

## MISE AU POINT

## LA RÉACTION DE PUMMERER : ASPECTS ET APPLICATIONS

A. HEDHLI, A. BAKLOUTI

*Laboratoire de chimie structurale organique, Département de chimie,  
Faculté des sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en juin 1995, accepté en octobre 1995)

**I. Introduction**

C'est en 1909 que Pummerer avait rapporté les premiers résultats de la réaction de l'acide phénylsulfinylacétique avec des acides minéraux [1]. Il obtenait le thiophénol et l'acide glyoxylique qui sont en fait le résultat de l'hydrolyse du sulfure intermédiaire [2].

Actuellement le terme "Réaction de Pummerer" couvre toutes les réactions dans lesquelles un sulfoxyde possédant au moins un hydrogène en alpha est converti en sulfure  $\alpha$ -fonctionnel [3] (schéma 1).

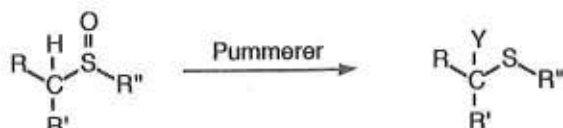
Y = OH, OCOR, Halogène, OR, SR, NR<sub>2</sub>, etc.

Schéma 1

En réalité, plusieurs autres réactions ressemblent, du point de vue mécanisme, à la réaction de Pummerer. Citons parmi elles la réaction de Polonovski, de Stevens, de Vilsmeier, de Sommelet-Hauser et la réaction d'halogénéation des sulfures. Pour des raisons de clarté, ce mémoire sera consacré uniquement à la réaction de Pummerer proprement dite et les réactions citées plus haut ne seront par conséquent pas traitées ici.

**II. Mécanisme**

Le mécanisme de la réaction de Pummerer a été discuté dans plusieurs travaux [3-8]. L'idée générale qui se dégage des différentes études mécanistiques correspond à une activation préalable du sulfoxyde par un électrophile E<sup>+</sup> qui se lie à l'oxygène attaché au soufre, pour le transformer en un bon groupement partant. L'hydrogène en alpha du soufre se trouve alors assez mobile et la perte des éléments EOH à partir de l'intermédiaire oxysulfonium 2 fournit un ion sulfénium 3. Cet ion réagit avec le nucléophile Y<sup>-</sup> pour conduire au sulfure  $\alpha$ -substitué 4 (schéma 2).

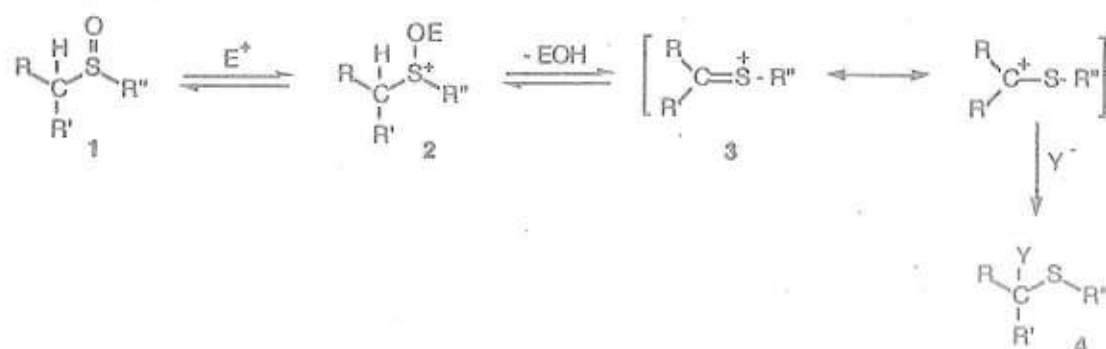


Schéma 2

Le nucléophile peut être une espèce de charge négative ou neutre, provenant du milieu réactionnel (réaction intermoléculaire) ou appartenant au sulfoxyde (réaction intramoléculaire).

Dans certains cas, la réaction est catalysée par une base comme la pyridine, la triéthylamine, la lutidine, etc. [3].

Les réactifs d'activation du sulfoxyde couramment utilisés sont l'anhydride acétique [9, 10], l'anhydride trifluoroacétique (TFAA) [11, 12], l'acide p-toluènesulfonique [13-15], le bromure de tert-butyle [16, 17], les acides de Lewis [18] et les acides minéraux [1, 2, 19, 20].

### III. Les différents types de réaction de Pummerer

#### A. Réaction de Pummerer "normale"

Parmi les réactifs employés dans la réaction de Pummerer, l'anhydride acétique est de loin le plus utilisé. L'acétate de sodium [21, 22] est parfois ajouté et sert de catalyseur basique et aussi de nucléophile. Le produit de la réaction est le sulfure  $\alpha$ -acétoxylé. La réaction est généralement effectuée à reflux de l'anhydride acétique, mais lorsque des conditions plus douces sont exigées, l'anhydride acétique est remplacé par l'anhydride trifluoroacétique [11, 23]. L'anhydride acétique et le TFAA constituent les réactifs "standard" de la réaction de Pummerer, qualifiée dans ce cas de "normale".

La réaction de Pummerer est générale puisqu'elle a lieu aussi bien en série hydrocarbonée [24] qu'en série fluorée [25] (schéma 3). Elle peut être asymétrique [26] ou diastéréosélective [27]. Elle est à la base de plusieurs synthèses organiques comme celles des sulfures  $\alpha,\beta$ -insaturés [28, 29], des S,S-thioacétals de formylphosphonate [30] ou des aldéhydes [31, 32].

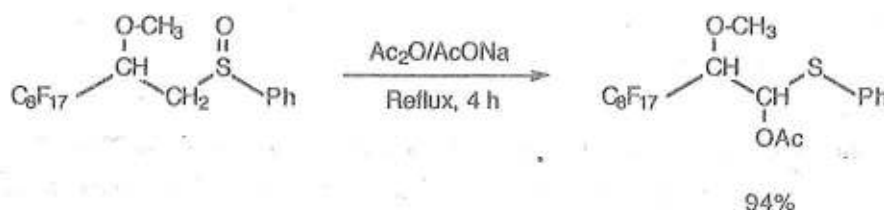


Schéma 3

Plusieurs variantes de cette réaction qui diffèrent les unes des autres par la nature du réactif et celle des produits obtenus, ont été rapportées. Nous passons en revue dans ce qui suit, les plus connues d'entre elles.

### B. Réaction fluoro-Pummerer

La réaction fluoro-Pummerer transforme un sulfoxyde en sulfure  $\alpha$ -fluoré. Elle est généralement réalisée par action du DAST (diéthylaminotrifluorure de soufre) en présence d'un acide de Lewis [33, 34] (schéma 4).

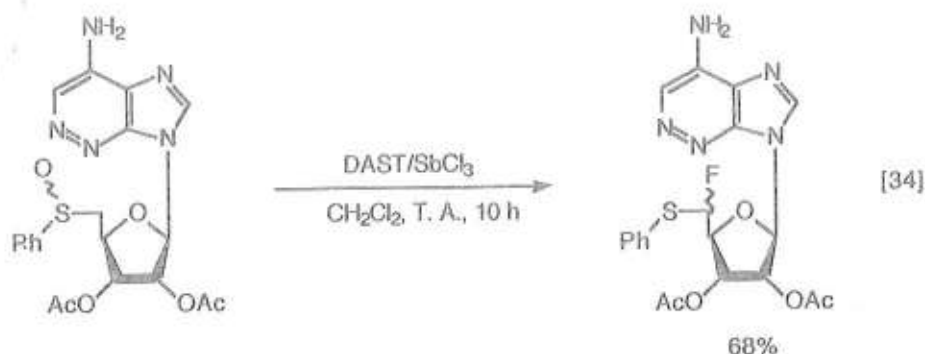


Schéma 4

Le mécanisme de la réaction est semblable à celui décrit pour la réaction de Pummerer normale (schéma 5) [33].

