

Réaction Hétéro-Diels-Alder : Synthèse d'oxazinotétrahydroquinolines et isoquinolines

Abderrahim Tahdi, Soumia Lafquih Titouani* et Mohamed Soufiaoui**

Laboratoire de Chimie des Plantes et de Synthèse Organique et Bioorganique, Associé au CNCPRST, Université Mohammed V, Faculté des Sciences B.P. 1014 R.P. Rabat, Maroc.

Received 3 March 1997; accepted 23 October 1997

Abstract : Hetero-Diels-Alder reactions opposing enamines (dihydroquinoline and dihydroisoquinoline derivatives) to substituted nitrosoalkenes are described. The stereoselectivity and regioselectivity of the reactions are discussed. New fused oxazinotetrahydroquinoline and oxazinotetrahydroisoquinoline structures are reported. © 1997 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

La réaction d'hétérocycloaddition [4+2] entre les diènes conjugués et les oléfines constitue une voie intéressante dans la construction de composés hétérocycliques à six chaînons. Grâce au grand choix actuel d'hétérodiènes et d'hétérodiénophiles, le domaine de la chimie des hétérocycles s'enrichit de plus en plus.

Les premières hétérocycloadditions utilisant les α -nitrosoalcènes comme hétérodiènes ont été décrites par Gilchrist et al ¹⁻⁴ en les opposant à des systèmes diéniques conjugués. Les auteurs ont obtenu des dérivés de 1,2-oxazines avec une haute régiosélectivité (Schéma 1).

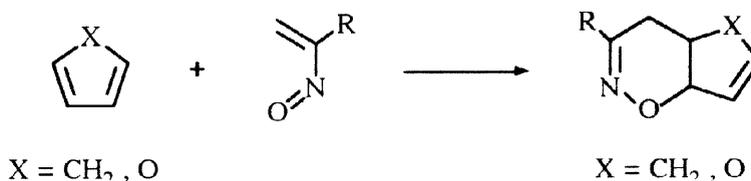


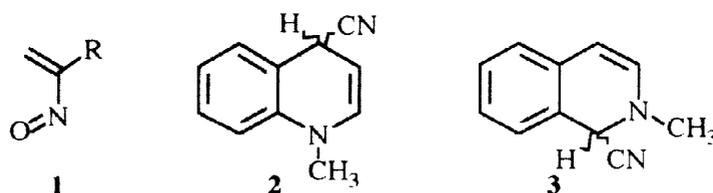
Schéma 1

La littérature rapporte un seul protocole expérimental pour cette hétérocycloaddition. Il consiste à mener la réaction dans le dichlorométhane anhydre contenant le diénophile en excès, l'oxime de l' α -halogénocétone et le carbonate de sodium. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures. Toutes les réactions décrites dans les travaux antérieurs, mettant en œuvre l'oxime de l' α -halogénocétone avec les enamines ⁵⁻⁷, se caractérisent par leur régiospécificité et se font via un mécanisme en deux étapes^{3,8}.

Dans ce travail, nous apportons une contribution à l'étude de la réactivité des α -nitrosoalcènes 1 agissant

** Prof. M. Soufiaoui, Fax. 212 7 77 54 40 ou 212 7 70 31 20.

comme hétérodiènes substitués et générés *in situ* à partir des oximes α -halogénocétone en milieu légèrement basique^{8,9}. Ces α -nitrosoalcènes sont opposés aux énamines³⁻⁵ cycliques dérivant de la dihydroquinoline **2** et de la dihydroisoquinoline **3**, pris comme diénophiles.



RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons examiné les effets de la variation des quantités des réactants et du milieu réactionnel en utilisant le cyclohexane, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le benzène comme solvant. Nous avons relevé que le meilleur rendement en adduits est obtenu dans le dichlorométhane avec des quantités équimoléculaires de l'hétérodiène et de l'hétérodiénophile en présence du carbonate de sodium et en un temps n'excédant pas 2 heures.

Pour tenter d'élucider davantage les mécanismes régissant la formation des cycles oxaziniques, nous avons traité les dérivés énaminiques **2** et **3** avec les oximes de l' α -bromocétone en l'absence et en présence du carbonate de sodium. L'action de l'oxime de l' α -bromocétone, précurseur de l' α -nitrosoalcène, avec le diénophile **2**, dans le dichlorométhane en présence ou en l'absence du carbonate de sodium anhydre conduit aux adduits **5** et **6**. Par contre le comportement de la même oxime avec le diénophile **3** conduit à un seul adduit **7** (Schéma 2).

