycloaddition appliquée à un pyrrole se révèle synthétiquement assez restreinte puisque l'acétylène dicarboxylate de méthyle a été le seul diénophile permettant l'obtention d'un composé azabicyclique ponté.

Comme dans les travaux précédents, la nécessité de protéger l'azote du pyrrole par un groupe alcoxy carbonyle a été démontré: il s'est avéré de plus nécessaire d'encombrer les positions α et α' de l'azote pour défavoriser la réaction de substitution électrophile qui est exclusive sur un dérivé du pyrrole lui même.

Cas du N-Méthylpyrrole

Le N-méthylpyrrole [1d] ne donne pas à notre connaissance, de réaction de Diels-Alder. Cependant, il a été décrit²⁷ qu'en opérant soit par chauffage à 60°C en présence de mésoxalate d'éthyle à la pression atmosphérique, ou soit en opérant à haute pression (850 Mpa) à température ambiante, le produit [6] se forme (Schéma 5).

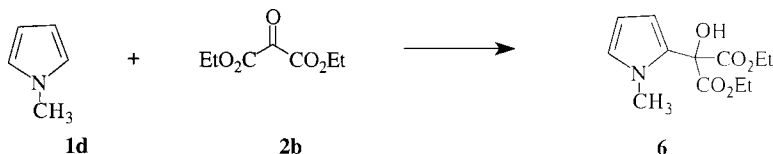


SCHÉMA 5

Nous avons fait réagir, à température ambiante, le N-méthylpyrrole avec le mésoxalate d'éthyle [2b] en présence de 10% de BiCl₃ en solution dans le chloroforme. Le produit [6], résultant d'une α substitution électrophile, a pu être isolé avec un rendement de 56%.

Par conséquent, ni la pression, ni la présence d'un catalyseur n'a réussi à produire la ène réaction sur le N-méthylpyrrole, ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique autour de l'atome de l'azote qui n'a pas pu se complexer avec le catalyseur.

Cas du 2,5-Diméthylpyrrole

Il a été décrit²⁷ qu'en opérant à la pression atmosphérique, à température ambiante, le 2,5-diméthylpyrrole [1e] réagit avec le mésoxalate d'éthyle [2b] pour donner naissance à deux produits: le produit [7] résultant de la ène-réaction et le produit [8] qui résulte d'une β -substitution.

Nous avons réalisé cette réaction à 60°C, dans le chloroforme, en présence de 1% de Bi(OTf)₃, dans ces conditions nous n'avons isolé que le produit [8] qui résulte d'une β -substitution.

Ainsi, la ène réaction s'effectue de la même manière que dans le cas du 2,5-diméthylfurane ou du 2,5-diméthylthiophène, mais là encore, une autre réaction entre en compétition avec la ène réaction: la substitution en carbone β qui s'avère plus favorisée en présence d'un acide de Lewis comme le triflate de bismuth.

En conclusion, afin de mettre en évidence le rôle de ces acides de Lewis, plusieurs types de réactions ont été effectués:

- La réaction du 2-méthylfurane avec le mésoxalate d'éthyle, conduit à un produit de substitution sur le carbone en α de l'oxygène.