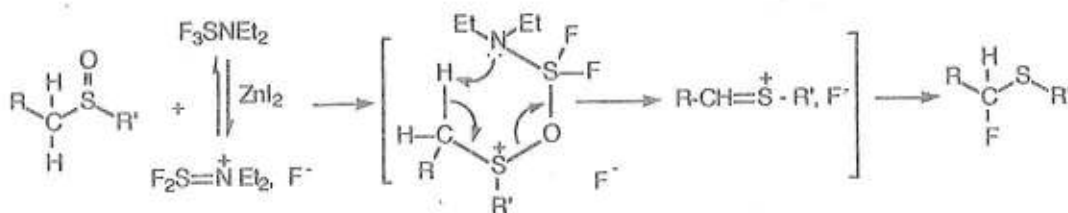


Schéma 5

La réaction fluoro-Pummerer est souvent utilisée dans la synthèse de composés vinyliques fluorés [35-38]. C'est ainsi que pour certaines structures, le sulfure  $\alpha$ -fluoré obtenu par l'action du DAST est oxydé en sulfoxyde, à partir duquel par élimination, on peut accéder à l'alcène fluoré [37] (schéma 6).

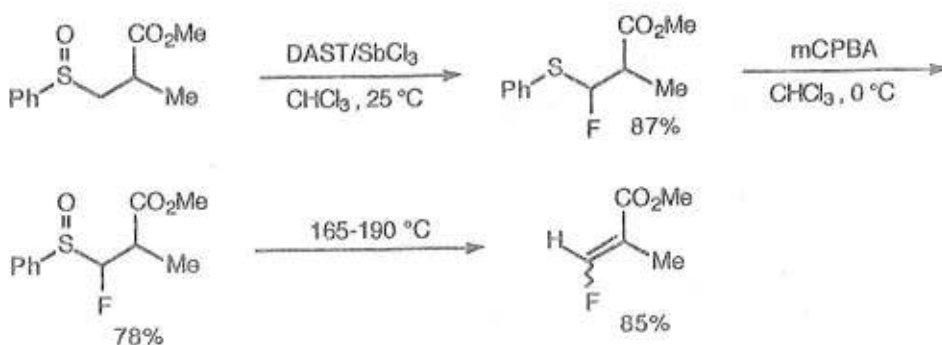


Schéma 6

### C. Réaction sila-Pummerer

Réalisée pour la première fois par Brook [39], la réaction sila-Pummerer est d'une grande importance tant sur le plan mécanistique que synthétique. Elle correspond au réarrangement d'un sulfoxyde  $\alpha$ -trialkylsilylé en  $\alpha$ -siloxysulfure, souvent sans apport de réactifs.

Le mécanisme de cette transformation est décrit dans le schéma 7 dans le cas du (triméthylsilyl)méthyl phényl sulfoxyde [39].

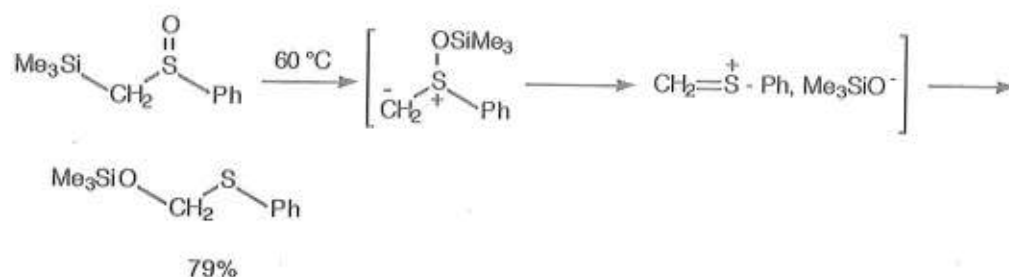


Schéma 7

Le schéma 7 décrit la réaction sila-Pummerer comme étant une transformation intramoléculaire de sulfoxydes silylés. Mais cette réaction peut également avoir lieu à partir de sulfoxydes non silylés moyennant l'utilisation de réactifs de silylation comme le *tert*-butyldiméthylsilyl trifluorométhanesulfonate [40, 41], les acétals de cétènes silylés [42-44] ou les halogénures de triméthylsilyle [45, 46]. Le schéma 8 reproduit des exemples de réaction sila-Pummerer réalisée moyennant les deux premiers types de réactifs.

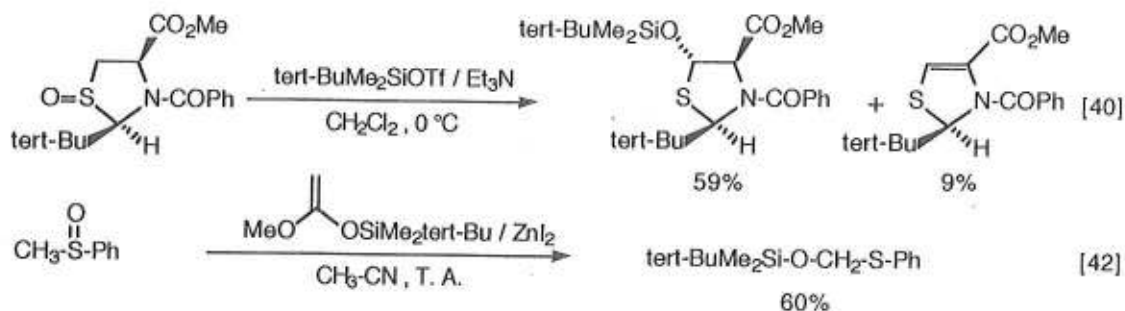


Schéma 8

Les sulfoxydes  $\alpha$ -trialkylsilylés sont souvent thermiquement instables et leur préparation par oxydation des sulfures silylés correspondants [47-49] se traduit dans certains cas par l'obtention directe du produit de Pummerer [50-52]. Ce dernier peut à son tour évoluer et permettre un accès facile aux aldéhydes [51] (schéma 9).

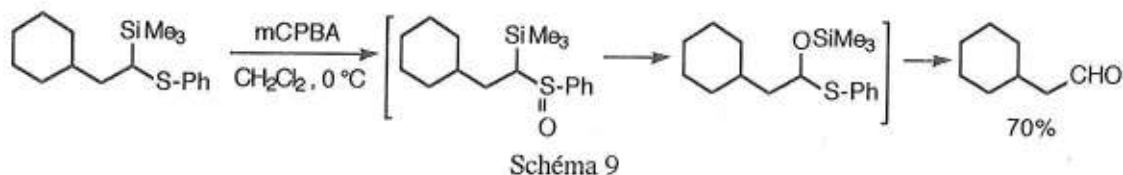


Schéma 9

Les applications de la réaction sila-Pummerer sont nombreuses et notamment celles relatives à la synthèse des hétérocycles [52, 53], des cétones [54] et des thioesters [45]. La réaction sila-Pummerer peut être stéréosélective comme on peut le constater sur l'exemple du schéma 10 [55].

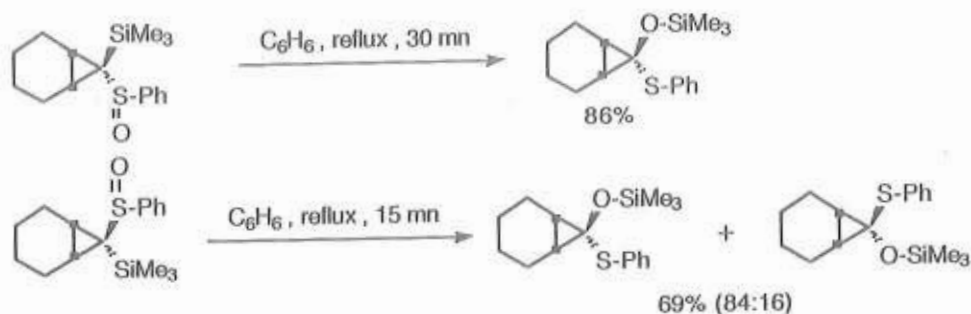


Schéma 10

#### D. Réaction sélénio-Pummerer

La liaison Se-O dans les sélénoxydes est plus polarisée que S-O dans les sulfoxydes. L'oxygène du sélénoxyde devient ainsi plus nucléophile, donc plus réactif [56]. C'est pourquoi les réactions sélénio-Pummerer ont lieu généralement à des températures beaucoup plus faibles que celles requises pour les sulfoxydes [57, 58]. La différence de réactivité des sélénoxydes en comparaison avec celle des sulfoxydes est illustrée à travers l'exemple reproduit dans le schéma 11 [59].

