

PRÉPARATION DE CÉTONES ET D'ALCOOLS INSATURÉS A PARTIR DE LA MÉTHYLVINYLÉTONE. UNE SYNTHÈSE SIMPLE ET EFFICACE D'ALCOOLS ISOPRÉNIQUES

R. BLOCH

Laboratoire des Carbocycles, ERA 316, Bâtiment 420, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

(Received in France 12 May 1982)

Résumé—La préparation de cétones et d'alcools insaturés par réaction de rétro Diels–Alder est décrite. Cette méthode a été appliquée à la synthèse avec d'excellents rendements du linalol **6e**, du nérolidol **6f** et de l'alcool sesquiterpénique **10** récemment isolé de l'algue *Laurencia nidifica*.

Abstract—The preparation of olefinic ketones and alcohols by means of a retro Diels–Alder reaction is described. This process has been applied to high yield syntheses of linalool **6e**, nerolidol **6f** and the sesquiterpene alcohol **10** recently isolated from the alga *Laurencia nidifica*.

La simplicité de sa mise en oeuvre et les excellents rendements qu'elle fournit font de la réaction de rétro Diels–Alder une méthode de choix pour la formation d'une double liaison et durant ces dernières années de très nombreuses applications de cette réaction à la synthèse organique ont été rapportées dans la littérature.¹ Le présent mémoire a trait à une nouvelle extension de cette réaction à la préparation de cétones vinyliques et d'alcools allyliques à partir de la méthylvinylcétone. L'intérêt présenté par cette méthode a ensuite été testé par la synthèse de trois alcools isopréniques naturels simples.

Préparation de cétones vinyliques

Les cétones vinyliques, bons accepteurs dans les réactions de Michael, sont d'utiles intermédiaires en synthèse organique dont la préparation a fait l'objet de très nombreux travaux.² Une des méthodes les plus simples consistant en l'alkylation directe en α' de la méthylvinylcétone n'est pas viable en raison de la grande fragilité de cette cétone en milieu basique.³ Cependant cette alkylation devient possible après protection de la double liaison et la préparation de cétones vinyliques à partir de la méthylvinylcétone **1** a été mise au point selon le Schéma 1.

La protection de la double liaison de la méthylvinylcétone est réalisée par une réaction de Diels–Alder avec le cyclopentadiène qui conduit à l'acétyl-2 bicyclo[2.2.1]heptène-5 **2** sous forme d'un mélange d'isomères endo et exo (respectivement 75 et 25%). Ce mélange est alors alkylé sélectivement sur le méthyle de l'acétyle via l'énolate cinétique engendré par action du diisopropylamide de lithium. La double liaison est ensuite régénérée par un simple chauffage en phase vapeur des cétones **3** ainsi obtenues. Les rendements observés lors de la préparation de cétones vinyliques variées **4** (a–f) sont rapportés dans le Tableau 1.

Dans le cas des halogénures RX non activés tels que l'iodure d'éthyle et l'iodure de n-pentyle, la réaction d'alkylation s'avère peu sélective et conduit à un mélange de produits monoalkylés en α et α' du carbonyle et de produits dialkylés ce qui explique les faibles rendements obtenus. Or les cétones telles que **3b** et **3c** ont pu être préparées récemment avec de meilleurs rendements par action d'un dérivé magnésien RCH_2MgX sur le norbornène-5 carbonitrile-2.⁴ Par contre la bonne sélectivité observée lors de l'alkylation par les halogénures RX activés rend la méthode beaucoup plus intéressante, en particulier dans le cas des halogénures allyliques. De plus les thermolyses s'effectuant dans des