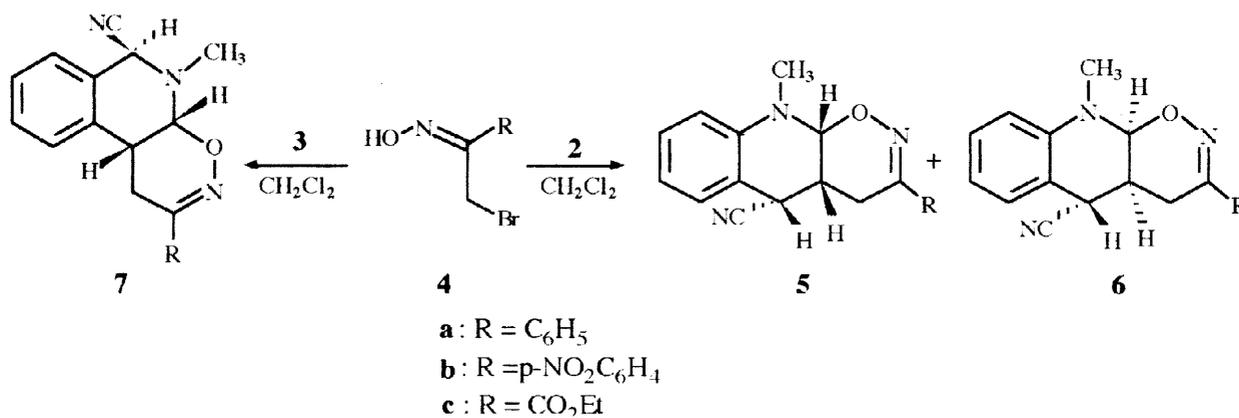


Schéma 2

Iskander et al¹⁰ ont étudié l'addition concertée de l' α -nitrosoalcène sur le 1-méthoxycyclohexa-1,3-diène. Les auteurs ont indiqué l'obtention de deux stéréoisomères cis et trans (Schéma 3). La configuration trans, avec $J = 9\text{Hz}$, résulte d'une ouverture et refermeture du cycle oxazinique de configuration cis caractérisé par $J = 7\text{Hz}$.

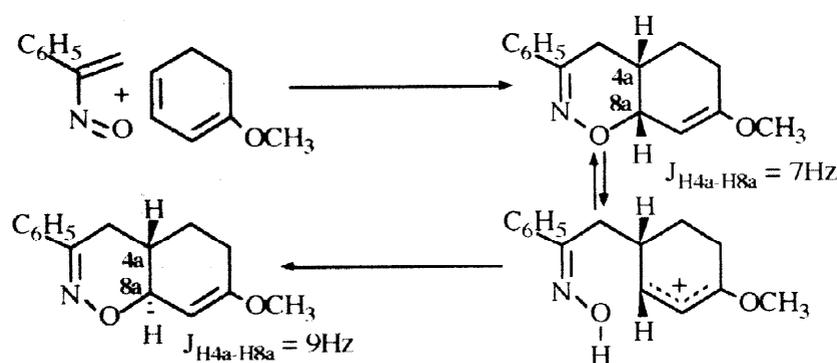


Schéma 3

Dans le cas des oxazines, objet de ce travail, nous avons isolé avec l'hétérodiène **4c**, un seul stéréoisomère **5c**. Par contre, avec les hétérodiènes **4a**, **4b**, nous avons obtenu un mélange de deux stéréoisomères (**5a**, **6a**) et (**5b**, **6b**) avec **5a** et **5b** largement majoritaires. Quelle que soit la nature du groupement R de l'hétérodiène, la réaction est régiospécifique. La stéréosélectivité de la réaction est dirigée par le centre chiral C₄ du diénophile **2**. Les stéréoisomères **5a-c** résultent de l'approche privilégiée, anti par rapport au groupement nitrile porté par le C₄. Les caractéristiques spectroscopiques des produits nouvellement synthétisés confirment les structures proposées et par voie de conséquence la régiospécificité et la stéréosélectivité de la réaction de cycloaddition des hétérodiènes issus des oximes α -halogéocétone **4** avec l'hétérodiénophile **2**. Les déplacements chimiques des stéréoisomères **5a-c** et particulièrement les constantes de couplage reliant les protons H_{4a}, H₅ et H_{10a}. Le proton H₅ est pseudoaxial et donne lieu à un couplage marqué ($J = 12,5\text{ Hz}$) avec H_{4a} qui est en position trans-axiale. Les protons H_{10a} et H_{4a} adoptent une disposition cis avec $J_{H_{10a}-H_{4a}} = 1,7\text{ Hz}$. L'examen des modèles moléculaires corrobore ces paramètres spectroscopiques (Figure 1). L'angle dièdre entre H_{10a} et H_{4a} est proche de 65°.