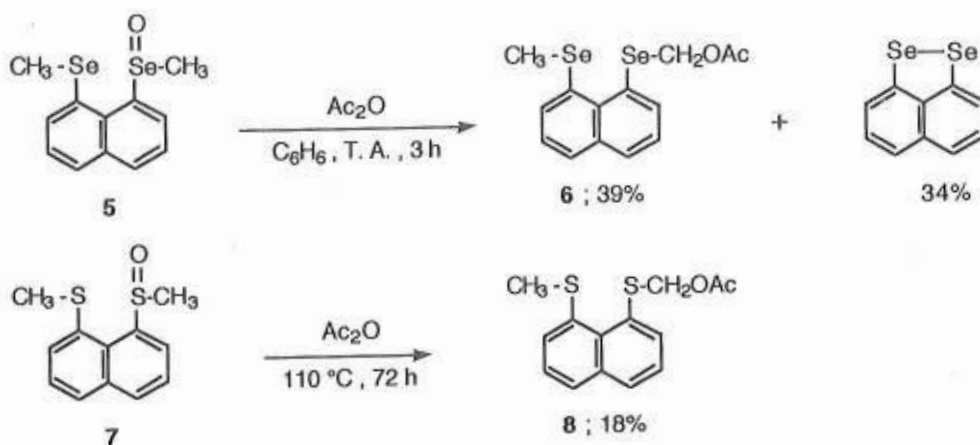
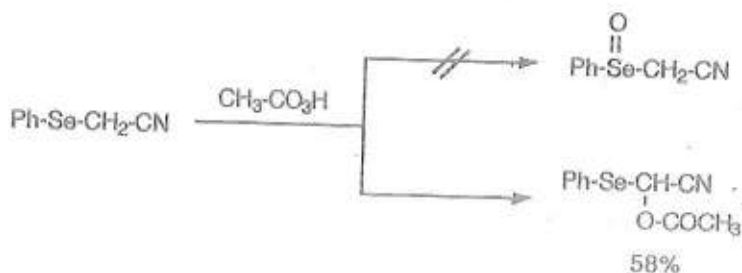


Schéma 11

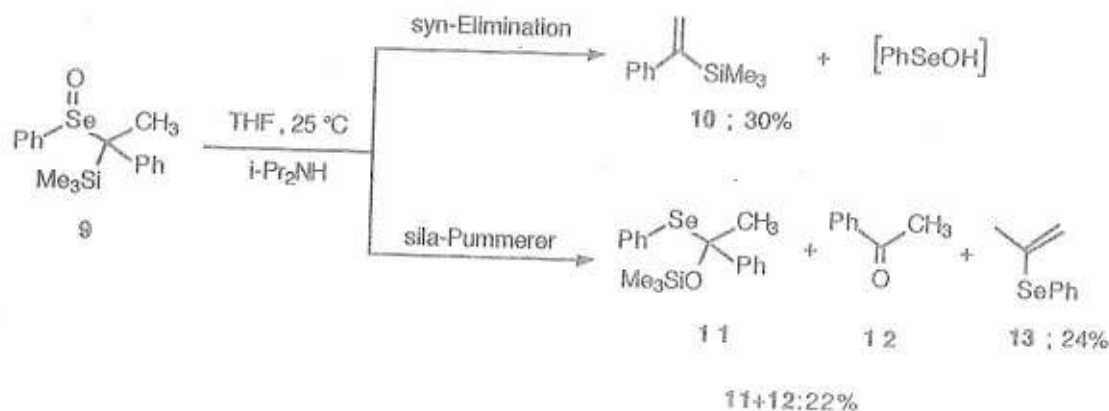
Le rendement en produit de Pummerer **6** (39%) du sélénioxyde **5** est nettement supérieur à celui obtenu à partir du sulfoxyde **7** (**8**; 18%) et ce malgré les conditions plus vigoureuses (110 °C, 72 h) qui sont appliquées.

La facilité de la réaction sélénio-Pummerer apparaît également à travers les tentatives de préparation des sélénioxydes en oxydant un séléniure par un peroxyde. Selon cette procédure, le sélénioxyde n'a pu être isolé; il est directement converti en produit de Pummerer [60] (schéma 12).



Des résultats analogues ont été observés lorsque l'oxydation du sélénure est réalisée, par le peroxyde d'hydrogène [61, 62].

Contrairement aux sulfoxydes  $\alpha$ -silylés qui se réarrangent selon la réaction sila-Pummerer décrite plus haut, les sélénoxydes  $\alpha$ -silylés subissent des réactions compétitives d'élimination et de sila-Pummerer. La décomposition du sélénoxyde **9** conduit au vinylsilane **10** après une syn-élimination et aux composés **11-13** par réarrangement sila-Pummerer [63] (schéma 13).



La prédominance de la syn-élimination pour les sélénoxydes  $\alpha$ -silylés et de la sila-Pummerer pour les sulfoxydes  $\alpha$ -silylés peut être liée à la plus grande facilité de rupture de la liaison C-Se, plus fragile que C-S. Cependant, pour certains sélénoxydes  $\alpha$ -silylés de structure bien déterminée, la réaction sila-Pummerer est favorisée et peut être mise à profit dans diverses synthèses [64-66].

#### E. Réaction additive de Pummerer

La réaction additive de Pummerer a lieu avec les sulfoxydes  $\alpha,\beta$ -insaturés. Elle se traduit par l'addition de deux molécules de nucléophile à la double liaison C=C; il en résulte une fonctionalisation des deux carbones de la double liaison par des substituants qui peuvent être identiques ou différents.

La première attaque nucléophile se produit sur le carbone bêta du sulfoxyde déjà activé par l'électrophile  $E^+$  et conduit à un ion thionium  $\beta$ -fonctionnel. Une deuxième attaque nucléophile sur ce dernier au niveau du carbone alpha, conduit au sulfure saturé (schéma 14).

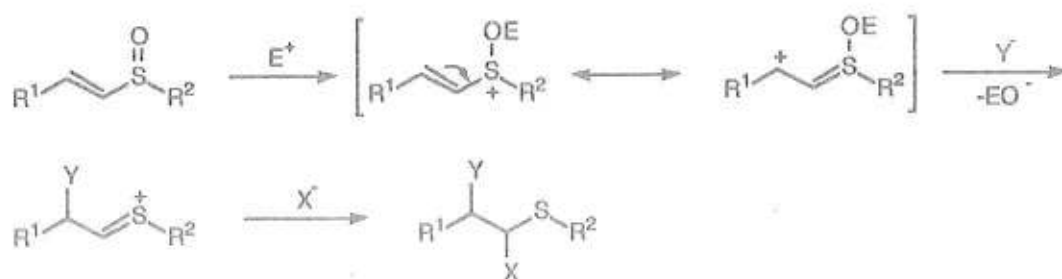


Schéma 14

La réaction additive de Pummerer peut évoluer selon un processus 3,3-sigmatropique. Le schéma 15 reproduit les deux principales voies [67] de cette évolution avec l'une conduisant à un produit ouvert (voie 1) et l'autre à un adduit cyclique (voie 2).