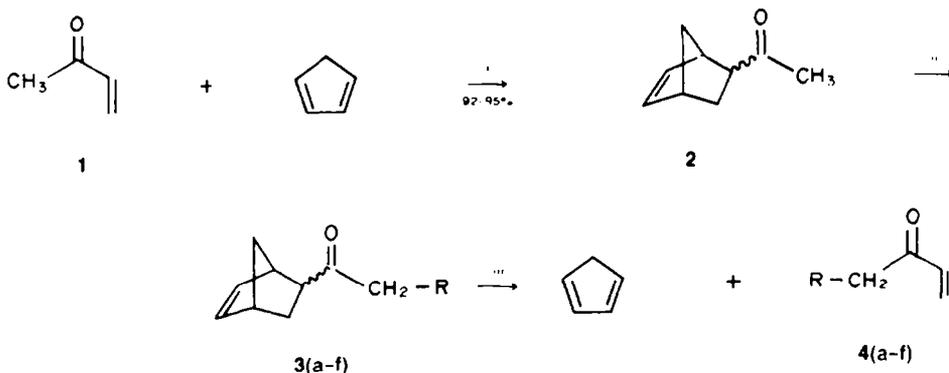
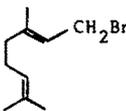


Schéma 1. i: éther, 0°; ii: Diisopropylamide de lithium, THF-HMPT, RX, 0°; iii: chauffage phase vapeur 450°.

Tableau I. Préparation de cétones vinyliques à partir de l'acétyl-2 bicyclo[2.2.1]heptène-5

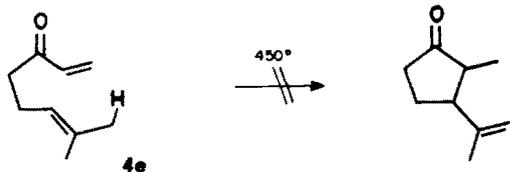
Alkylation			Rétro Diels-Alder ^{b)}	
Agent alkylant RX	Produit	Rendement (%) ^{a)}	Produit	Rendement (%) ^{c)}
CH ₃ I	<u>3a</u>	77	<u>4a</u>	96
C ₂ H ₅ I	<u>3b</u>	45	<u>4b</u>	98
n ^C ₅ H ₁₁ I	<u>3c</u>	40	<u>4c</u>	98
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	<u>3d</u>	75	<u>4d</u>	95
 CH ₂ Br	<u>3e</u>	76	<u>4e</u>	98
 CH ₂ Br	<u>3f</u>	64	<u>4f</u>	94

a) Rendements donnés pour des produits isolés par chromatographie sur colonne (mélanges endo + exo).

b) Réactions effectuées en phase vapeur à 450°C

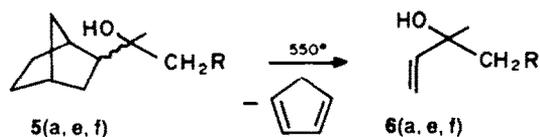
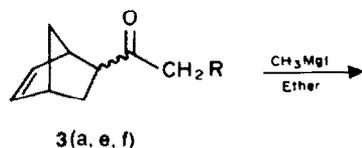
c) Rendements en produits bruts dont la pureté est > 95% d'après la RMN du proton.

conditions relativement douces (450° avec un temps de contact dans la zone chauffée de l'ordre de 50 msec), toute réaction parasite est évitée et les rendements sont pratiquement quantitatifs. Ainsi, dans les conditions utilisées, la diénone **4e** est obtenue pure alors que lors de tentatives de préparation de cette même diénone par thermolyse de la nopinone à 600°, une quantité importante de composés cyclopentaniques, provenant d'une ène-réaction subséquente, est formée.⁵



Préparation d'alcools allyliques. Synthèse du linalol et du nérolidol

Par une simple addition d'iodure de méthylmagnésium sur les cétones vinyliques **4e** et **4f** il semblait à priori facile d'obtenir les deux alcools allyliques naturels que sont le linalol **6e** (R=CH₂CH=CMe₂) et le nérolidol **6f** (R=CH₂CH=CMeCH₂CH₂CH=CMe₂). Cependant cette réaction de Grignard s'effectue avec des rendements passables (40 à 50%) et une autre voie a été mise au point pour la préparation des alcools allyliques **6**.