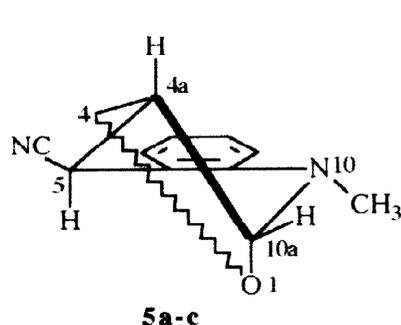


Figure 1

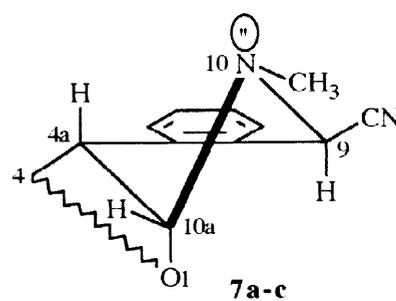


Figure 2

Le proton H_{4a} des stéréoisomères **6a-b**¹¹, adopte une disposition cis par rapport à H₅ et H_{10a}. Les constantes de couplage $J_{H_{4a}-H_5}$ et $J_{H_{4a}-H_{10a}}$ sont respectivement d'environ 6 Hz et 2 Hz. La régiospécificité de la réaction est confirmée par la RMN du carbone-13 grâce au déplacement chimique du carbone C_{10a} adjacent aux deux hétéro-

atomes azote et oxygène, $\delta C_{10a} = 87$ ppm¹².

S'agissant des adduits **7a-c**, les paramètres de RMN ¹H indiquent en particulier la disposition cis des deux protons de jonction H_{4a} et H_{10a}, compte tenu de la valeur de la constante de couplage de l'ordre de 3 Hz qui les relie. La régiospécificité de la réaction est aussi établie par le déplacement chimique de C_{10a} en RMN du carbone 13 : δC_{10a} est de 87 ppm, valeur pratiquement identique à celle relevée pour les hétérocycloadduits **5a**, **5b**, **5c**. Le caractère stéréospécifique de la réaction n'est vraisemblablement gouverné ni par le centre chiral C₁ ni par le N-Me du diénophile **2** d'après l'examen des modèles moléculaires.

CONCLUSION

En conclusion, il ressort des premiers résultats de cette étude :

1°/ La réaction d'hétérocycloaddition avec l'hétérodiénophile **2** peut se faire avec ou sans carbonate de sodium pris comme base. Cette dernière est par contre indispensable dans le milieu réactionnel avec l'hétérodiénophile **3**

2°/ La durée des réactions est ramenée à 2 heures au lieu de 24 heures comme décrit dans la littérature.

3°/ L'aspect concerté^{1b,1c,3} et la régiospécificité de la réaction d'hétérocycloaddition découlent respectivement des données spectroscopiques RMN ¹H et ¹³C et de l'absence de l'équilibre cycle (cis) - chaîne - cycle (trans) comme rapportée dans les travaux antérieurs^{3,10}. Nos dérivés 1,2-oxaziniques constituent, à notre connaissance, les premiers exemples résultant d'une réaction hétéro-Diels-Alder à partir des diénophiles énaminiques cycliques.

