



NOUVELLE VOIE D'ACCÈS AUX CYCLOPENTÉNONES β '-FONCTIONNELLES β -SUBSTITUÉES : SYNTHÈSE D'UNE SUBSTANCE ODORANTE

R. Gatri, F. Rezgui^{*}, M. M. El Gaïed

*Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, 2092 Tunis, Tunisie*

(Reçu le 17 Janvier 2006, accepté le 29 Mai 2006)

Résumé : L'addition d'un excès d'organolithiens sur la 2-hydroxyméthylcyclopent-2-én-1-one conduit exclusivement aux adduits issus de l'addition-1,2. Leur acétylation ultérieure d'une manière chimiosélective fournit les alcools-acétates correspondants dont l'oxydation par le PCC donne, *via* une transposition allylique, les cyclopenténones α -acétoxyméthylées β -substituées. Comme application des cyclopenténones fonctionnalisées en synthèse organique, une méthode de préparation d'une substance odorante est proposée.

Abstract : An effective three-step sequence for the preparation of β -substituted α -(acetoxymethyl)cyclopent-2-en-1-one via oxidative allylic transposition of the allylic alcohols, is reported. This procedure is successfully applied for the preparation of a fragrant compound.

Key words : *Baylis-Hillman; cyclopent-2-en-1-one, allylic transposition; fragrance.*

INTRODUCTION

La formation d'une liaison carbone-carbone est l'un des procédés fondamentaux en chimie organique; en l'occurrence, la réaction de Baylis-Hillman [1] est une méthode très efficace d'hydroxyalkylation d'une grande variété d'accepteurs de Michael. Lorsqu'elle est appliquée aux énonés cycliques [2-7], elle conduit dans des conditions douces, à des synthons polyfonctionnels, très utiles en synthèse organique et en biologie [8]. Leurs homologues β '-fonctionnels β -substitués sont rarement décrits dans la littérature [3,9-14] et ne sont pas cependant accessibles dans les conditions « standard » de Baylis-Hillman [1].

Dans le cadre de notre programme de recherche orienté vers la fonctionnalisation des énonés cycliques [16,17] et l'étude de leur réactivité chimique [18-20], nous décrivons dans le présent travail, une voie de synthèse indirecte, en plusieurs étapes permettant l'accès à une série de cyclopenténones β '-fonctionnelles β -substituées. Comme application synthétique, cette méthode est mise en oeuvre dans la préparation d'une substance odorante, l' α -(allyloxyméthyl)-3-méthylcyclopent-2-én-1-one, décrite, à notre connaissance, une seule fois dans les travaux de Stetter et Col. [10].

^{*} correspondant



RESULTATS ET DISCUSSION

L'action d'un excès d'organolithiens à basse température sur la 2-hydroxyméthylcyclopent-2-én-1-one **1**, préparée en une seule étape *via* l'hydroxyméthylation de l'énone correspondante, conduit d'une manière hautement régiosélective aux adduits **2a-c**, issus de l'addition-1,2 (Schéma 1, Tableau 1).

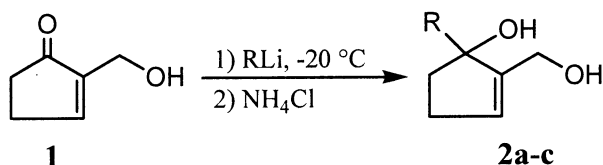


Schéma 1

Leur acétylation ultérieure par l'anhydride acétique en présence d'une quantité catalytique de la DMAP à 0°C, donne rapidement et d'une manière hautement chimiosélective les alcools-acétates **3a-c**. Enfin, leur oxydation subséquente par un excès (1,5 équiv) de PCC dans le dichlorométhane, fournit avec de bons rendements, par le biais d'une transposition allylique, les α -acétoxyméthylcyclopenténones β -substituées **4a-c** (Schéma 2, Tableau 1).