Bien que la température de la réaction rétrodiénique soit plus élevée que dans le cas des cétones, les alcools **6** sont obtenus purs sans trace de réarrangement ou de déshydratation et les rendements observés sont rapportés dans le Tableau 2.

Le linalol **6e** et le nérolidol **6f** sont ainsi obtenus avec des rendements globaux respectifs de 61 et de 45% par rapport à la méthylvinylcétone.

Synthèse du méthyl-3 (triméthyl - 2,3,6 phényl) - 5 pentène - 1 ol - 3 (10)

L'alcool **10** a été isolé en 1976 de l'algue hawaïenne séchée *Laurencia nidifica*⁶ et depuis lors trois synthèses de cet intéressant sesquiterpène ont été décrites à partir soit de la diméthyl-5,8 tétralone-1 (rendement global 4.2%),⁷ soit de la triméthyl-2,6,6 cyclohexadiénone-2,4 (rendement global 27%),⁸ soit enfin du bromométhyl-1 triméthyl-2,3,6 benzène **7** (rendement global 35%).⁹

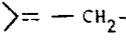
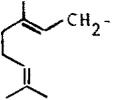
Une illustration supplémentaire de la simplicité et de l'efficacité de la méthode décrite ci-dessus est fournie par la synthèse de cet alcool sesquiterpénique **10** en trois étapes à partir du bromure benzylique **7** et de l'acétyl-2 bicyclo[2.2.1]heptène-5 selon le Schema 2.

Le bromométhyl-1 triméthyl-2,3,6 benzène est facilement préparé par bromation benzylique du tétraméthyl-1,2,3,4 benzène avec le N-bromosuccinimide.⁹ Les rendements indiqués sont des rendements en produits purs isolés par chromatographie sur colonne et le rendement global en (±)-**10** est donc de 57% par rapport à la méthylvinylcétone. Les spectres infrarouge, de résonance magnétique nucléaire et de masse de l'alcool **10** ainsi synthétisé sont identiques aux spectres de l'alcool naturel.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer R-12A (60 MHz). Le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence interne et la position des pics est donnée dans l'échelle δ (en ppm) (δ = 0 pour le TMS). Les lettres (s), (d), (t), (q) et (m) placées après les déplacements

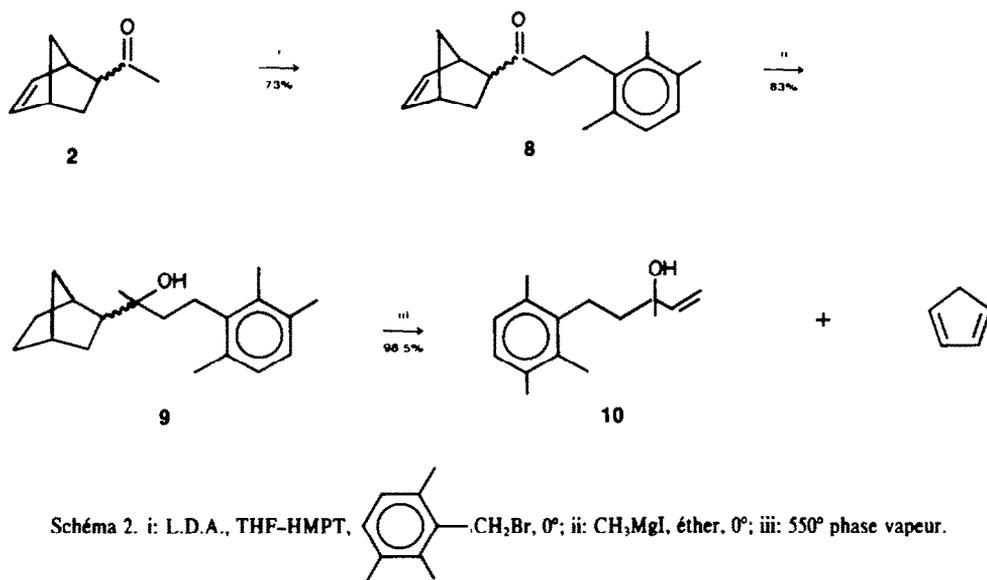
Tableau 2. Préparation d'alcools allyliques