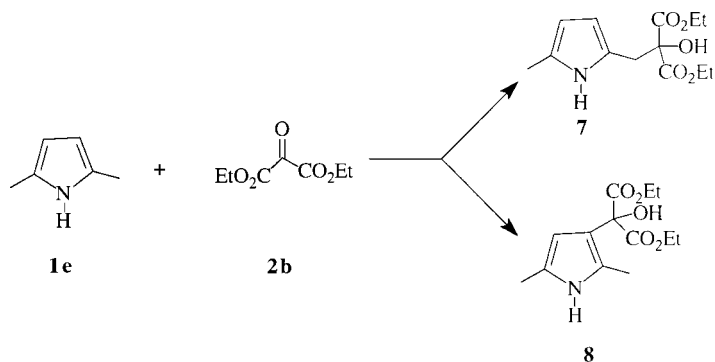


SCHÉMA 6

- Les réactions du 2,5-diméthylfurane avec divers composés carbonylés entraîne la formation des produits de la ène-réaction.
- La réaction du 2,5-diméthylthiophène avec le mésosoxalate permet d'obtenir le produit de la ène-réaction.
- Enfin, le 2,5-diméthylpyrrole réagit avec le mésosoxalate d'éthyle pour donner naissance au produit résultant soit de la ène-réaction, soit de la β -substitution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-250. Les spectres de masse ont été effectués avec un Nermag R 10-10C par impact électronique (IE). Les séparations sur colonne sont effectuées sur gel de silice par chromatographie flash (L'éluant: Chloroforme/Acétate d'éthyle).

Mode opératoire type: Dans un ballon on introduit successivement (voir tableau) le catalyseur, l'hétérocycle et le dérivé carbonylé. On laisse sous agitation (voir tableau).

Le milieu est ensuite traité par 10 ml d'une solution saturée de Na_2CO_3 . On extrait la phase aqueuse.

Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur Na_2SO_4 , les solvants éliminés sous pression réduite.

Le produit obtenu sous forme d'huile est ensuite purifié par séparation sur colonne de silice.

Composé 3b

Réaction effectuée avec 3 équivalents de 2-méthylfurane. Le composé **3b** est obtenu sous forme d'huile.

RMN ^1H (CDCl_3): δ = 3.23 (d, J = 3.0, 1H); 5.92 (d, J = 3.0, 1H); 4.20 (q, J = 7.0, 4H); 3.37 (s, 1H, OH); 2.19 (s, 3H); 1.27 (t, J = 7.0, 6H).

Spectre de masse IE: $[\text{M}]^+ = 256$

Composé 4a

RMN ^1H : δ = 5.91 (d, J = 3, 1H); 5.76 (d, J = 3, 1H); 4.19 (q, J = 7.0, 4H); 3.60 (s, 1H, OH); 3.21 (s, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.30 (t, J = 7, 6H).

Spectre de masse IE: $[\text{M}]^+ = 270$

Composé 4b

RMN ^1H : δ = 6.01 (d, J = 2.8, 1H); 5.80 (d, J = 2.8, 1H); 4.40 (s, 1H, CH); 4.11 (q, J = 7.2, 2H); 3.26 (s, 1H, OH); 2.99 (s, 2H); 2.13 (s, 3H); 1.17 (s, J = 7.2, 3H).

Spectre de masse IE: $[\text{M}]^+ = 198$

Composé 5

Composé déjà décrit:²⁷

Composé 6

RMN ^1H : δ = 6.62 (dd, 1H, 3J = 2.1, 4J = 1.4); 6.08 (dd, 1H, 3J = 3.0, 4J = 1.4); 6.03 (dd, 1H, 3J = 3.0, 3J = 2.1); 1.32 (t, 6H, J = 5.6).

RMN ^{13}C : δ = 169.3 (C=O); 126.9 (Cq); 125.2 (=C-H); 118.6 (Cq); 110.0 (=C-H); 106.5 (=C-H); 76.2 (CH_2); 63.1 (COH); 35.2 (CH_3); 14.0 (CH_3).

Spectre de masse IE: $[\text{M}]^+ = 255$

Composé 8

RMN ^1H : δ = 8.02 (s, 1H, NH); 5.80 (s, 1H); 4.35 (q, J = 7.0, 4H); 3.83 (s, 1H, OH); 2.15 (s, 6H, CH); 1.31 (t, J = 7.0, 6H).

RMN ^{13}C : δ = 170.6 (C=O); 124.4 (Cq); 123.5 (Cq); 116.4 (Cq); 107.7 (C-H); 77.0 (COH); 61.1 (CH_2); 14.0 (CH_3); 13.0 (CH_3); 12.7 (CH_3).