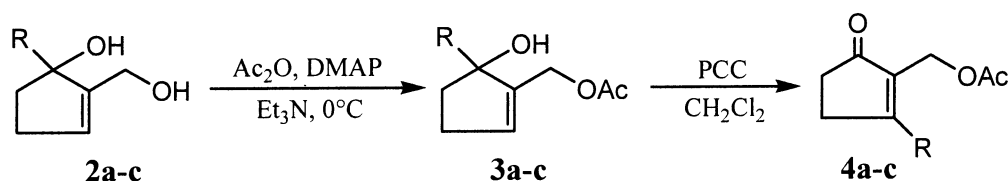


Schéma 2

Tableau 1

R	2 (Rdt)	3(Rdt)	4 (Rdt)
Me	80	86	84
<i>n</i> -Bu	77	82	82
Ph	65	85	80

Par ailleurs, lors de notre étude bibliographique sur les énonés cycliques diversement fonctionnalisés, nous avons relevé dans les travaux de Stetter [10] que le composé polyfonctionnel **7** (Schéma 4) est une substance odorante (arôme de noisette). En vue de valoriser les produits du type **4a-c**, nous nous sommes proposés de développer une nouvelle voie de synthèse du composé **7**. Dans une étude préliminaire, il nous a semblé judicieux de partir de la 2-hydroxyméthylcyclopenténone **1** et d'explorer sa réactivité vis-à-vis d'une série d'alcools en présence d'APTS. Dans ces conditions (reflux de ROH / APTS), communément utilisées pour réaliser l'acétalisation des cétones et l'éthérisation des alcools, la réaction conduit chimiosélectivement aux éthers-cétones **5a-e** (Schéma 3).

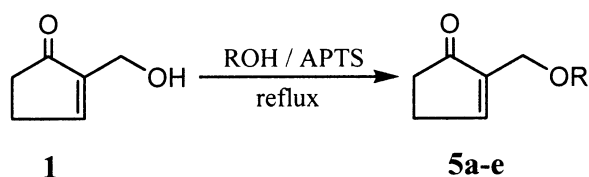
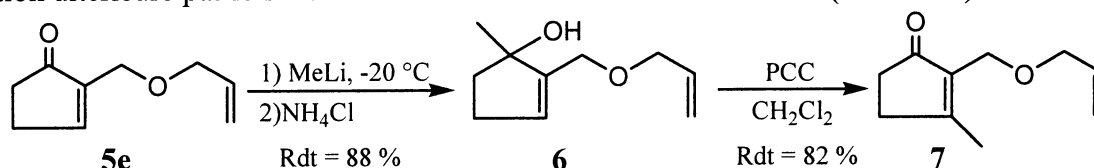


Schéma 3

Tableau 2

ROH (solvant)	Produits	R	Rdt (%)
MeOH	5a	Me	79
EtOH	5b	Et	68
<i>i</i> -PrOH	5c	<i>i</i> -Pr	70
<i>n</i> -BuOH	5d	<i>n</i> -Bu	75
CH ₂ =CH-CH ₂ OH (THF)	5e	CH ₂ =CH-CH ₂ -	80

En vue de préparer l'énone fonctionnalisée **7**, nous avons utilisé la méthode de synthèse des composés **4a-c**, précédemment décrite dans ce travail. Ainsi l'addition du méthyllithium à -20 °C sur le composé **5e** conduit régiosélectivement à l'éther-alcool allylique **6**. Enfin, son isomérisation-oxydation ultérieure par le PCC fournit la substance odorante désirée **7** (Schéma 4).

