

## CYCLOADDITION DIPOLAIRE -1,3 : ÉTUDE DE LA RÉGIOSÉLECTIVITÉ DES NITRILIMINES DISUBSTITUÉES ET DES ARYLNITRILOXYDES AVEC L'ISOCROMÈNE

A. SEBBAN \*, A. BAHLOUL \*, M. BERRADA \*, S. KITANE \*\*,  
K. BOUGRIN \*\*\*, M. SOUFIAOUI \*\*\*

\* *Laboratoire de Chimie des Polymères et de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, Ben MSik, Casablanca, Maroc*

\*\* *Laboratoire de Chimie Appliquée, École Nationale de l'Industrie Minérale, Rabat, Maroc*

\*\*\* *Laboratoire de Chimie des Plantes et de Synthèse Organique et Bioorganique, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, BP 1014, RP Rabat, Maroc (e-mail : soufiaou@fsr.ac.ma ou bougrin@fsr.ac.ma)*

(Soumis en décembre 2000, accepté en mai 2001)

**RESUME :** Nous décrivons dans ce papier l'étude de la réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 des diarylnitrilimines, C-méthylarylnitrilimine et des arylnitriroxydes avec l'isochromène. La régiosélectivité de la réaction est établie sur la base des données RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et par voie chimique.

**Mots clés :** Cycloaddition dipolaire-1,3, régiosélectivité, diarylnitrilimines, arylnitriroxydes, isochromène.

**ABSTRACT :** we report in this paper the study of 1,3-dipolar cycloaddition reaction of diarylnitrilimines, C-methylarylnitrilimines and arylnitriroxides with isochromene. The regioselectivity of the reaction is established by the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR parameters and chemical process.

**Key words :** 1,3-Dipolar cycloaddition, regioselectivity, diarylnitrilimines, arylnitriroxides, isochromene

### INTRODUCTION

Dans le cadre de nos recherches sur les réactions de cycloaddition [1-19], nous avons montré que l'action des diarylnitrilimines (DANI) avec les 1,2-dihydronaphtalènes, portant un substituant alkyle en position 1 ou 2, est une réaction régiosélective. Par contre, cette même réaction, avec les diarylnitrilimines et les arylnitriroxydes (ANO) est régiospécifique lorsque les dipolarophiles sont des 1,2-dialkylisoquinolines [11,15] (schéma 1).

L'objet du présent papier est de rendre compte des résultats obtenus dans le cas où l'on remplace le dipolarophile énaminique par l'isochromène qui est un éther vinylique endocyclique. Clovis et al. [20] ont montré que la diphenylnitrilimine (DPNI) réagit avec l'éther vinylique linéaire en donnant une pyrazoline et un pyrazole dans les proportions relatives 35/65. La structure du 1,3,4-triphénylpyrazole a été établie grâce au déplacement chimique du proton  $\text{H}^5$  qui apparaît vers 7,80 ppm [21,22,27].

## RESULTATS ET DISCUSSION

Jusqu'en 1979, l'isochromène n'était accessible que par trois voies [23-25] nécessitant la préparation d'intermédiaires réactionnels souvent délicats à isoler.

Pour préparer l'isochromène, nous avons, pour notre part, opté pour la méthode de Le Corre et al. [26] en trois étapes à partir de l' $\alpha,\alpha'$ -dibromo-orthoxylyène **1** (Schéma 1). La réaction se fait avec un bon rendement. La structure de l'isochromène et des produits intermédiaires a été établie sur la base des données spectroscopiques IR et RMN<sup>1</sup>H.