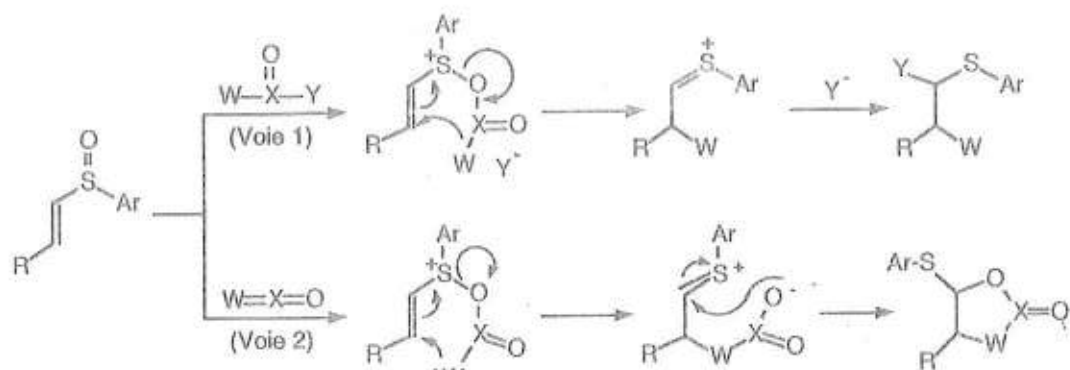


Schéma 15

Avec les réactifs courants de la réaction de Pummerer comme l'anhydride acétique ou le TFAA, la réaction additive de Pummerer fournit généralement le sulfure diacétoxylé [68-72] ou difluoroacétoxylé [73-76] attendus (schéma 16).

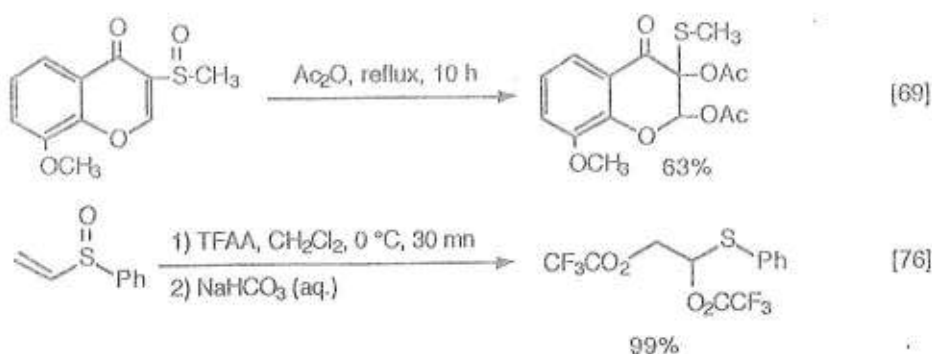
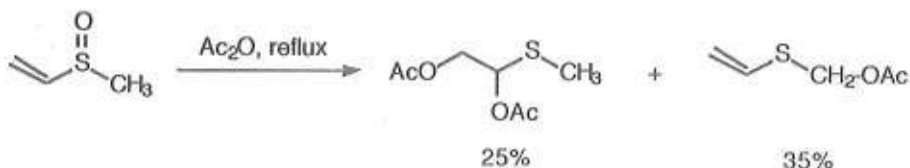
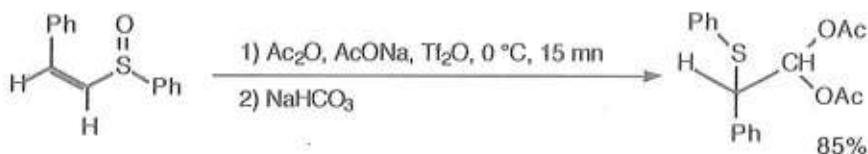


Schéma 16

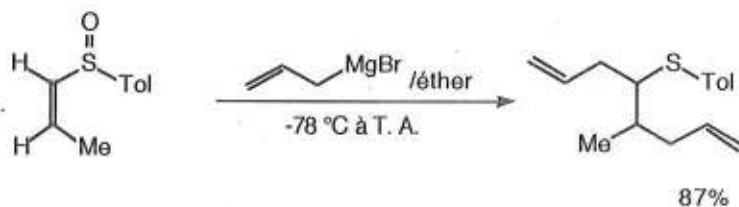
Mais dans certains cas [77], le produit de la réaction de Pummerer normale peut se former également (schéma 17).



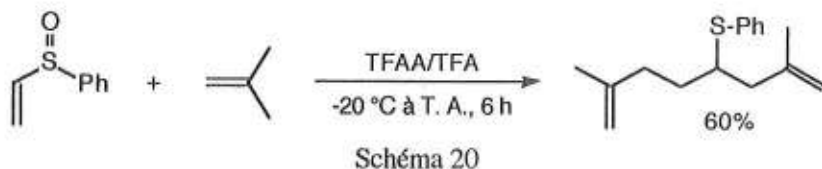
Pour certaines structures, la migration du soufre [78] conduisant à une apparente  $\beta,\beta$ -double fonctionalisation (schéma 18) peut avoir lieu suite à une réaction additive de Pummerer.



L'action d'un organomagnésien [79] peut conduire, par réaction additive de Pummerer avec les sulfoxydes  $\alpha,\beta$ -insaturés considérés comme accepteurs de Michael, à la formation d'une liaison carbone-carbone, conformément au schéma 19.



D'autres réactifs comme les acétals de cétènes silylés [80] et les alcènes [81] (schéma 20) peuvent également conduire à la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone.



La double fonctionalisation des sulfoxydes insaturés par la réaction additive de Pummerer couvre en fait une plus large gamme de fonctions puisque c'est grâce à cette méthode que des dérivés  $\alpha,\beta$ -dichlorés [82, 83],  $\alpha,\beta$ -bis(dithioacétoxylés) [84],  $\alpha,\beta$ -diméthoxylés [85] et  $\alpha$ -méthoxy- $\beta$ -chlorés [86] ont été préparés.

L'une des applications majeures de la réaction additive de Pummerer est la réaction de cycloaddition réalisée généralement avec les chlorocétènes comme réactifs [87-90]. Lorsque le sulfoxyde de départ est chiral, la réaction peut être utilisée dans des synthèses asymétriques impliquant un transfert de chiralité du soufre au carbone [89] (schéma 21).



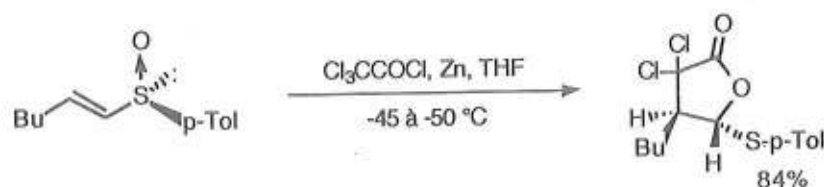


Schéma 21

Pour certaines structures de sulfoxydes insaturés, la réaction additive de Pummerer s'accompagne d'une cyclisation intramoléculaire, lorsqu'elle est réalisée en utilisant le chlorure d'acétyl comme réactif [91-93] (schéma 22).

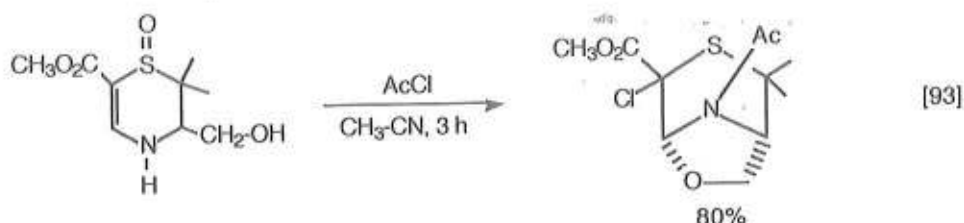


Schéma 22

### F. Réaction vinylogue de Pummerer

Les vinylsulfoxydes ayant des hydrogènes allyliques peuvent subir la réaction vinylogue de Pummerer dont le mécanisme est décrit dans le schéma 23. Parce que ce mécanisme met en jeu un carbocation allylique, deux sites d'attaque nucléophile sont alors possibles et la réaction peut conduire à deux produits.