**Schéma 4**

CONCLUSION

Les composés polyfonctionnels **4a-c** ne sont pas directement accessibles à partir de la réaction de Baylis-Hillman. Dans ce mémoire, nous avons proposé une nouvelle alternative de préparation de ces versatiles intermédiaires en chimie organique. La mise en œuvre de cette méthode sur l'énone **5e** nous a permis de préparer une substance odorante.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

Les spectres RMN du ¹H et ¹³C ont été enregistrés en solution dans le CDCl₃ sur un spectrographe Bruker à 300 MHz (¹H) et 75 MHz (¹³C). Le TMS est pris comme référence interne. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm et les constantes de couplages en Hz. Les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quartet, m : multiplet. Les spectres IR ont été réalisés dans le CHCl₃ sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC à transformée de Fourier dont la précision de mesure est de 4 cm⁻¹ dans le domaine 4000-400 cm⁻¹. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm⁻¹. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Hewlett Packard 5989A à impact électronique (70 ev). les produits sont dosés sur un analyseur automatique type SCA-CHN à détecteur de conductimètre thermique: catharomètre. L'avancement et la fin de la réaction sont contrôlés par chromatographie sur couche mince.

I. Préparation des diols **2a-c**

Dans un tétracol équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'une entrée d'azote, on introduit 25 mmol de RLi. On refroidit à -20°C puis on ajoute goutte à goutte 10 mmol de la 2-hydroxyméthylcyclopenténone **1**. A la fin de la réaction, on hydrolyse à 0°C avec une solution saturée en NH₄Cl, on extrait plusieurs fois au chlorure de méthylène. On sèche la phase organique sur Na₂SO₄ et évapore le solvant. Le résidu obtenu est purifié sur une colonne de silice (éluant : Et₂O-éther de pétrole : 8-2 puis Et₂O).



2-Hydroxyméthyl-1-méthylcyclopent-2-én-1-ol 2a

Huile. Rdt = 80%. IR (CHCl₃) : 3346 cm⁻¹, 1685 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 5.69 (m, 1H) ; 4.25 (m, 2H) ; 3.70 (s large, 1H, OH) ; 4.10 (s large, 1H, OH) ; 2.49-2.18 (m, 2H) ; 2.00 (t, 2H, J = 6.8 Hz) ; 1.37 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 146.9 ; 128.6 ; 83.6 ; 59.3 ; 41.0 ; 29.6 ; 25.9. SM (m/Z) : 67 (54) ; 77 (71) ; 79 (100) ; 91 (54) ; 95 (63) ; 110 (M-18 ; 42).

C₇H₁₂O₂ : calculé : C, 65.60; H, 9.44 ; trouvé : C, 65.54; H, 9.50.

1-Butyl-2-hydroxyméthylcyclopent-2-én-1-ol 2b

Huile visqueuse. Rdt = 77% IR (CHCl₃) : 3345 cm⁻¹, 1686 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 5.74 (m, 1H) ; 4.23 (m, 2H) ; 3.60 (s large, 1H, OH) ; 3.31 (s large, 1H, OH) ; 2.55-1.26 (m, 10H) ; 0.92 (t, J = 6.8 Hz, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 145.8 ; 129.9 ; 86.6 ; 59.3 ; 38.5 ; 31.8 ; 29.3 ; 26.9 ; 24.2 ; 14.1. SM (m/Z) : 76 (15) ; 115 (8) ; 152 (M-18 ; 49) ; 153 (100) ; 154 (71) ; 170 (M⁺ ; 0.5).

C₁₀H₁₈O₂ : calculé : C, 70.55; H, 10.66 ; trouvé : C, 70.50; H, 10.72.

2-Hydroxyméthyl-1-phénylcyclopent-2-én-1-ol 2c

Huile visqueuse. Rdt = 65%. IR (CHCl₃) : 3345 cm⁻¹, 1686 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 7.36-7.17 (m, 5H) ; 5.91 (m, 1H) ; 4.05 (m, 2H) ; 3.74 (s large, 1H, OH) ; 3.03 (s large, 1H, OH) ; 2.57-2.33 (m, 2H) ; 2.26 (m, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 146.1 ; 146.0 ; 131.1 ; 128.1 ; 126.5 ; 124.7 ; 87.8 ; 59.7 ; 43.5 ; 29.3. SM (m/Z) : 82 (100) ; 123 (74) ; 148 (21) ; 166 (56) ; 190 (M⁺ ; 0.4).