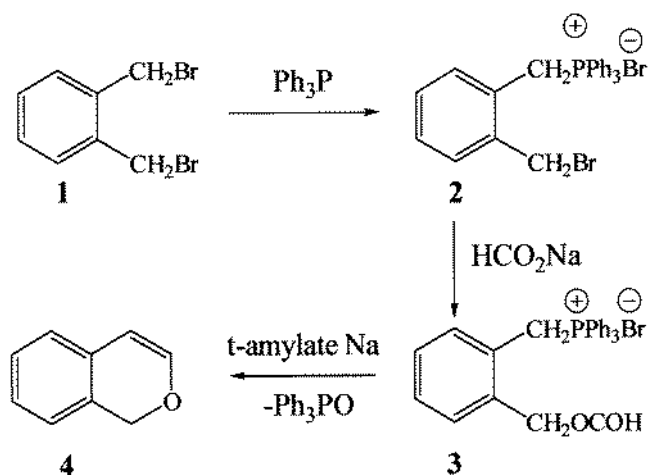


Schéma 1

L'addition des DANI et de la méthylarylnitrilimine (MANI) **5**, générées *in situ* par action de la triéthylamine avec l' $\alpha$ -chloroarylhydrazone ou l' $\alpha$ -chloroarylidène-N-méthylhydrazone sur l'isochromène au reflux du benzène, conduit à un seul régioisomère **6** ou aux deux régioisomères **6** + **7**. Il est à signaler que le benzène s'est avéré le solvant le plus adéquat. Pour des températures supérieures à la température d'ébullition du benzène (toluène), on obtient en effet les mêmes résultats, alors que pour des températures inférieures, on n'observe pas de réaction de cycloaddition (Schéma 2).

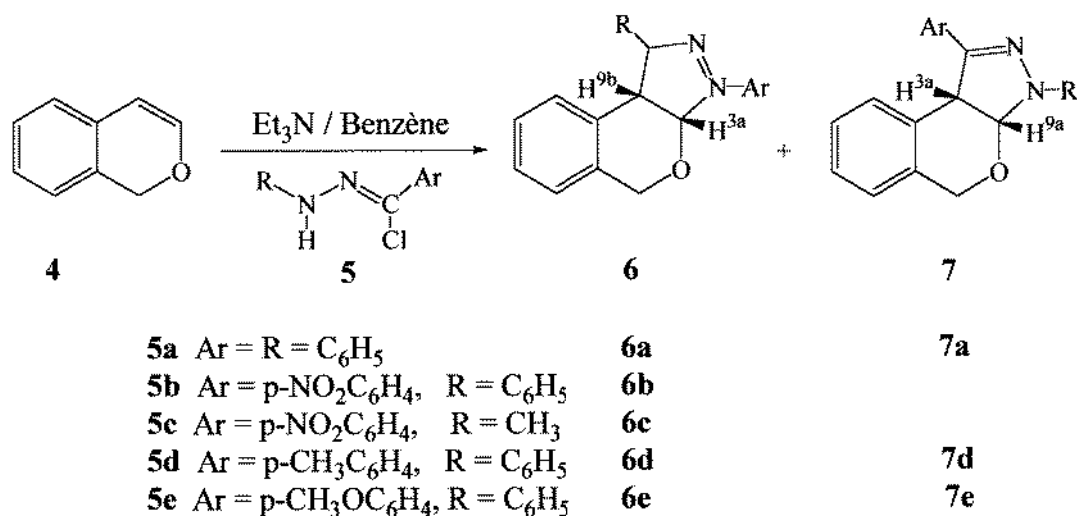


Schéma 2

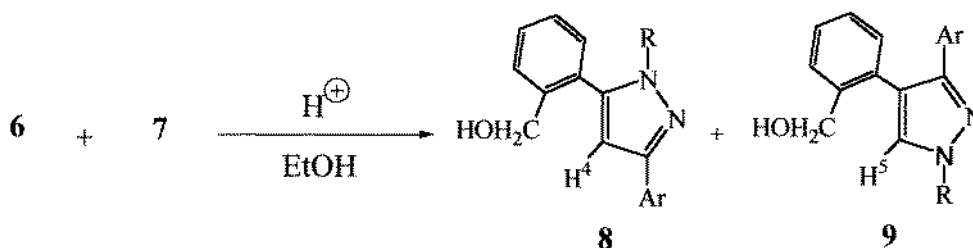
Les paramètres de RMN du proton ont permis de préciser la structure des hétéroadduits **6** et **7** (Tableau 1). La proportion des deux régioisomères est déterminée sur la base de la courbe d'intégration des doublets de H<sup>3a</sup> et H<sup>9a</sup> de **6** et **7**, soit respectivement 55 et 45 %. Avec les dipôles **b** et **c**, les produits isolés, après recristallisation dans l'éthanol, sont respectivement **6b** et **6c**.