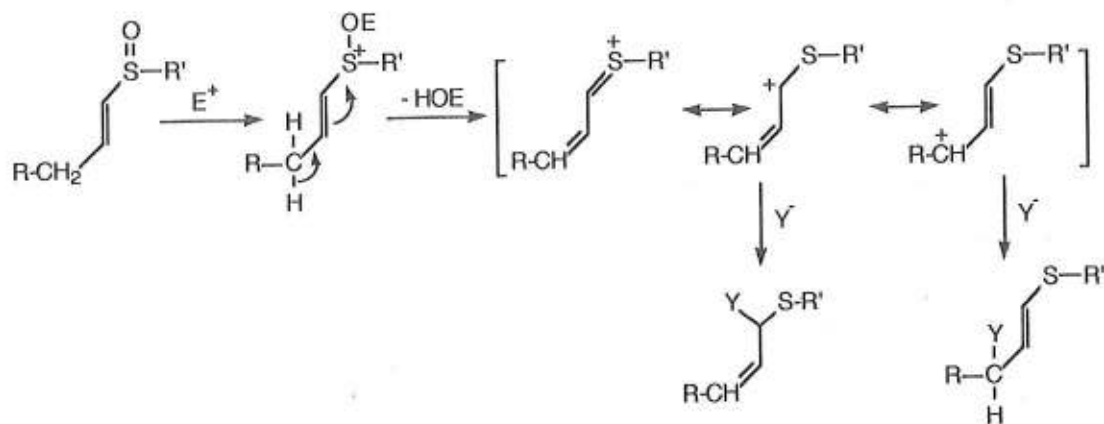
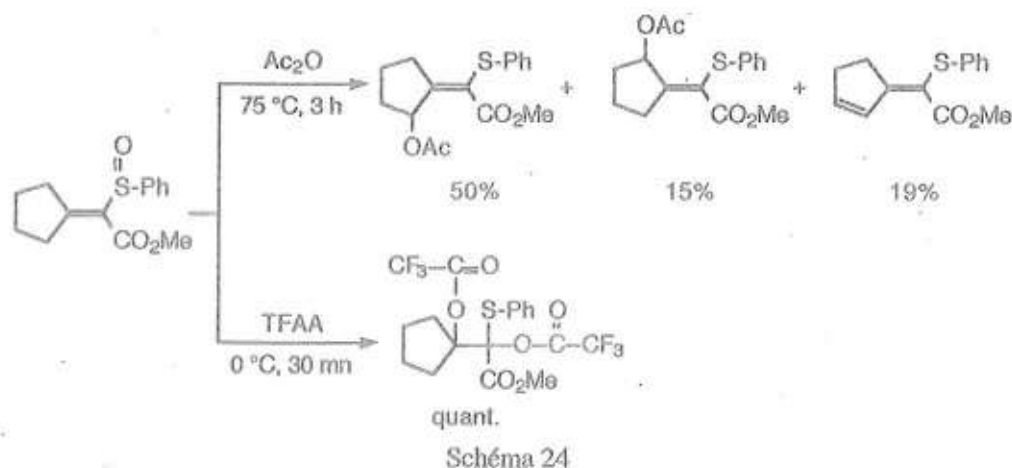


Schéma 23

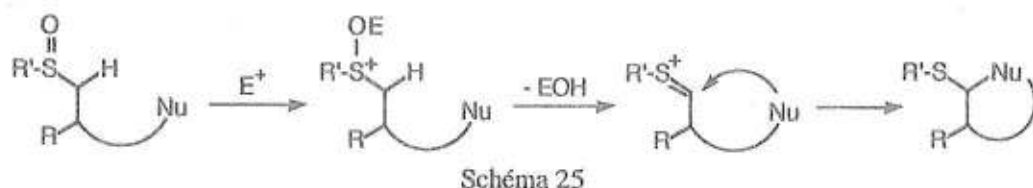
Comme les deux réactions additive et vinylogue de Pummerer ont lieu avec le même vinylsulfoxyde de départ, c'est le choix des conditions opératoires qui va orienter la réaction vers l'un ou l'autre des deux processus [94] (schéma 24).



L'application principale de la réaction vinylogue de Pummerer est l'obtention de sulfure à fonction allylique [95]. Lorsque l'insaturation du sulfoxyde est éloignée du soufre (sulfoxyde  $\beta,\gamma$ -insaturé), c'est la réaction de Pummerer normale qui fournit le sulfure à fonction allylique [96, 97].

#### G. Réaction intramoléculaire de Pummerer

C'est une réaction de Pummerer classique pour laquelle le nucléophile appartient à la molécule du sulfoxyde de départ. Le produit de la réaction est un composé cyclique résultant de l'attaque du nucléophile Nu sur l'ion thionium, intermédiaire de Pummerer (schéma 25).



La nature et la position du nucléophile peuvent être très variées, ce qui donne à cette réaction, communément appelée réaction intramoléculaire de Pummerer, un large champ d'application dans le domaine de la synthèse des composés cycliques. Les nucléophiles couramment cités sont des atomes de carbone, d'oxygène ou d'azote. Ils conduisent à des cycles à 5, 6 ou 7 chaînons par la formation d'une nouvelle liaison carbone-carbone, oxygène-carbone ou azote-carbone.

##### 1. Formation de liaison carbone-carbone

Les carbones nucléophiles appartiennent souvent à des oléfines ou des cycles aromatiques. Lors de la cyclisation, l'attaque nucléophile a lieu sur le  $\alpha$ -thiocarbocation (intermédiaire de Pummerer). Les hydrogènes en alpha du sulfoxyde sont généralement activés par un groupement carbonyle placé en position bêta. Les substrats sont alors des  $\alpha$ -sulfinylcétones [98-103], des  $\alpha$ -sulfinylacétamides [104-107] ou des  $\alpha$ -sulfinylesters [108]; mais des substrats n'ayant pas de groupement carbonyle peuvent également se cycliser [109].

Le mode de cyclisation des alcènes par le processus de Pummerer dépend des effets électroniques des substituants de la double liaison C=C. Ainsi, la cyclisation des *N*-alcényl- $\alpha$ -

(méthylsulfinyl)acétamides (schéma 26) conduit à des lactames à 5 ou 6 chaînons, selon que le carbone terminal de la double liaison C=C est substitué ou non [110].

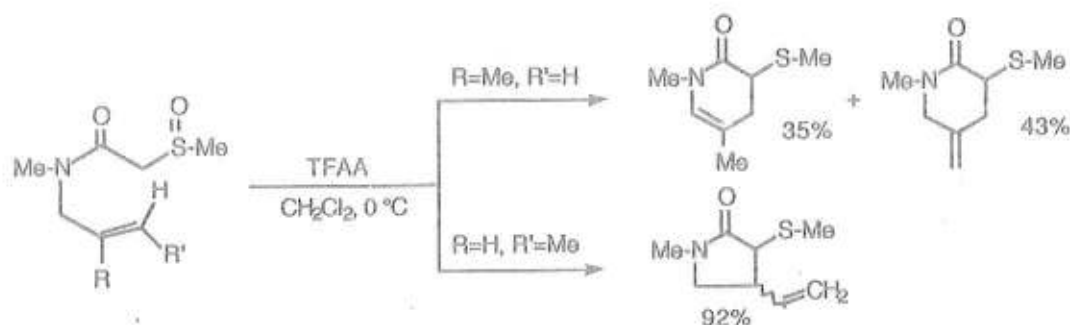


Schéma 26

La cyclisation cationique des oléfines via le processus de Pummerer a été l'étape clé dans plusieurs synthèses comme celles de l'érythrine [104], d'alcaloïdes indoliques [111-118], de cyclopenténones [15] ou du benzomorphanone [119].

Quand le nucléophile est un cycle aromatique [108, 120], la substitution électrophile engendrant la cyclisation est plus facile lorsque le cycle aromatique est enrichi en électrons par des groupements donneurs [121]. Sur l'exemple reproduit dans le schéma 27, le rendement en dérivé bicyclique passe de 37 à 97 % quand le cycle aromatique devient porteur d'un méthyle [122].