Nous étendons cette étude à l'addition des mêmes hétérodiènes avec d'autres hétérodiénophiles énaminiques pour asseoir davantage le mécanisme concerté proposé en cherchant à combiner les analyses mécanistiques avec des calculs *ab initio*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris au moyen d'un appareil Büchi 510. Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés avec des appareils BRUKER respectivement (200 ; 300 MHz) et (50 ; 75 Hz). Les produits ont été enregistrés dans CDCl₃ avec le TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage en hertz. Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre Varian MAT 311. Les spectres IR ont été pris avec un appareil PERKIN ELMER 577. Les produits étant dispersés en phase solide dans KBr à 5 %. Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées avec des plaques d'alumine, prêtes à l'emploi, avec indicateur de fluorescence. L'éluant est un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (9/1). Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service centrale de microanalyse de C.N.R.S. de Lyon. La préparation des diénophiles 1-méthyl-4-cyano-1,4-dihydroquinoline **2** et le 1-cyano-2-méthyl-1,2-dihydroisoquinoline **3** a été réalisée respectivement selon les protocoles opératoires décrits par la littérature^{6,13}. Les oximes de l' α -bromocétone **4a**, **4b** et **4c** sont synthétisés selon les méthodes décrites par Korten¹⁴ et Smith¹⁵.

Mode opératoire général : Synthèse des composés à structure oxazinique

A une solution de $2 \cdot 10^{-3}$ moles de diénophile dans 50ml de dichlorométhane anhydre, sont ajoutés $2 \cdot 10^{-3}$ moles de l'oxime de l' α -bromoacétone et 10^{-2} moles de carbonate de sodium anhydre. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince jusqu'à épuisement du diénophile. Après un temps variant entre 1 et 2 heures, le mélange réactionnel est filtré. La phase organique est concentrée à l'évaporateur rotatif. Le solide ainsi obtenu est traité par un mélange ($H_2O-CHCl_3$). Après décantation, la phase organique est séparée, séchée sur le chlorure de calcium et évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

*3-phényl-5-cyano-10-méthyl-4a,10a-dihydro-4H-(1,2-oxazino)-[6,5-b] quinoline

L'oxime de l' α -bromoacétophénone ($2 \cdot 10^{-3}$ moles : 0,428 g), le 1-méthyl-4-cyano-1,4-dihydroquinoline ($2 \cdot 10^{-3}$ moles : 0,34g) conduit au mélange des deux oxazines **5a** et **6a**. Par recristallisation dans l'éthanol, le produit **5a** est isolé pur. $F^\circ C$ 170-172; Rdt. : 66%; ir. $\nu_{cm^{-1}}$ 2230 (CN); Anal. $C_{19}H_{17}N_3O$ Calc. : C, 75.25; H, 5.61 Tr. : C, 75.38; H, 5.59; sm, m/z : 303 (M^+), 286 ($M^+ - OH$, 100%). **5a** : RMN $^1H(CDCl_3)$: $\delta N-CH_3=3,20$ (s.3H); $\delta H_4=3,14$ (m.2H), $J_{H4ax-H4eq}=18,7$, $J_{H4ax-H4a}=5,2$, $J_{H4eq-H4a}=3,4$; $\delta H_{4a}=2,80$ (m.1H), $J_{H4a-H10a}=1,8$, $J_{H4a-H5}=12,5$, $J_{H4a-H4ax}=5,2$, $J_{H4a-H4eq}=3,4$; $\delta H_5=4,16$ (d.1H), $J_{H5-H4a}=12,5$; $\delta H_{10a}=5,06$ (d.1H), $J_{H10a-H4a}=1,8$; $\delta H_{arom}=6,80-7,90$. RMN ^{13}C : $\delta N-CH_3=37,80$; $\delta C_3=153,30$; $\delta C_4=28,00$; $\delta C_{4a}=30,9$; $\delta C_5=31,50$; $\delta C_{10a}=86,40$.

*3-(4-nitrophényl)-5-cyano-10-méthyl-4a,10a-dihydro-4H-(1,2-oxazino)-[6,5-b] quinoline

L'oxime de l' α -bromo-4-nitroacétophénone ($2 \cdot 10^{-3}$ moles : 0,518 g) et le 1-méthyl-4-cyano-1,4-dihydroquinoline ($2 \cdot 10^{-3}$ moles : 0,34g) donne un mélange des deux oxazines **5b** et **6b**. Par recristallisation dans l'éthanol, le produit **5b** est isolé pur. $F^\circ C$ = 206-208; Rdt : 75% ; ir. $\nu_{cm^{-1}}$: 2230 (CN); Anal. $C_{19}H_{16}N_4O_3$ Cal. : C, 65.52; H, 4.59 Tr. : C, 65.67; H, 4.61; ms, m/z : 348 (M^+), 331 ($M^+ - OH$, 100%). **5b** : RMN $^1H(CDCl_3)$: $\delta N-CH_3=3,23$ (s.3H); $\delta H_4=3,17$ (m.2H), $J_{H4ax-H4eq}=18,3$, $J_{H4ax-H4a}=5,9$, $J_{H4eq-H4a}=2,6$; $\delta H_{4a}=2,90$ (m.1H), $J_{H4a-H10a}=1,6$, $J_{H4a-H5}=12,5$, $J_{H4a-H4ax}=5,9$, $J_{H4a-H4eq}=2,6$; $\delta H_5=4,13$ (d.1H), $J_{H5-H4a}=12,5$; $\delta H_{10a}=5,14$ (d.1H), $J_{H10a-H4a}=1,6$; $\delta H_{arom}=6,80-8,40$. RMN ^{13}C : $\delta N-CH_3=37,90$; $\delta C_3=151,40$; $\delta C_4=28,00$; $\delta C_{4a}=30,70$; $\delta C_5=33,60$; $\delta C_{10a}=87,00$.