C₁₂H₁₄O₂ : calculé : C, 75.76; H, 7.42 ; trouvé : C, 75.71; H, 7.50.

II. Acétylation des diols 2a-c

Dans un ballon rodé équipé d'un réfrigérant surmonté d'une garde desséchante, on introduit 10 mmol de diol 2a-c, 10 mmol de triéthylamine anhydre, 10 mmol d'anhydride acétique et 1 mmol de DMAP. On laisse la réaction sous agitation pendant 30 minutes à 0°C. En refroidissant à 0°C, on hydrolyse avec de l'eau et on extrait plusieurs fois à l'éther. Les phases étherées sont lavées avec une solution de soude (1,5 N), ensuite à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, on purifie par chromatographie sur une colonne de silice (éluant : Et₂O-éther de pétrole : 6-4).

2-Acétoxyméthyl-1-méthylcyclopent-2-én-1-ol 3a

Huile. Rdt = 86 %. IR (CHCl₃) : 3485 cm⁻¹, 1774 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 5.76 (m, 1H) ; 4.70 (AB, J_{AB} = 13.4 Hz, 2H) ; 3.10 (s large, 1H, OH) ; 2.43-2.08 (m, 2H) ; 2.04 (s, 3H) ; 2.03-1.98 (m, 2H) ; 1.38 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 171.1 ; 145.2 ; 130.7 ; 82.9 ; 60.4 ; 41.2 ; 28.8 ; 26.3 ; 20.9.

C₉H₁₄O₃ : calculé : C, 63.51; H, 8.29 ; trouvé : C, 63.47; H, 8.35.

2-Acétoxyméthyl-1-butylcyclopent-2-én-1-ol 3b

Huile. Rdt = 82 %. IR (CHCl₃) : 3482 cm⁻¹, 1770 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 5.84 (s, 1H) ; 4.68 (AB, J_{AB} = 13.5 Hz, 2H) ; 2.43 (s large, 1H, OH) ; 2.17-1.17 (m, 13H) ; 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 170.8 ; 142.1 ; 132.0 ; 85.5 ; 60.2 ; 38.7 ; 37.8 ; 29.5 ; 26.4 ; 24.4 ; 20.8 ; 14.1.

C₁₂H₂₀O₃ : calculé : C, 67.89; H, 9.50 ; trouvé : C, 67.81; H, 9.55.

2-Acétoxyméthyl-1-phénylcyclopent-2-én-1-ol 3c

Huile. Rdt = 85 %. IR (CHCl₃) : 3481 cm⁻¹, 1779 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 7.38-7.4 (m, 5H) ; 6.00 (s, 1H) ; 4.55 (AB, J_{AB} = 13.7 Hz, 2H) ; 3.53 (s large, 1H, OH) ; 2.41 (m, 2H) ; 2.27 (m, 2H) ; 1.82 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 170.9 ; 145.5 ; 142.6 ; 132.2 ; 127.7 ; 126.5 ; 124.7 ; 86.2 ; 60.2 ; 43.3 ; 29.3 ; 20.2.

C₁₄H₁₆O₃ : calculé : C, 72.39; H, 6.94 ; trouvé : C, 72.31; H, 6.98.

III. Préparation des céto-esters 4a-c

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant et d'une garde desséchante, on met à 0°C 20 mL de dichlorométhane anhydre et 15 mmol de PCC puis on ajoute rapidement 10 mmol du composé **3a-c**. On laisse revenir lentement à température ambiante. La purification sur une colonne de silice (éluant : Et₂O- éther de pétrole : 7-3).