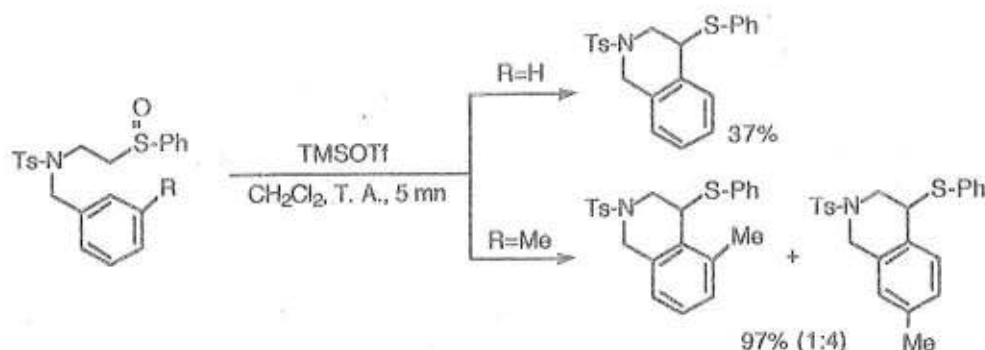


Schéma 27

## 2. Formation de liaison oxygène-carbone

Les sulfoxydes possédant un groupement carboxyle [123-125] ou hydroxyle [126-128] peuvent être le siège d'une réaction de cyclisation intramoléculaire basée sur la nucléophilie de l'oxygène.

Le mécanisme n'est cependant pas le même pour les deux groupements. Avec le carboxyle, la réaction débute par l'acétylation de la fonction acide suivie de l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène [123] (schéma 28).

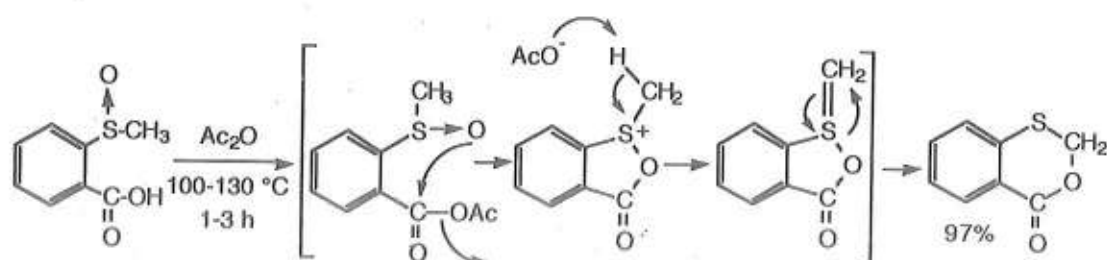


Schéma 28

Avec les sulfoxydes hydroxylés, c'est l'oxygène du groupement hydroxyle qui attaque l'intermédiaire cationique de Pummerer [127] (schéma 29).

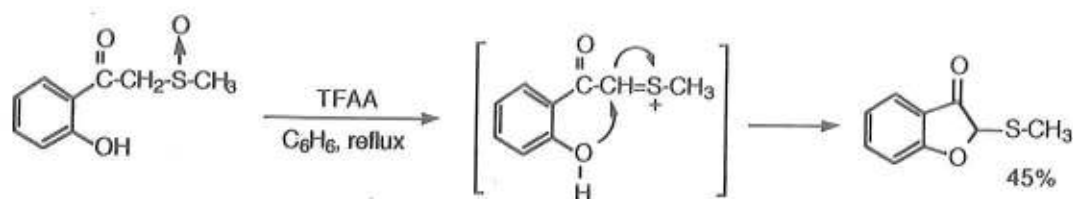


Schéma 29

### 3. Formation de liaison azote-carbone

L'azote nucléophile qui intervient dans la réaction intramoléculaire de Pummerer appartient généralement à un groupement amide. Ce sont donc les sulfonamides qui se réarrangent en cycles à 4 [129], à 5 [127, 130], à 6 [68, 123, 131] ou à 7 [130] atomes (schéma 30).

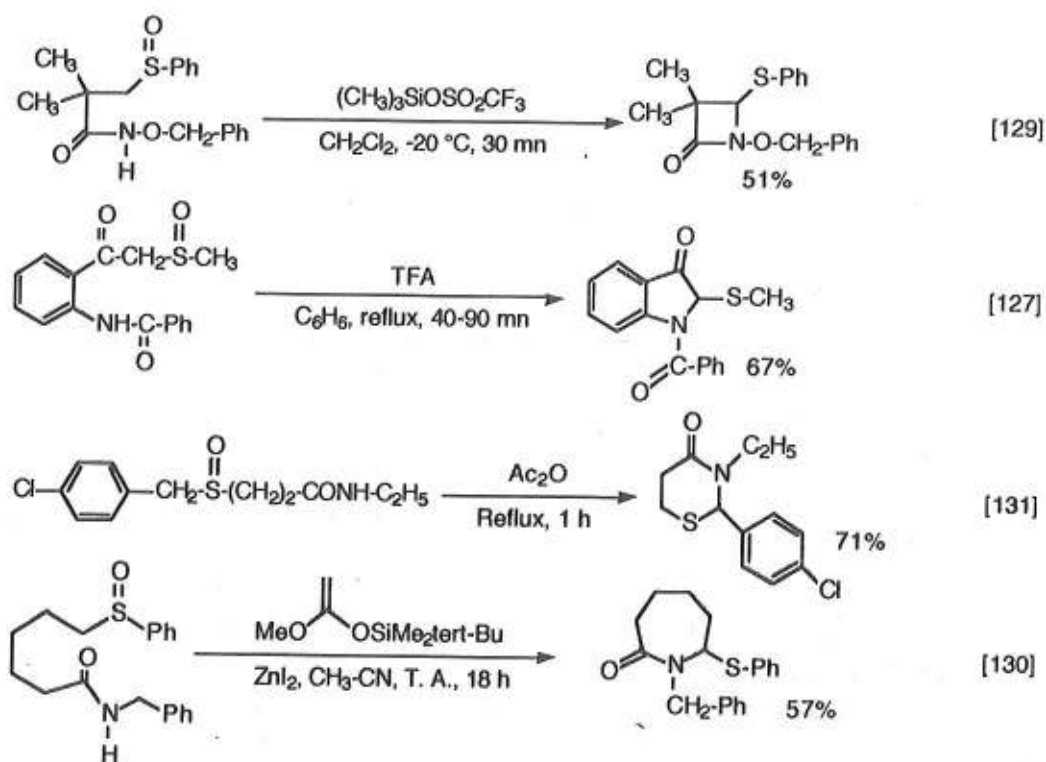


Schéma 30

### H. Réaction étain-Pummerer

Contrairement au cas du silicium pour lequel la réaction sila-Pummerer est très étudiée, les dérivés de l'étain conduisant à la réaction étain-Pummerer n'ont pas connu le même développement [132-134].

Les sulfoxydes  $\alpha$ -stannylés, produits de base pour cette réaction, se distinguent de leurs homologues silylés par leur inertie vis-à-vis de l'anhydride acétique et leur stabilité thermique. En présence de chlorures d'acides, ils évoluent selon un processus déstannilatif [133] (schéma 31).

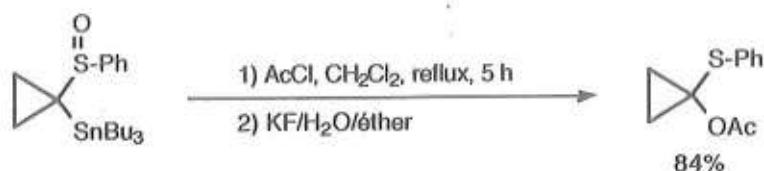


Schéma 31

### I. Réaction interrompue de Pummerer

La réaction de Pummerer normale correspond à une attaque nucléophile sur l'atome de carbone de l'ion sulfénium formé à partir du sulfoxyde de départ (schéma 2). Dans la réaction interrompue de Pummerer, l'attaque du nucléophile Nu a lieu sur l'atome de soufre de l'intermédiaire 14 pour conduire au composé 15 [135] (schéma 32).