*3-éthoxycarbonyl-5-cyano-10-méthyl-4a,10a-dihydro-4H-(1,2-oxazino)-[6,5-b] quinoline

L' α -bromo-2-hydroxyiminopropanoate d'éthyle ($2 \cdot 10^{-3}$ moles : 0,42 g) et le 1-méthyl-4-cyano-1,4-dihydroquinoline ($2 \cdot 10^{-3}$ moles : 0,34g) donne l'oxazine **5c**. $F^\circ C$ = 182-183; Rdt. : 78% ; ir. $\nu_{cm^{-1}}$: 1700 (CO), 2230 (CN); Anal. $C_{16}H_{17}N_3O_3$ Calc. : C, 64.21; H, 5.68 Tr. : C, 64.32; H, 5.59; sm, m/z : 299 (M^+), 282 ($M^+ - OH$, 100%). **5c** : RMN $^1H(CDCl_3)$: $\delta N-CH_3=3,18$ (s.3H); $\delta H_4=2,99$ (m.2H), $J_{H4ax-H4eq}=19,0$, $J_{H4ax-H4a}=6,6$, $J_{H4eq-H4a}=3,3$; $\delta H_{4a}=2,75$ (m.1H), $J_{H4a-H5}=12,0$; $\delta H_5=3,94$ (d.1H), $J_{H5-H4a}=12,0$; $\delta H_{10a}=5,04$ (s.1H), $J_{H10a-H4a}=0$; $\delta CO_2C_2H_5$: 4,37(q); 1,39(t), $J=7,0$; $\delta H_{arom}=6,70-7,40$. RMN ^{13}C : $\delta N-CH_3=37,80$; $\delta C_3=148,40$; $\delta C_4=27,00$; $\delta C_{4a}=29,90$; $\delta C_5=31,20$; $\delta C_{10a}=87,70$; $\delta CO_2C_2H_5$: 162,40; 62,30; 13,90.

*3-phényl-9-cyano-10-méthyl-4a,10a-dihydro-4H-(1,2-oxazino)-[6,5-c] isoquinoline

L'oxime de l' α -bromoacétophénone ($2 \cdot 10^{-3}$ moles : 0,428 g), le 1-cyano-2-méthyl-1,2-dihydroisoquinoline ($2 \cdot 10^{-3}$ moles : 0,43g) conduit à l'oxazine **7a**. $F^\circ C$ = 142-143; Rdt. : 74%; ir. $\nu_{cm^{-1}}$: 2230 (CN); Anal.

$C_{10}H_{17}N_3O$ Calc.: C, 75.25; H, 5.61 Tr. : C, 75.41; H, 5.56.; sm. m/z : 303 (M^+), 286 ($M^+ - OH$, 100%).

(2.10⁻³moles : 0,43g) conduit à l'oxazine **7a**. F°C = 142-143; Rdt. : 74%; ir, $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 2230 (CN); Anal.

C₁₉H₁₇N₃O Calc.: C, 75.25; H, 5.61 Tr. : C, 75.41; H, 5.56.; sm, m/z : 303 (M⁺), 286 (M⁺- OH, 100%).