2-Acétoxyméthyl-3-méthylcyclopent-2-én-1-one 4a

Huile. Rdt = 84 %. IR (CHCl₃) : 1726 cm⁻¹, 1692 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 4.73 (s, 2H) ; 2.62 (m, 2H) ; 2.42 (m, 2H) ; 2.20 (s, 3H) ; 2.04 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 207.5 ; 176.6 ; 170.5 ; 134.7 ; 54.6 ; 34.7 ; 31.8 ; 20.5 ; 17.3.

C₉H₁₂O₃ : calculé : C, 64.27; H, 7.19 ; trouvé : C, 64.19; H, 7.25.

2-Acétoxyméthyl-3-butylcyclopent-2-én-1-one 4b

Huile. Rdt = 82 %. IR (CHCl₃) : 1724 cm⁻¹, 1693 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 4.72 (s, 2H) ; 2.63-2.53 (m, 4H) ; 2.42 (m, 2H) ; 2.03 (s, 3H) ; 1.60-1.50 (m, 2H) ; 1.42-1.26 (m, 2H) ; 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 207.6 ; 180.4 ; 170.4 ; 134.4 ; 54.5 ; 33.8 ; 31.1 ; 29.9 ; 29.3 ; 22.4 ; 20.4 ; 13.7.

C₁₂H₁₈O₃ : calculé : C, 68.54; H, 8.63 ; trouvé : C, 68.50; H, 8.70.

2-Acétoxyméthyl-3-phénylcyclopent-2-én-1-one 4c

Huile. Rdt = 80 %. IR (CHCl₃) : 1722 cm⁻¹, 1692 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 7.47 (m, 5H) ; 4.83 (s, 2H) ; 3.02 (m, 2H) ; 2.59 (m, 2H) ; 2.03 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 207.2 ; 173.2 ; 170.3 ; 134.8 ; 134.1 ; 130.2 ; 128.6 ; 127.5 ; 55.7 ; 33.9 ; 29.4 ; 20.5.

C₁₄H₁₄O₃ : calculé : C, 73.03; H, 6.13 ; trouvé : C, 72.94; H, 6.20.

IV. Préparation des éthers allyliques 5

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant et contenant 0,56g (5 mmol) de la 2-hydroxyméthylcyclopenténone dans 10 mL d'alcool, on ajoute 0,95 g d'APTS (5 mmol). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à reflux d'alcool. L'avancement et la fin de la réaction sont contrôlés par CCM (éluant éther). Après évaporation de l'excès d'alcool, on dilue avec l'éther et on lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur MgSO₄ et on purifie par chromatographie sur une colonne de silice (éluant : Et₂O).

2-(Méthoxyméthyl)cyclopent-2-én-1-one 5a

Huile. Rdt = 80 %. IR (CHCl₃) : 1702 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 7.59 (m, 1H) ; 4.07 (m, 2H) ; 3.38 (s, 3H) ; 2.65 (m, 2H) ; 2.44-2.40 (m, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 207.7 ; 159.2 ; 142.5 ; 65.7 ; 58.1 ; 34.2 ; 26.3. SM (m/z) : 41 (37) ; 53 (29) ; 67 (44) ; 83 (26) ; 96 (100) ; 111 (80) ; 126 (M⁺; 4).

C₇H₁₀O₂ : calculé : C, 66.65; H, 7.99 ; trouvé : C, 66.58; H, 8.06.

2-(Éthoxyméthyl)cyclopent-2-én-1-one 5b

Huile. Rdt = 70 %. IR (CHCl₃) : 1703 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 7.60 (m, 1H) ; 4.14 (m, 2H) ; 3.56 (q, J = 6.9 Hz, 2H) ; 2.66-2.62 (m, 2H) ; 2.44-2.40 (m, 2H) ; 1.22 (t, J = 6.9 Hz, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 208.0 ; 159.3 ; 143.1 ; 66.1 ; 63.8 ; 34.4 ; 26.4 ; 14.7. SM (m/z) : 41 (23) ; 53 (20) ; 55 (29) ; 67 (43) ; 83 (33) ; 96 (100) ; 111 (97) ; 140 (M⁺; 0.53).