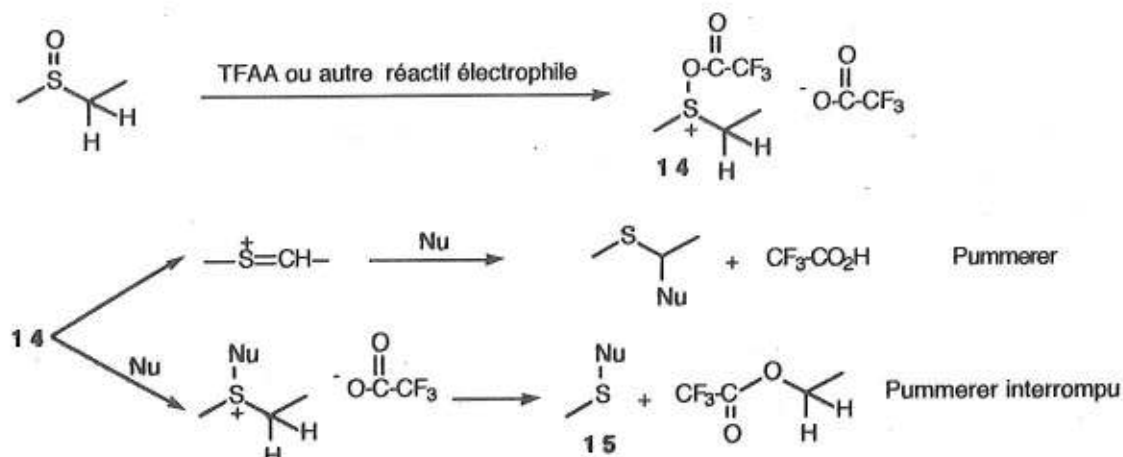


Schéma 32

Le schéma 33 reproduit un exemple de ce type de réaction dans lequel l'atome d'azote du pyrrole, riche en électrons et en position ortho par rapport au groupement éthylsulfinyle, constitue le nucléophile [136].

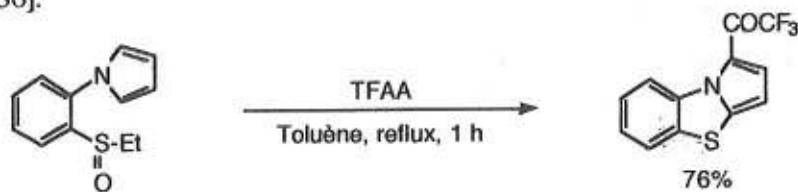


Schéma 33

## Références

- 1 R. Pummerer, *Ber.*, 1909, 42, 2282.
- 2 R. Pummerer, *Ber.*, 1910, 43, 1401.
- 3 a - O. De Lucchi, U. Miotti et G. Modena, *Org. Reactions*, 1991, 40, 157-405.  
b - S. Warren, *Chem. Ind. (London)*, 1980, 824.
- 4 a - S. Oae et T. Numata, *Isot. Org. Chem.*, 1980, 5, 45; C. A. 1981, 94, 46279 s.  
b - T. Numata, O. Itoh, T. Yoshimura et S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 257.  
c - S. Wolfe et P. M. Kazmaier, *Can. J. Chem.*, 1979, 57, 2388.
- 5 J. H. Tillett, *Chem. Rev.*, 1976, 76, 747.
- 6 M. Cinquini, S. Colonna et A. Maia, *Chimica e Industria*, 1980, 62, 685.
- 7 W. E. Parham et M. D. Bhavsar, *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 2686.
- 8 W. E. Parham et L. D. Edwards, *J. Org. Chem.* 1968, 33, 4150.
- 9 R. Tanikaga, Y. Yabuki, N. Ono et A. Kaji, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2257.
- 10 C. E. Adams, F. J. Walker et K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 420.
- 11 A. K. Sharma et D. Swern, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 1503.
- 12 R. Tanikaga, Y. Hiraki, N. Ono et A. Kaji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 41.
- 13 Y. Oikawa et O. Yonemitsu, *Tetrahedron*, 1974, 30, 2653.
- 14 Y. Oikawa et O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 1118.
- 15 H. Ishibashi, M. Okada, H. Komatsu, M. Ikeda et Y. Tamura, *Synthesis*, 1985, 643.
- 16 A. Dossena, R. Marchelli et G. Casnati, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 370.
- 17 A. Dossena, R. Marchelli et G. Casnati, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1981, 2737.
- 18 I. K. Stamos, *Tetrahedron Lett.* 1985, 23, 2787.
- 19 W. J. Kenney, J. A. Walsh et D. A. Davenport, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4019.
- 20 J. M. McIntosh et R. K. Leavitt, *Can. J. Chem.*, 1985, 63, 3313.
- 21 S. Iriuchijima, K. Maniwa et G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 4280.
- 22 S. Iriuchijima, K. Maniwa et G. Tsuchihashi, *Agr. Biol. Chem.*, 1976, 40, 2396.
- 23 H. Sugihara, R. Tanikaga et A. Kaji, *Synthesis*, 1978, 881.
- 24 A. B. Bueno, M. C. Carreno, J. L. Ruano et A. Rubio, *Tetrahedron Asymm.*, 1992, 3, 251.
- 25 A. Hedhli, S. Szonyi, A. Baklouti et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 1994, 69, 133.
- 26 K. Yasuyuki, S. Norio et Y. Naoki, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34, 4063.
- 27 S. Huiwen, H. Yuichi, S. Masanobu, S. Kenj, S. Koza et K. Takanobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, 66, 2603.
- 28 J. Durman, J. I. Grayson, P. G. Hunt et S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1986, 1939.
- 29 P. Bakusis et M. L. F. Bakusis, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2569.
- 30 T. H. Kim et D. Y. Oh, *Synthetic Commun.*, 1994, 24, 2313.
- 31 P. Bravo, M. Pregnotato et G. Resnati, *Tetrahedron Asymm.*, 1991, 2, 1105.
- 32 A. Hedhli, A. Baklouti et A. Cambon, *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, 6877.
- 33 J. R. Mc Carthy et N. P. Peet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 735.
- 34 M. J. Robins et S. F. Wnuk, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 5729.
- 35 M. L. Boys, E. W. Collington, H. Finch, S. Swanson et J. F. Whitehead, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 3365.
- 36 J. R. Mc Carthy, E. T. Jarvi, D. P. Matthews, M. L. Edwards et N. J. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 1127.
- 37 G. Krishnan et P. Sampson, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 5609.
- 38 R. Bohlmann, *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, 85.
- 39 A. G. Brook et D. G. Anderson, *Can. J. Chem.* 1968, 46, 2115.
- 40 N. Tokitoh, Y. Ygarashi et W. Ando, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5903.
- 41 M. Dardaine, A. Chiaroni, C. Riche et N. Langlois, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33, 6143.
- 42 Y. Kita, H. Yasuda, O. Tamura, F. Itoh et Y. Tamura, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 4681.
- 43 Y. Kita, O. Tamura, H. Yasuda, F. Itoh et Y. Tamura, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 4235.
- 44 Y. Kita, J. Haruta, T. Fuji, J. Segawa et Y. Tamura, *Synthesis*, 1981, 451.
- 45 K. M. More et J. Wemple, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 2713.
- 46 R. D. Miller et D. R. Mckean, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 2619.
- 47 D. J. Ager et R. C. Cookson, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 1677.
- 48 N. N. Vlasova et M. Y. Maroshina, *Sulfur Lett.*, 1992, 14, 155.
- 49 D. J. Ager, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 4759.
- 50 I. Masatomo, *Heterocycles*, 1994, 38, 45.
- 51 P. J. Kocienski, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 1559.
- 52 I. W. Still et J. R. Strautmanis, *Can. J. Chem.*, 1990, 68, 1408.
- 53 Y. Toru, T. Mitsutaka et T. Kunio, *Heterocycles*, 1993, 36, 2397.
- 54 T. Takeda, T. Tsuchida, K. Ando et T. Fujiwara, *Chem. Lett.*, 1983, 549.
- 55 M. Bhupathy et T. Cohen, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4793.
- 56 J. P. Marino et M. W. Kim, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4925.