**Tableau 1** : Paramètres RMN<sup>1</sup>H et UV des produits **6** et **7**.

Composés	RMN <sup>1</sup> H ( CDCl <sub>3</sub> ), δ en ppm						J en Hz	UV (éthanol)	
	H <sup>9b</sup>	H <sup>3a</sup>	H <sup>3a</sup>	H <sup>9a</sup>	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> ou OCH <sub>3</sub>		J <sub>H<sup>3a</sup>-H<sup>9a</sup></sub>	J <sub>H<sup>3a</sup>-H<sup>9b</sup></sub>
<b>6a</b>	4,98	5,58	--	--	4,50	--	9,5		340 4,32
<b>7a</b>	--	--	4,88	6,12	4,48	--	9,5		-- --
<b>6b</b>	4,95	5,60	--	--	4,20	--	9,5		345 4,31
<b>6c</b>	4,18	5,38	--	--	4,50	3,02	9,5		340 4,22
<b>6d</b>	4,95	5,50	--	--	4,43	2,15	9,5		-- --
<b>7d</b>	--	--	4,85	6,08	4,50	2,20	9,5		340 4,45
<b>6e</b>	4,88	5,50	--	--	4,18	3,66	9,5		-- --
<b>7e</b>	--	--	4,75	6,00	4,21	3,76	9,5		340 4,29

La régiosélectivité de la réaction a été établie par voie chimique en soumettant les adduits à l'action de l'acide. Le Quoc et al. [20] d'une part et Laude et al. [22], d'autre part, ont montré que l'ouverture des cycloadduits, issus de l'action des DANI sur le benzofurane et le 1-méthylindole, conduit respectivement au 1,3,5- triarylpirazole et au 1,3,4-triarylpirazole.

L'action de l'acide chlorhydrique en milieu éthanolique avec les hétéroadduits **6** et **7** conduit aux dérivés pyrazoliques **8** et **9** ( Schéma 3).



**Schéma 3**

Dans le cas où la réaction est hautement régiosélective (**b** et **c**), on obtient uniquement les structures pyrazoliques **8b** et **9c**. Par contre, dans le cas du mélange des deux régioisomères, l'action de l'acide chlorhydrique conduit au mélange des pyrazoles **8** et **9** pratiquement dans les mêmes proportions. Les paramètres RMN<sup>1</sup>H (Tableau 2) sont en faveur des structures proposées. En effet, le proton H<sup>4</sup> pour les composés **8** et H<sup>5</sup> pour **9** se situent, respectivement vers 6,50 ppm et 7,80 ppm, ce qui est en accord avec les données de la littérature [21,22,27].

Pour confirmer davantage la régiochimie de la réaction de cycloaddition, nous avons examiné le comportement de l'isochromène avec quelques arylnitroxydes (ANO) pris comme dipôles -1,3 (schéma 4) dans un milieu biphasique CHCl<sub>3</sub>+NaOCl+H<sub>2</sub>O [A][28].

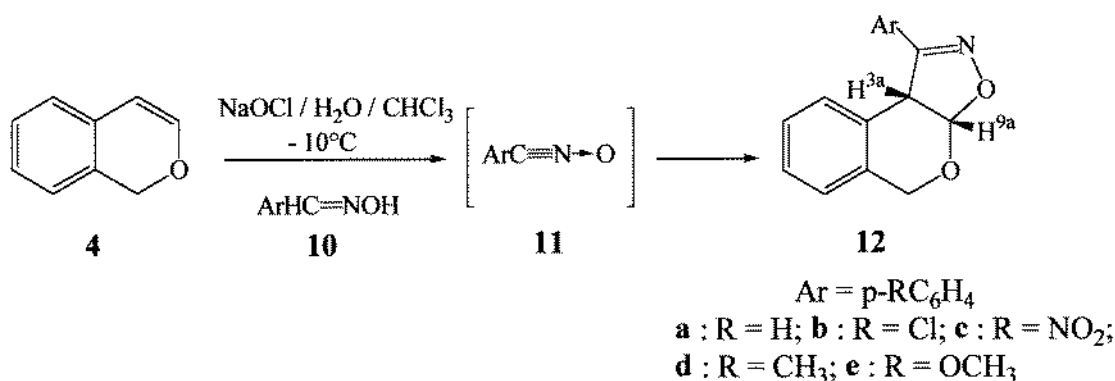
**Tableau 2 : Paramètres physiques RMN<sup>1</sup>H et IR des produits 8 et 9**