C₈H₁₂O₂ : calculé : C, 68.54; H, 8.63 ; trouvé : C, 68.49; H, 8.67.

2-(*iso*-Propyloxyméthyl)cyclopent-2-én-1-one 5c

Huile. Rdt = 70 %. IR (CHCl₃) : 1702 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 7.60 (m, 1H) ; 4.12 (m, 2H) ; 3.61 (m, 1H) ; 2.65 (m, 2H) ; 2.45 (m, 2H) ; 1.29 (d, J = 6.1 Hz, 6H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 208.5 ; 159.6 ;



143.6 ; 71.1 ; 62.1 ; 34.9 ; 26.8 ; 22.1. **SM (m/z)** : 41 (60) ; 53 (29) ; 55 (26) ; 67 (75) ; 83 (25) ; 95 (100) ; 96 (66) ; 111 (M-iPr ; 79).

C₉H₁₄O₂ : calculé : C, 70.10; H, 9.15 ; trouvé : C, 70.02; H, 9.21.

2-(Butoxyméthyl)cyclopent-2-én-1-one 5d

Huile. **Rdt** = 75 %. **IR (CHCl₃)** : 1702 cm⁻¹. **RMN ¹H (CDCl₃)** : 7.59 (m, 1H); 4.10 (m, 2H); 3.49 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H); 2.65 (m, 2H); 2.44-2.40 (m, 2H); 1.69-1.38 (m, 4H); 0.98 (t, *J* = 6.2 Hz, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 208.5 ; 159.6 ; 143.6 ; 71.1 ; 64.6 ; 34.9 ; 31.6 ; 26.8 ; 19.3 ; 13.8. **SM (m/z)** : 41 (71) ; 53 (26) ; 67 (60) ; 83 (14) ; 95 (75) ; 96 (100) ; 111 (62) ; 168 (M⁺; 0.30).

C₁₀H₁₆O₂ : calculé : C, 71.39; H, 9.59 ; trouvé : C, 71.31; H, 9.66.

2-((Prop-2-ényloxy)méthyl)cyclopent-2-én-1-one 5e

Huile. **Rdt** = 80 %. **IR (CHCl₃)** : 1699 cm⁻¹. **RMN ¹H (CDCl₃)** : 7.61 (m, 1H) ; 5.98-5.85 (m, 1H) ; 5.33-5.17 (m, 2H) ; 4.16 (m, 2H) ; 4.04 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H) ; 2.63 (m, 2H) ; 2.43 (m, 2H). **RMN ¹³C (CDCl₃)** : 208.5 ; 159.7 ; 143.4 ; 134.4 ; 117.3 ; 42.0 ; 63.9 ; 34.9 ; 26.9.

C₉H₁₂O₂ : calculé : C, 71.03; H, 7.95 ; trouvé : C, 70.97; H, 8.01.

V. Préparation d'une substance odorante 7

1-Méthyl-2-((prop-2-ényloxy)méthyl)cyclopent-2-én-1-ol 6

Huile. **Rdt** = 88 %. **IR (CHCl₃)** : 3414 cm⁻¹. **RMN ¹H (CDCl₃)** : 5.92-5.16 (m, 4H) ; 4.12 (s, 2H) ; 4.02 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H) ; 3.0 (brs, 1H, OH) ; 2.00 (m, 2H) ; 1.96 (m, 2H) ; 1.38 (s, 3H). **RMN ¹³C (CDCl₃)** : 143.9 ; 134.1 ; 129.8 ; 116.8 ; 82.7 ; 71.1 ; 66.2 ; 40.2 ; 28.6 ; 25.9.

C₁₀H₁₆O₂ : calculé : C, 71.39; H, 9.59 ; trouvé : C, 71.31; H, 9.63.