- 57 N. Ikota et B. Ganem, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 1607.  
58 K. Uneyama, Y. Tokunaga et K. Maeda, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34, 1311.  
59 H. Fujihara, R. Saito, M. Yabe et N. Furukawa, *Chem. Lett.*, 1992, 1437.  
60 G. Galambos et V. Simonidesz, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4371.  
61 B. E. Norcross, J. M. Lansinger et R. L. Martin, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 369.  
62 N. Miyoshi, S. Murai et N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 851.  
63 H. J. Reich et S. K. Shah, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 1773.  
64 M. Isobe, Y. Ichikawa et T. Goto, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4287.  
65 J. D. White, M. C. Kang et B. G. Sheldon, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4539.  
66 H. Kazuhiro, S. Shigeru, T. Hiromichi et M. Tadashi, *Nucleosides Nucleotides*, 1992, 11, 483.  
67 G. H. Posner, E. Asirvatham et S. F. Ali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 542.  
68 E. Wenkert et C. A. Broka, *Finn. Chem. Lett.*, 1984, 126.  
69 D. T. Connor, P. A. Young et M. von Strandtmann, *J. Heterocycl. Chem.*, 1978, 15, 115.  
70 R. R. King, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 5347.  
71 B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, N. A. Chernysheva et M. Y. Khil'ko, *Sulfur Lett.*, 1991, 13, 175.  
72 B. A. Trofimov, N. A. Chernysheva et N. K. Gusarova, *Zh. Org. Khim.*, 1992, 28, 602.  
73 R. R. King, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 1262.  
74 D. Craig et K. Daniels, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 6441.  
75 B. A. Trofimov, M. Y. Khil'ko, N. K. Gusarova, N. A. Chernysheva et V. V. Sheherbakov, *Zh. Org. Khim.*, 1992, 28, 429.  
76 D. Craig, K. Daniels et A. R. MacKenzie, *Tetrahedron*, 1993, 49, 11263.  
77 B. A. Trofimov, N. A. Chernysheva, M. Y. Khil'ko et N. K. Gusarova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1991, 2162.  
78 D. Craig, K. Daniels et A. R. MacKenzie, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 6973.  
79 C. Iwata, N. Maezaki, T. Kurumada, H. Fukuyama, K. Sugiyama et T. Imanishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1408.  
80 K. Yasuyuki, O. Tamura, F. Itoh, H. Yasuda, T. Miki et Y. Tamura, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, 562.  
81 M. H. Brichard, Z. Janousek, R. Merényi et H. G. Viche, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33, 2511.  
82 N. Miyamoto, D. Fukuoka, K. Utimoto et H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, 47, 1817.  
83 D. T. Connor et M. Von Strandtmann, *J. Heterocycl. Chem.*, 1978, 15, 113.  
84 S. Oae, T. Yagihara et T. Okabe, *Tetrahedron*, 1972, 28, 3203.  
85 L. S. S. Reamonn et W. I. O'Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 642.  
86 K. Kobayashi et K. Mutai, *Chem. Lett.*, 1981, 1105.  
87 J. P. Marino et A. D. Perez, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7643.  
88 J. P. Marino et R. F. de la Pradilla, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 5381.  
89 H. Kosugi, K. Tamagi, A. Takahashi, H. Kanna et H. Uda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1989, 935.  
90 J. P. Marino et M. Neisser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7687.  
91 J. Kitchin et R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1973, 2464.  
92 J. Kitchin et R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 959.  
93 J. Kitchin et R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1973, 22.  
94 S. Yanagiwa, H. Sato, N. Hoshi, H. Kosugi et H. Uda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, 570.  
95 H. Kosugi, H. Uda et S. Yamagiwa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 71.  
96 V. V. Litvinova, A. V. Anisimov et E. A. Viktorova, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.*, 1987, 28, 306; *C. A.*, 1988, 108, 75141 d.  
97 N. V. Fedorov, A. V. Anisimov et E. A. Viktorova, *Zh. Org. Khim.*, 1988, 24, 567.  
98 H. Ishibashi, S. Harada, M. Okada, M. Ikeda, K. Ishiyama, H. Yamashita et Y. Tamura, *Synthesis*, 1986, 847.  
99 L. N. Mander et P. H. C. Mundill, *Synthesis*, 1981, 620.  
100 Y. Oikawa et O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3396.  
101 I. A. Blair, L. N. Mander et P. H. C. Mundill, *Aust. J. Chem.*, 1981, 34, 1235.  
102 Y. Oikawa, O. Setayama et O. Yonemitsu, *Heterocycles*, 1974, 2, 21.  
103 Y. Oikawa et O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, 1479.  
104 Y. Tamura, H. Maeda, S. Akai et H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 2209.  
105 Y. Tamura, H. Maeda, S. Akai, K. Ishiyama et H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4301.  
106 H. Ishibashi, H. Ozeki et M. Ikeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 654.  
107 Y. Oikawa, M. Tanaka, H. Hirasawa et O. Yonemitsu, *Heterocycles*, 1981, 15, 207.  
108 Y. Tamura, H. D. Choi, H. Shindo et H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 81.  
109 P. Magnus et P. M. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 217.  
110 H. Ishibashi et M. Ikeda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1987, 1099.  
111 T. Gallagher, P. Magnus et J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 4750.  
112 K. Cardwell, B. Hewitt et P. Magnus, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 3303.  
113 M. Ladlow, P. M. Cairns et P. Magnus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1756.  
114 T. Gallagher et P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2086.



- 115 P. Magnus, T. Gallagher, P. Brown et J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2105.  
116 P. Magnus, P. M. Cairns et C. Sook Kim, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 1963.  
117 P. D. Magnus et P. Pappalardo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6525.  
118 A. W. M. Lee, W. H. Chan et E. T. T. Chan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 309.  
119 P. Magnus et I. Coldham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 672.  
120 S. G. Pync, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 4737.  
121 J. V. Frechina, P. Palanca, T. Picher, V. Sanz et J. A. Ramirez, *J. Heterocycl. Chem.*, **1993**, *30*, 663.  
122 D. Craig, K. Daniels et A. R. MacKenzie, *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 7803.  
123 S. Oae et T. Numata, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 2641.  
124 M. Watanabe, S. Nakamori, H. Hasegawa, K. Shirai et T. Kumamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, *54*, 817.  
125 T. Numata et S. Oae, *Chem. Ind. (London)*, **1972**, 726.  
126 W. H. Chan, A. W. M. Lee et E. T. T. Chan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 945.  
127 D. T. Connor et M. Von Strandtmann, *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 1594.  
128 D. T. Connor et R. J. Sorenson, *J. Heterocycl. Chem.*, **1981**, *18*, 587.  
129 T. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5490.  
130 Y. Kita, O. Tamura, T. Miki et Y. Tamura, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 6479.  
131 I. Nagakura, H. Oka et Y. Nitta, *Heterocycles*, **1975**, *3*, 453.  
132 M. Pohmakotr et S. Sithkanchanukul, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 6773.  
133 M. Pohmakotr, S. Sithkanchanukul et S. Khosavanna, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 6651.  
134 R. L. Beddoes, D. Macleod, D. Moorcroft, P. Quayle et Y. Zhao, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 417.  
135 O. K. Bates, B. A. Sell et J. A. Picard, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 3535.  
136 D. K. Bates, R. T. Winters et J. A. Picard, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 3094.