Spectre de masse IE: $[\text{M}]^+ = 269$

REFERENCES

- [1] a) K. Naraska, *Synthesis*, 1 (1991); b) H. Kagan and O. Riant, *Chem. Rev.*, **92**, 1007 (1992); c) T. Oh and M. Reilly, *Org. Prep. Proc.*, **26**, 129 (1994); d) K. Ishihara and H. Yamamoto, *Adv. Catal. Proc.*, **1**, 29 (1995).

- [2] a) N. Irwing-Sax and J. R. Bewis, *Dangerous Properties of Industrial Materials* (Van Nostrand Reinhold, 1989); b) K. Dill and L. E. McGrown, in *Chemistry of Organics Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth* (1994).
- [3] a) M. Wada, E. Takeichi, and T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 990 (1991); b) C. Le Roux, H. Gaspard-Iloughmane, and J. Dubac, *J. Org. Chem.*, **58**, 1835 (1993); c) C. Le Roux, H. Gaspard-Iloughmane, and J. Dubac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **130**, 832 (1993); d) C. Le Roux, C. Ciliberti, H. Laurent-Robert, A. Laporterie, and J. Dubac, *Synlett.*, 1249 (1998).
- [4] a) J. Dubac, M. Labrouillère, A. Laporterie, and J. R. Desmurs, *Eur. Pat. Appl.*, 1996, EP 698, 593, *Chem. Abstr.*, **124**, 316758 y (1996); b) J. R. Desmurs, M. Labrouillère, J. Dubac, A. Laporterie, H. Gaspard-Iloughmane, and F. Metz, *Ind. Chem. Libr.*, 8 (The Roots of Organic Development), 15 (1996); c) J. Dubac, H. Gaspard-Iloughmane, M. Labrouillère, A. Laporterie, and J. R. Desmurs, *Fr. Pat.*, 95.11250 (1995); PCT Intern, 01488 (1996); d) S. Repichet, C. Le Roux, J. Dubac, and J. Desmurs, *Eur. J. Org. Chem.*, 2743 (1998).
- [5] a) C. Le Roux, S. Mandrou, and J. Dubac, *J. Org. Chem.*, **61**, 3885 (1996); b) C. Le Roux and J. Dubac, *Organometallics*, **15**, 4646 (1996).
- [6] C. Le Roux and H. Gaspard-Iloughmane, *J. Org. Chem.*, **59**, 238 (1994).
- [7] L. Peidro, C. Le Roux, A. Laporterie, and J. Dubac, *J. Organomet. Chem.*, **521**, 397 (1996).
- [8] B. Garrigues, F. Gonzaga, H. Robert, and J. Dubac, *J. Org. Chem.*, **62**, 4880 (1997).
- [9] a) H. Robert, B. Garrigues, and J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1161 (1998); b) H. Robert, C. Le Roux, and J. Dubac, *Synlett.*, 1138 (1998); c) H. Laurent-Robert, B. Garrigues, and J. Dubac, *Synlett.*, 1160 (2000).
- [10] D. Prajapati and J. S. Sandhu, *Chem. Lett.*, 1945 (1992).
- [11] a) S. Répichet, C. Le Roux, P. Hernandez, and J. Dubac, *J. Org. Chem.*, **64**, 6467 (1999); b) S. Répichet, C. Le Roux, and J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 9233 (1999).
- [12] M. Wada, T. Fukuma, M. Morioka, T. Takahashi, and N. Miyoshi, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8045 (1997).
- [13] Z. Shen, J. Zhang, H. Zoi, and M. Yang, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2739 (1997).
- [14] A. Boruah, B. Baruah, D. Prajapati, and J. Sandhu, *Synlett.*, 1251 (1997).
- [15] B. Baruah, A. Boruah, D. Prajapati, and J. Sandhu, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1449 (1997).
- [16] a) B. Boyer, E. Keramane, J. Montero, and J. Roque, *Synth. Commun.*, **28**, 1737 (1998); b) E. Keramane, B. Boyer, and J. Roque, *Tetrahedron*, **57**, 1909 (2001).
- [17] B. Boyer, E. Keramane, S. Arpin, J. Montero, and J. Roque, *Tetrahedron*, **55**, 1971 (1999).
- [18] B. Boyer, E. Keramane, J. Roque, and A. Pavia, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 2891 (2000).
- [19] M. Baltork and H. Aliyan, *Synth. Commun.*, **28**, 3943 (1998).
- [20] A. Thakur, A. Boruah, D. Prajapati, and J. Sandhu, *Synth. Commun.*, **30**, 2105 (2000).
- [21] G. Sabitha, R. Babu, E. Redly, and J. Yadav, *Chem. Lett.*, 1074 (2000).
- [22] M. Baltork and H. Aliyan, *Synth. Commun.*, **29**, 2741 (1999).
- [23] M. Baltork, S. Tangestaninegad, H. Aliyan, and V. Mirkhani, *Synth. Commun.*, **30**, 2365 (2000).
- [24] A. Orita, C. Tanahashi, A. Kakuda, and J. Otera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2877 (2000).
- [25] K. Alder and C. Schmidt, *Ber.*, **76**, 183 (1943).
- [26] G. Jenner, J. Rimmelin, F. Antoni, S. Libs, and E. Schleiffer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, II-65 (1981).