7a : RMN ¹H(CDCl₃) : $\delta_{\text{N-CH}_3}$ =2,85 (s.3H); $\delta_{\text{H}_{4\text{ax}}}$ =2,96(dd); $\delta_{\text{H}_{4\text{eq}}}$ =3,08 (dd), $J_{\text{H}_{4\text{ax}}-\text{H}_{4\text{eq}}}$ =18,2, $J_{\text{H}_{4\text{ax}}-\text{H}_{4a}}$ =6,8, $J_{\text{H}_{4\text{eq}}-\text{H}_{4a}}$ =5,5; $\delta_{\text{H}_{4a}}$ =3,50 (m.1H), $J_{\text{H}_{4a}-\text{H}_{4\text{ax}}}$ =6,8, $J_{\text{H}_{4a}-\text{H}_{4\text{eq}}}$ =5,5, $J_{\text{H}_{4a}-\text{H}_{10a}}$ =6,8; δ_{H_9} =5,08 (s.1H); $\delta_{\text{H}_{10a}}$ =4,95 (d.1H), $J_{\text{H}_{10a}-\text{H}_{4a}}$ =3,2; $\delta_{\text{H}_{\text{arom}}}$ =7,30-7,70. RMN ¹³C : $\delta_{\text{N-CH}_3}$ =39,90; δ_{C_3} =154,00; δ_{C_4} =27,30; $\delta_{\text{C}_{4a}}$ =31,90; δ_{C_9} =54,40; $\delta_{\text{C}_{10a}}$ =85,70.

*3-(4-nitrophényl)-9-cyano-10-méthyl-4a,10a-dihydro-4H-(1,2-oxazino)-[6,5-c] isoquinoline

L'oxime de l' α -bromo-4-nitroacétophénone (2.10⁻³moles : 0,518 g), le 1-cyano-2-méthyl-1,2-dihydroisoquinoline (2.10⁻³moles : 0,43g) donne l'oxazine **7b**. F°C = 235-237; Rdt. : 60%; ir, $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 2230 (CN); Anal. C₁₉H₁₆N₄O₃ Calc. : C, 65.52; H, 4.59 Tr. : C, 65.56; H, 4.52.; sm, m/z : 348 (M⁺), 331 (M⁺- OH, 100%). **7b** : RMN ¹H(DMSO d₆) : $\delta_{\text{N-CH}_3}$ =2,86 (s.3H); $\delta_{\text{H}_{4\text{ax}}}$ =3,24(dd); $\delta_{\text{H}_{4\text{eq}}}$ =3,44 (dd), $J_{\text{H}_{4\text{ax}}-\text{H}_{4\text{eq}}}$ =18,6, $J_{\text{H}_{4\text{ax}}-\text{H}_{4a}}$ =6,4, $J_{\text{H}_{4\text{eq}}-\text{H}_{4a}}$ =3,8; $\delta_{\text{H}_{4a}}$ =3,64 (m.1H); δ_{H_9} =5,48 (s.1H); $\delta_{\text{H}_{10a}}$ =5,15 (d.1H), $J_{\text{H}_{10a}-\text{H}_{4a}}$ =3,0; $\delta_{\text{H}_{\text{arom}}}$ =6,80-8,10. RMN ¹³C : $\delta_{\text{N-CH}_3}$ =40,1; δ_{C_3} =152,60; δ_{C_4} =26,70; $\delta_{\text{C}_{4a}}$ =31,30; δ_{C_9} =53,30; $\delta_{\text{C}_{10a}}$ =86,90.

*3-éthoxycarbonyl-9-cyano-10-méthyl-4a,10a-dihydro-4H-(1,2-oxazino)-[6,5-c] isoquinoline

L' α -bromo-2-hydroxyiminopropanoate d'éthyle (2.10⁻³moles : 0,42 g) et le 1-cyano-2-méthyl-1,2-dihydroisoquinoline (2.10⁻³moles : 0,34g) donne l'oxazine **7c** F°C = 127-129° C; Rdt. : 65%; ir, $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 1700 (CO), 2230 (CN); Anal. C₁₆H₁₇N₃O₃ Calc.: C, 64.21; H, 5.68 Tr. : C, 64.17; H, 5.63. sm, m/z : 299 (M⁺), 282 (M⁺- OH, 100%). **7c** : RMN ¹H(CDCl₃) : $\delta_{\text{N-CH}_3}$ =2,86 (s.3H); $\delta_{\text{H}_{4\text{ax}}}$ =2,76(dd); $\delta_{\text{H}_{4\text{eq}}}$ =3,16 (dd), $J_{\text{H}_{4\text{ax}}-\text{H}_{4\text{eq}}}$ =19,1, $J_{\text{H}_{4\text{ax}}-\text{H}_{4a}}$ =6,6, $J_{\text{H}_{4\text{eq}}-\text{H}_{4a}}$ =3,75; $\delta_{\text{H}_{4a}}$ =3,43 (m.1H); δ_{H_9} =5,03 (s.1H); $\delta_{\text{H}_{10a}}$ =4,95 (d.1H), $J_{\text{H}_{10a}-\text{H}_{4a}}$ =2,9; $\delta_{\text{H}_{\text{arom}}}$ =6,70-7,20. RMN ¹³C : $\delta_{\text{N-CH}_3}$ =40,40; δ_{C_3} =145,20; δ_{C_4} =25,60; $\delta_{\text{C}_{4a}}$ =30,60; δ_{C_9} =54,20; $\delta_{\text{C}_{10a}}$ =87,70; $\delta_{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}$: 164,30; 61,80; 13,80.