Composés	Rdt. % <sup>a</sup> (8/9)	F <sup>o</sup> C <sup>b</sup> (éthanol)	IR (KBr) ν OH cm <sup>-1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) ; δ en ppm			
				H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	CH <sub>2</sub> O	OH
<b>8a</b>	95 (55/45)	---	3200-3450	6,80	7,97	4,42	2,30
<b>9a</b>							
<b>8b</b>	95 (100/0)	129	3200-3400	6,55		4,40	2,14
<b>8c</b>	95 (100/0)	125	3200-3600	6,60		4,58	2,40
<b>8d</b>	97 (55/45)	---	3200-3400	6,65		4,34	1,99
<b>9d</b>							
<b>8e</b>	98 (55/45)	---	3200-3450	6,58		4,38	2,00
<b>9e</b>							

<sup>a</sup> Rendement en adduits isolés purs (**b** et **c**) ou sous forme de mélange des régioisomères (**a**, **d** et **e**).

<sup>b</sup> Point de fusion donné pour les adduits purs (**b** et **c**).

Le milieu basique et le pouvoir halogénant [6,17,28] de l'hypochlorite de sodium permettent la production *in situ* des arylnitroxydes **11** à partir des arylaldoximes **10**. La cycloaddition des arylnitroxydes **11** avec l'isochromène **4** conduit aux 3-aryl-isochromano-[4,3-d] isoxazolines **12**.

**Schéma 4**

La réaction se fait à -10°C et les rendements sont de l'ordre de 75 %. La structure des cycloadduits obtenus a été établie sur la base des données spectroscopiques (IR, RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C). Rappelons que la méthode classique [B] [29] pour générer le dipôle-1,3 (ANO) en présence d'isoquinoline 1,2 substitué ne conduit pas aux cycloadduits escomptés. En effet, on obtient à chaque fois le dipolarophile de départ en présence du produit de dimérisation de l'ANO comme il a été déjà signalé par divers auteurs [30].

Tous les spectres de RMN<sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> / TMS des adduits isoxazoliniques présentent deux doublets vers 5,00 et 6,30 ppm attribuables respectivement aux protons H<sup>3a</sup> et H<sup>9a</sup> avec une constante de couplage de 8 Hz en plus d'un système AB vers 4,60 ppm correspondant aux deux protons méthyléniques et d'un singulet relatif au groupement O-CH<sub>3</sub> ou à celui de CH<sub>3</sub>.

Les spectres RMN<sup>13</sup>C corroborent la régiosélectivité de la réaction de cycloaddition des ANO avec l'isochromène grâce au déplacement chimique des carbones C<sup>9a</sup> et C<sup>3a</sup> qui résonnent

respectivement vers 101 et 49 ppm, valeurs tout à fait en accord avec un carbone situé entre deux atomes d'oxygène et un autre entre deux atomes de carbone [18,31].

## CONCLUSION

Nous retenons de l'ensemble des résultats obtenus les points suivants :

1°) Le comportement des DANI et MANI vis-à-vis de l'isochromène est partiellement régiosélectif dans la majorité des cas.

2°) La nature des groupements fortement électroattracteurs, portés par le C-phényl du dipôle-1,3, est vraisemblablement responsable de la régiosélectivité de la réaction observée dans certains cas.

3°) L'évolution quantitative des adduits en milieu acide permet d'avoir accès aux pyrazoles et de confirmer par voie chimique la régiosélectivité de l'addition des DANI et MANI avec l'isoquinoline 1,2 substitué.

4°) L'addition des ANO avec l'isochromène ne conduit aux adduits qu'en milieu biphasique. La réaction se fait d'une manière hautement régiosélective indépendamment de la nature du substituant porté par le C-phényl du dipôle-1,3.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés avec un appareil Büchi 510. Les spectres IR et UV ont été enregistrés, respectivement, à l'aide de spectrophotomètres Beckman Acculab 9 et Beckman UV 5240. Les spectres de RMN ont été réalisés sur un Perkin-Elmer R 24A (60 MHz) et un Bruker Spectroscopin (200 MHz pour  $^1\text{H}$  et 50 MHz pour  $^{13}\text{C}$ ). Les indices de réfraction ont été pris avec un réfractomètre RL 2. La chromatographie sur couche mince a été réalisée sur des plaques prêtes à l'emploi Merck 5714, Gel de Silice 60 F 254.