- [27] G. Jenner, M. Papadopoulos, J. Jurczak, and T. Kozluz, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5747 (1984).
- [28] J. Jurczak, T. Kozluk, S. Pikul, and P. Salanski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1447 (1983).
- [29] a) H. Kotsuki, S. Kitagawa, H. Nishizawa, and T. Tokoroyama, *J. Org. Chem.*, **43**, 1471 (1978); b) H. Kotsuki, H. Nishizawa, S. Kitagawa, M. Ochi, N. Yamasaki, K. Matsuoka, and T. Tokoroyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 544 (1979).
- [30] R. Helder and H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.*, **7**, 605 (1972).
- [31] J. M. Barker, R. Huddleston, and S. Shutler, *J. C. S. Perkin I*, 2483 (1975).
- [32] a) H. Kuhn and K. Gollnick, *Tetrahedron Lett.*, **19**, 1909 (1972); b) H. Kuhn and K. Gollnick, *Chem. Ber.*, **106**, 674 (1973).
- [33] D. N. Reinhoudt and C. G. Kouwenhoven, *Tetrahedron*, **30**, 2093 (1974).
- [34] D. N. Reinhoudt, W. P. Trompenaars, and J. Geever, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 4777 (1976).
- [35] C. Corral, J. Lissavetzky, and I. Manzanares, *Synthesis*, 29 (1997).
- [36] a) L. Mandell and W. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6198 (1957); b) R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux, and H. Prinzbach, *Helvetica Chimica Acta*, **51**, 888 (1968); c) W. Noland and C. Lu, *J. Org. Chem.*, **45**, 4573 (1980).
- [37] a) A. Shultz and M. Shen, *Tetrahedron Lett.*, 2969 (1979); b) M. Shen and A. Shultz, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3347 (1981).
- [38] a) L. Carpino and D. Barr, *J. Org. Chem.*, **31**, 764 (1965); b) J. Vernon, M. Ahmed, and J. Moran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 1084 (1977); c) A. Kozikowski, W. Floyd, and M. Kerniak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 582 (1977); d) R. Kaesler and E. Legoff, *J. Org. Chem.*, **47**, 4779 (1982).
- [39] a) R. Bansal, A. McCulloch, and A. McInnes, *Can. J. Chem.*, **47**, 2391 (1969); b) P. Anderson, M. Christy, E. Engelhardt, G. Lundell, and G. Ponticello, *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 213 (1977); c) R. Matheson, A. McCulloch, A. McInnes, and D. Smith, *Can. J. Chem.*, **57**, 2743 (1979); d) R. Bansal, A. McCulloch, and A. McInnes, *Can. J. Chem.*, **46**, 1472 (1970).
- [40] A. Bourgeois-Curry and J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **129**, 490 (1992).