REFERENCES ET NOTE

1. a) Diels, O.; Blom, J.H.; Koll, W., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1925**, 443, 242-262. b) Schmidt, R., *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 3242-3251. c) Kempe, U.M., Das Gupta, T.K.; Blatt, K.; Gygas, P.; Felix, D.; Eschenmoser, A., *Helv. Chim. Acta*, **1972**, 55, 2187-2198. d) Desimoni, G.; Tacconi, G., *Chem. Rev.*, **1975**, 75, 651-692. e) Riediker, M.; Graf, W., *Helv. Chim. Acta*, **1979**, 62, 205-223. f) Boger, D.L., *Tetrahedron*, **1983**, 39, 2865-2939.
2. a) Faragher, R.; Gilchrist, T.L., *J.C.S., Chem. Comm.*, **1976**, 581 - 582.
b) Faragher, R.; Gilchrist, T.L., *J.C.S., Perkin Trans. I*, **1979**, 249 - 257.
3. Gilchrist, T.L.; Robert, T.G., *J.C.S., Perkin Trans. I*, **1983**, 1283 - 1292.
4. Davies, D.E.; Gilchrist, T.L.; Robert, T.G., *J.C.S., Perkin Trans. I*, **1983**, 1275 - 1281.
5. Gilchrist, T.L.; Lingham, D.A.; Roberts, T.G., *J.C.S. Chem. Comm.*, **1979**, 1089-1091.
6. Gilchrist, T.L.; Roberts, T.G., *J.C.S. Chem. Comm.*, **1978**, 847- 849.
7. Coco, M.T.; Maccioni, A.; Plumitallo, A.; Cannas, M.; Marongiu, G., *Tetrahedron*, **1984**, 40, 2041-2045.
8. Bravo, P.; Gaudiano, G.; Ponti, P.P.; Umami-Ronchi, A., *Tetrahedron*, **1970**, 26, 1315 - 1330.
9. Ainley, A.D.; King, H., *Proc. Roy. Soc.*, **1937**, 60, 125.
10. Iskanderl, G. M.; Gulta, V.S., *J.C.S., Perkin Trans. I*, **1982**, 1891 - 1895.
11. Les données RMN ¹H des produits minoritaires **6a-b** sont difficilement exploitables sauf pour les doublets de faible intensité des protons H_{10a} et H₅ en RMN ¹H **6a** : $\delta_{\text{H}_{10a}}$ = 5,08 ppm (d, $J_{\text{H}_{10a}-\text{H}_{4a}}$ = 2,4 Hz); δ_{H_5} = 4,23 ppm (d, $J_{\text{H}_5-\text{H}_{4a}}$ = 5,3 Hz). **6b** : $\delta_{\text{H}_{10a}}$ = 5,30 ppm (d, $J_{\text{H}_{10a}-\text{H}_{4a}}$ = 2,1 Hz); δ_{H_5} = 4,70 ppm (d, $J_{\text{H}_5-\text{H}_{4a}}$ = 7,2 Hz).
12. Soufiaoui, M.; Jazouli, H., *J. Heterocyclique Chem.*, **1990**, 27, 1931 - 1932.
13. UFF, B.C.; Kershaw, J.R.; Chhabra, S.R., *J. C. S., Perkin Trans. II*, **1974**, 1146-1153; Chhabra, S.R.; Kershaw, J.R.; UFF, B.C., *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3199 - 3200.
14. Korten, H.; Scholl, R., *Ber.*, **1901**, 34.
15. Smith, J. H.; Heidema, J. H.; Kaiser, E. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 9276 - 9277.