### I Synthèse de l'isochromène

#### a - Préparation du sel de phosphonium 2

La réaction se fait en milieu anhydre et sous courant d'azote. Dans un ballon de 100 ml, muni d'un agitateur mécanique, on introduit successivement 0,02 mole de triphénylphosphine, 40 ml de toluène anhydre et 0,02 mole de  $\alpha, \alpha'$ -dibromo-orthoxylyène 1. Le mélange est porté à reflux pendant 4 heures. Le précipité formé est filtré, lavé avec du toluène anhydre et séché à 100°C pendant une nuit. Rdt : 98 %, F°C = 231 [Lit. 231] [32].

#### b - Préparation du sel de phosphonium ester 3

Dans un ballon de 100 ml, on place 0,02 mole de formiate de sodium dans 10 ml d'eau et 25 ml d'acétone. On ajoute ensuite, par petites portions, 5,3g du sel de phosphonium 2 tout en maintenant une bonne agitation. Une fois l'addition terminée, on porte le mélange à reflux pendant une heure et maintient encore l'agitation environ 30mn. On évapore l'acétone à l'évaporateur rotatif puis on extrait au dichlorométhane. Après lavage à l'eau, séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant, l'huile résiduelle cristallise dans le toluène. Rdt = 95% ; F°C = 218 [Lit. 217-219] [32]; IR (KBr) :  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C} = \text{O}$ ) ; RMN $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta\text{CH}_2\text{-P} = 5,38\text{ ppm}$ .

#### c - Synthèse du composé 4

La cyclisation se fait en milieu anhydre et sous courant d'azote. Dans un tricol de 250 ml on place 0,02 mole de 3 dans un excès de toluène anhydre (environ 60 à 70 ml) et sous agitation, on ajoute par petites portions 0,02 mole de tertioamylate de sodium. Après 30 mn d'agitation à température ambiante, on chauffe le mélange à reflux pendant quatre heures. On laisse refroidir et on extrait à l'hexane. On sèche ensuite sur sulfate de magnésium et on évapore le solvant. L'huile résiduelle est distillée sous pression réduite. L'isochromène 4, sous forme d'huile incolore, est conservé à l'abri de la lumière. Rdt=53 % ;  $E_{b0,1\text{mmHg}}$  : 51-53°C ;  $n_{22}^D = 1,5825$  ; IR (film) :  $1610\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C} = \text{C}$ ) ; RMN $^1\text{H}$  :  $\delta\text{H}^4$  : 6,35 ppm (d, 1H) ;  $\delta\text{H}^3$  : 5,55 ppm (d, 1H),  $J_{\text{H}^3\text{-H}^4}$  : 9,5 Hz ;  $\delta\text{CH}_2$  : 4,88 ppm (s, 2H) ;  $\delta\text{Har.}$  : 6,60-7,40 ppm (m, 4H).

## II - Synthèse des dipôles-1,3

Nous avons utilisé la méthode préconisée par Laude et al. [22] qui consiste à préparer dans un premier temps les  $\beta$ -aroylarylhyaazines que l'on traite ensuite avec le pentachlorure de phosphore. **5a** : Rdt = 40%, F°C = 130; **5b** : Rdt = 50%, F°C = 136; **5c** : Rdt = 36%, F°C = 166; **5d** : Rdt = 52%, F°C = 133; **5e** : Rdt = 70%, F°C = 93.

## III - Synthèse des cycloadduits 6 et 7

Dans un ballon de 100 ml, on dissout 4 millimoles du chlorure de diarylhydrazonoyle **5** dans 25 ml de benzène anhydre puis on ajoute 8 millimoles d'isochromène et 3ml de triéthylamine. Le mélange est chauffé à léger reflux pendant 48 heures. Le chlorure de triéthylammonium est ensuite filtré et le benzène et l'excès de triéthylamine sont chassés à l'évaporateur rotatif. L'huile résiduelle cristallise dans l'éthanol après deux à trois jours au réfrigérateur. On filtre et on lave le solide obtenu avec de l'éthanol froid. **6a+7a** : Rdt = 55%, RMN<sup>13</sup>C **6a** : 60,3 (C<sup>3a</sup>), 61.9 (C<sup>8</sup>), 56.2 (C<sup>9b</sup>). RMN<sup>13</sup>C **7a** : 46.5 (C<sup>3a</sup>), 62.1 (C<sup>8</sup>), 95.2 (C<sup>9a</sup>). **6b** : Rdt = 31%, RMN<sup>13</sup>C **6b** : 61.1 (C<sup>3a</sup>), 62.0 (C<sup>8</sup>), 57.0 (C<sup>9b</sup>), F°C = 138, anal. calc. Pour : C66.02, H4.85, N13.60, trouv. : 65.66, 5.19, 13.36. **6c** : Rdt = 65%, F°C = 165, anal. calc. Pour : C77.20, H5.26, N8.18, trouv. : 77.91, 4.98, 8.52; **6d+7d** : Rdt = 67%; **6e+7e** : Rdt = 59%.