3-Méthyl-2-((prop-2-ényloxy)méthyl)cyclopent-2-én-1-one 7

Huile. **Rdt** = 82 %. **IR (CHCl₃)** : 1696 cm⁻¹. **RMN ¹H (CDCl₃)** : 5.97-5.84 (m, 1H); 5.31-5.15 (m, 2H); 4.12 (s, 2H); 3.99 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H); 2.56 (m, 2H); 2.38 (m, 2H); 2.19 (s, 3H). **RMN ¹³C (CDCl₃)** : 207.6 ; 175.6 ; 136.4 ; 134.2 ; 116.6 ; 71.2 ; 60.1 ; 33.8 ; 31.2 ; 17.0.

C₁₀H₁₄O₂ : calculé : C, 72.26; H, 8.49 ; trouvé : C, 72.20; H, 8.55.

REFERENCES

- [1] a) A. B. Baylis, M. E. D. Hillman, *Germant Patent* 2155113, **1972**, *Chem Abstr.* **1972**, 77, 341174q. b) S. E. Drews, G. H. P. Roos, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 4653. c) D. Basaviah, P. D. Rao, R. S. Hyma, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 8001. d) E. Ciganec, *Org. React.* **1997**, 51, 201. e) D. Basaviah, A. Jaganmohan, T. Satyanarana, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 811.
- [2] M. M. Kabat, N. Kielgel, K. T. Cohen, P. M. Wovkulich, M. Uskokovic, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 118.
- [3] A. B. III Smith, B. D. Dorsey, M. Ohba, A. T. Lupo, M. S. Malmes, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 4314.
- [4] A. B. III Smith, S. J. Branca, M. A. Guaciaro, P. M. Wovkulich, A. Korn, *Org. Synth.* **1983**, 65.
- [5] a) A. B. III Smith, S. J. Branca, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 24, 7767. b) A. B. III Smith, S. J. Branca, M. A. Guaciaro, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 1855.
- [6] I. Takao, K. Kunimoto, S. Masanobu, N. Kiohiro, N. Takemitsu, *Chem. Abstr.*, **1987**, 106, 49660m.
- [7] N. Kayaku, *Chem. Abstr.*, **1985**, 103, 214906u.
- [8] a) E. F. Zizgler, R. X. Kover, N. N. K. Yee, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 5155. b) D. S. Hamilton, X. Zhang, Z. Ding, I. Hubatsch, B. Mannervik, K. N. Houk, B. Ganem, D. J.



- Creighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15049. c) R. Edward, M. Alain, M. Nicholas, S. Carola, T. Brigitte, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 739.
- [9] L. Mandell, R. F. Daley, R. A. Dy, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 4087.
- [10] H. Stetter, G. Hillboll, *Synthesis*, **1979**, 187.
- [11] E. Ruediger, A. Martel, N. Menawell, C. Solomon, B. Turmel, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 54, 739.
- [12] V. Derdau, S. Laschat, *J. Org. Chem.*, **2002**, 642, 131.
- [13] B. Pagenkopf, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2285.
- [14] T. Honda, M. Mori, *Chemistry Lett.*, **1994**, 6, 1013.
- [15] F. E. Iegler, R. X. Kover, N. N. K. Yee, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 5155.
- [16] F. Rezgui, M. M. El Gaïed, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5965.
- [17] R. Gatri, M. M. El Gaïed, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 7835.
- [18] F. Rezgui, M. M. El Gaïed, *J. Chem. Res. (S)*; **1999**, 576.
- [19] R. Gatri, F. Rezgui, M. M. El Gaïed, *J. Chem. Res. (S)*, **2002**, 366; *J. Chem. Res. (M)*, **2002**, 0879.
- [20] a) F. Rezgui, M. M. El Gaïed, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 15711. b) F. Rezgui, M. M. El Gaïed, *J. Chem. Res. (S)*, **1999**, 510.