## IV - Hydrolyse acide des cycloadduits 6 et 7

Dans un ballon de 100 ml, surmonté d'un réfrigérant, on place 1 g de cycloadduit dans 20 ml d'éthanol, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique puis on porte à reflux le mélange réactionnel. On suit l'évolution de la réaction par C.C.M. ( acétate d'éthyle-cyclohexane 8/2, gel de silice ). La réaction est terminée lorsque la fluorescence à 340 nm disparaît au détriment d'une fluorescence à 276 nm, caractéristique des structures pyrazoliques. Après refroidissement, on verse la solution dans 100 ml d'eau glacée, on filtre, lave le précipité obtenu avec de l'eau et on recristallise dans l'éthanol.

A titre comparatif, nous avons enregistré le spectre C<sup>13</sup> du mélange **6a** + **7a** et celui de **6b**. Il ressort du dépouillement des spectres pour l'essentiel que :

- pour **6a** :  $\delta C^{3a} = 60, 3$  ppm ;  $\delta C^{9b} = 56.2$  ppm
- pour **7a** :  $\delta C^{3a} = 46,5$  ppm ;  $\delta C^{9a} = 95,2$  ppm
- pour **6b** :  $\delta C^{3a} = 61,1$  ppm ;  $\delta C^{9b} = 57,0$  ppm

Toutes ces données montrent que la RMN <sup>13</sup>C est à même de confirmer la régiosélectivité ou spécificité des réactions de cycloaddition dipolaire-1,3 de DANI et ANO avec différents dipolarophiles

## V- Synthèse des cycloadduits 12

**Méthode A** : Dans un erlenmeyer, équipé d'une ampoule à brome, on place 0,01 mole d'isochromène, 20 ml de chloroforme et 0,012 mole d'oxime. A -10°C sous bonne agitation, on ajoute goutte à goutte 10 ml d'une solution de NaOCl à 24° chlorométrique (eau de javel). On maintient l'agitation une heure après l'addition puis on décante la phase organique qui est ensuite lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant l'huile résiduelle cristallise dans l'éthanol.

**Méthode B** : Dans un erlenmeyer, on dissout 0,01 mole d'isochromène dans 50 ml d'une solution étherée contenant le précurseur de l'arylnitroxyde [33]. A -10°C, on ajoute lentement 2 ml de triéthylamine et le mélange est agité durant 24 voire 72 heures. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé. Après analyse du brut réactionnel, on récupère à chaque fois le produit de dimérisation du dipôle à côté du dipolarophile.

Tous les produits **12** ont été recristallisés dans l'éthanol et leurs spectres RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C enregistrés dans CDCl<sub>3</sub> **12a** : Rdt = 72 %; F°C = 118; RMN<sup>13</sup>C : 49.6 (s, C<sup>3a</sup>) 101.8 (s, C<sub>9a</sub>); **12b** : Rdt = 80 %; F°C = 114; RMN <sup>13</sup>C: 49.3 (s, C<sup>3a</sup>)101.7 (s, C<sup>9a</sup>); **12c** : Rdt = 67 %; F°C = 128; RMN

$^{13}\text{C}$ : 49.0 (s, C<sup>3a</sup>), 102.5 (s, C<sup>9a</sup>); **12d**: Rdt = 74 %; F<sup>°</sup>C = 112; RMN  $^{13}\text{C}$ : 49.7 (s, C<sup>3a</sup>), 101.8 (s, C<sup>9a</sup>); **12e**: Rdt = 79 %; F<sup>°</sup>C = 139; RMN  $^{13}\text{C}$ : 49.7 (s, C<sup>3a</sup>), 101.5 (s, C<sup>9a</sup>).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Daou, M. Soufiaoui, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 3351.
- [2] M. Soufiaoui, H. Jazouli, *J. Heterocyclic Chem.*, **1990**, *297*, 1931.
- [3] N. Baba, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 1709.
- [4] B. Syassi, K. Bougrin, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8855.
- [5] K. Bougrin, M. Soufiaoui, A. Loupy, P. Jacquault, *New J. Chem.*, **1995**, *19*, 213.
- [6] K. Bougrin, M. Lamiri, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 4455.
- [7] S.L. Titouani, M. Soufiaoui, L. Toupet, M. Vaultier, R. Carrié, *Tetrahedron*, **1990**, *47*, 1665.
- [8] S. Kitane, T. Kabula, J. Vebrel, B. Laude, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, 1217.
- [9] T. Kabula, S. Kitane, J. Vebrel, B. Laude, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1986**, *95*, 1083.
- [10] A. Ben-Alloum, S. Bakkas, K. Bougrin, M. Soufiaoui, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 809.
- [11] S. Kitane, T. Kabula, B. Laude, J. Vebrel, E. Cerutti, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 3737.
- [12] S. Kitane, A. Sebban, J. Vebrel, B. Laude, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1989**, *98*, 105.
- [13] F. Louërta, K. Bougrin, A. Loupy, A.M. Ochoa de Retana, J. Pagalday, F. Palacios, *Heterocycles*, **1998**, *48*, 161.
- [14] R. Mercier, T. Kabula, S. Kitane, J. Vebrel, B. Laude, *Acta Cryst.*, **1988**, *C 44*, 116.
- [15] M. El Yazidi, K. Bougrin, B. Daou, M. Soufiaoui, *J. Soc. Mar. Chim.*, **1994**, *3*, 31.
- [16] M. Soufiaoui, M. Jazouli, *J. Hétérocyclic Chem.*, **1989**, *26*, 1527.
- [17] M. Soufiaoui, B. Syassi, B. Daou, N. Baba, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 3699.
- [18] B. Syassi, B. El Bakkali, G. A. Benabdellah, A. Hassiko, M. N. Dinia, M. Rivière, K. Bougrin, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 7205.
- [19] S. Kitane, L. Chraïbi, M. Soufiaoui, *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 8935.
- [20] J.S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, Weberndorfev, *Chem. Ber.*, **1967**, *100*, 1953.
- [21] K. Le Quoc, B. Laude, *CR Acad. Sci.*, **1973**, *276*, 109.
- [22] B. Laude, M. Soufiaoui, J. Arriau, *J. Heterocyclic Chem.*, **1977**, *14*, 1183.
- [23] C. Normant Chefnay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1971**, 1351.
- [24] R. Hug, H.J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **1972**, *55*.
- [25] A. Hercouet, M. Le Corre, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *21*, 5.
- [26] M. Le Corre, A. Hercouet, B. Begasse, Agence Nationale de la Valorisation de la Recherche Geroffen. 2,837, 736 (U.CO7 D307/78), 08 Mars 1979 App; 77/26.686.02 Sept. 1977.
- [27] J. El Guero, R. Jacquier, J. L. Imbach, *J. Chim. Phys.*, **1965**, *62*, 643.
- [28] S.K. Armstrong, E.W. Collington, J.G. Knight, A. Naylor, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 1433.
- [29] R. Huisgen, W. Mack, E. Aneser, *Angew. Chem.*, **1961**, *73*, 656.
- [30] a/ R. Huisgen, *Ang Chem. Internat. Ed.*, **1963**, *75*, 751. b/ C. Grundmann, H.D. Frommeld, K. Flory, S.K. Datta, *J. Org. Chem.*, **1968**, *33*, 1464.
- [31] P. Caramella, G. Cellirino, K.N. Houk, F. Mainone, C. Santiago, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3006.
- [32] B. Begasse, A. Hercouet, M. Le Corre, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *21*, 49.
- [33] a/ R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, *Tetrahedron*, **1962**, *17*, 3. b/ A. Padwa, '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', **1984**, *2*, John Wiley Sons, New York. c/ B.G. Torssel, 'Nitrile Oxides, Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis, Novel Strategies in Synthesis', V.C.H publishers, Inc, **1987**, New York.