R dans 3, 5 et 6	Réaction de Grignard		Rétro Diels-Alder ^{b)}	
	Produit	Rendement (%) ^{a)}	Produit	Rendement (%) ^{c)}
CH ₃ -	<u>5a</u>	86	<u>6a</u>	96
 -CH ₂ -	<u>5c</u>	86	<u>6c</u>	98
 -CH ₂ -	<u>5f</u>	77	<u>6f</u>	96

a) Rendements en produits chromatographiés (mélanges endo - exo).

b) Réactions en phase vapeur à 550°C.

c) Rendements en produits bruts, homogènes en chromatographie sur plaque et dont la pureté est supérieure à 95% (RMN du proton).



chimiques signifient respectivement singulet, doublet, triplet, quartet et multiplet.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 682. La position des bandes d'absorption caractéristiques sont données en cm⁻¹ et les lettres FF, F, m, f placées après celles-ci indiquent qu'il s'agit de bandes respectivement très fortes, fortes, moyennes ou faibles.

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre GC/MS Hewlett-Packard 5992A. Les intensités relatives sont indiquées entre parenthèses, le chiffre 100 étant attribué au pic de base.

Les chromatographies sur colonne ont été effectuées avec un gel de silice Merck 7734 (70-230 mesh ASTM).

L'acétyl-2 bicyclo[2.2.1]heptène-5 2 a été préparé avec des rendements de 90-95% par action à 0° du cyclopentadiène sur la méthylvinylcétone en solution dans l'éther.¹⁰ On obtient par distillation (Eb₂₀ = 79-84°) un mélange contenant 75% d'isomère endo et 25% d'isomère exo.

Le bromure de prényle a été préparé par action de HBr aqueux sur l'isoprène selon la méthode décrite.¹¹ Le bromure de géranyle a été préparé par action du tribromure de phosphore sur le géraniol¹² et a été utilisé sans purification. Enfin le bromométhyl-1 triméthyl-2,3,6 benzène 7 a été obtenu par action du N-bromo-succinimide sur le tétraméthyl-1,2,3,4 benzène¹³ et purifié par distillation après trois lavages successifs avec de la triéthylamine.¹⁶

Méthode générale d'alkylation de l'acétyl-2 bicyclo[2.2.1]heptène-5 (2)

Dans un bicol de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome et maintenu sous atmosphère d'azote, on place 10 ml de THF sec et 16 ml (0.025 mole) d'une solution de n-butyllithium 1.56 M dans l'hexane. Au mélange refroidi à 0° (bain de glace) est ajoutée goutte à goutte, en agitant, une solution de 2.5 g (0.025 mole) de diisopropylamine, fraîchement distillée sur hydrure de calcium, dans 5 ml de THF sec. Après 15 min, on ajoute lentement une solution de 2.72 g (0.020 mole) de cétone 2 dans 5 ml de THF puis 3.6 g de HMPT en enfin 0.025 mole de l'halogénure RX. Le mélange réactionnel est alors maintenu à 0° jusqu'à disparition totale de la cétone 2 (La réaction est suivie par chromatographie en couche mince avec comme éluant un mélange hexane/éther 90/10). On reprend ensuite par 50 ml d'une solution saturée de NaHCO₃, décante, extrait la phase aqueuse 2 fois avec 20 ml d'hexane, lave les phases organiques réunies avec 75 ml d'une solution saturée de NaCl et sèche sur MgSO₄. Le résidu obtenu après évaporation des solvants est chromatographié sur une colonne de silice avec comme éluant un mélange hexane (95%) éther (5%). Les cétones 3 ainsi préparées ont les caractéristiques spectrales suivantes: (Bicyclo[2.2.1]heptène - 5 yle - 2) - 1 propanone - 1 (3a), endo: RMN (CCl₄), δ = 6.08 (d de d, J = 6 Hz et 3 Hz, 1H); 5.76 (d de d, J = 6 Hz et 3 Hz, 1H); 2.75-3.30 (m, 3H); 2.36 (q, J = 7 Hz, 2H); 1.1-1.95 (m, 4H); 0.97 (t, J = 7 Hz, 3H). IR (film): 3060 (m), 1710 (FF), 1570 (f). Masse:

m/e (%): 150 (M^+ , 8); 93 (13); 85 (24); 66 (100). *exo*: RMN (CCl_4), δ = 6.11, (t, J = 1.5 Hz, 2H); 2.9 (m, 2H); 1.2–2.8 (m, 7H); 1.04 (t, J = 7 Hz, 3H). IR (film): 3060 (m), 1710 (FF), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 150 (M^+ , 12); 93 (14); 85 (38); 66 (100).

(Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - 1 butanone-1 (3b) et (bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - 1 heptanone-1 (3c): spectres en accord avec ceux décrits dans la littérature (Ref. 4). (Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - 1 pentène-4 one-1 (3d). *Mélange endo + exo*: RMN (CCl_4), δ = 4.7–6.2 (m, 5H); 2.6–3.3 (m, 3H); 1.9–2.1 (m, 4H); 1.1–1.8 (m, 4H). IR (film): 3060 (m), 1710 (FF), 1640 (m), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 176 (M^+ , 4); 111 (14); 93 (11); 91 (13); 66 (98); 55 (100).

(Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - 1 méthyl-5 heptène-4 one-1 (3e). *endo*: RMN (CCl_4), δ = 6.20 (d de d, J = 6 Hz et 3 Hz, 1H); 5.88 (d de d, J = 6 Hz et 3 Hz, 1H); 5.12 (t élargi, J = 6 Hz, 1H); 2.7–3.3 (m, 3H); 1.9–2.6 (m, 4H); 1.1–1.8 (m avec 2s à δ 1.65 et 1.70, 10H). IR (film): 3060 (m), 1710 (F), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 204 (M^+ , 14); 138 (45); 123 (39); 95 (52); 83 (36); 69 (48); 66 (67); 55 (100). *exo*: RMN (CCl_4), δ = 6.20 (t, J = 1.5 Hz, 2H); 5.10 (t élargi, J = 6 Hz, 1H); 2.7–3 (m, 2H); 2–2.6 (m, 5H); 1–1.9 (m, 10H). IR (film): 3060 (m), 1710 (F), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 204 (M^+ , 15); 138 (55); 123 (46); 95 (60); 83 (40); 69 (58); 66 (55); 55 (100).

(Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - 1 diméthyl-5,9 décadiène-4,8 one-1 (3f). *Mélange endo + exo*: RMN (CCl_4), δ = 5.65–6.20 (m, 2H); 4.85–5.25 (m, 2H); 2.75–3.25 (m, 3H); 1.10–2.55 (m avec 2s élargis à 1.60 et 1.67, 21H). IR (film): 3060 (f), 1710 (F), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 272 (M^+ , 0.7); 137 (29); 121 (11); 109 (15); 93 (16); 91 (10); 69 (41); 66 (24); 55 (100).

Thermolyse des cétones 3

Des échantillons de 100 mg à 1 g de cétones 3 sont évaporés sous 0.01 torr dans un tube en mullite horizontal (diamètre intérieur 10 mm) chauffé à 450° sur une longueur de 10 cm.¹⁴ Les produits formés sont recueillis à la sortie du four sur la paroi froide d'un Dewar rempli d'azote liquide. Les cétones éthyleniques formées sont isolées de deux manières différentes selon leur volatilité. Les cétones 4(a–d) sont distillées directement sous 10⁻² torr dans un piège refroidi à -78°, le cyclopentadiène n'étant pas piégé dans ces conditions. Les cétones 4e et 4f sont isolées par lavage du Dewar avec 20 ml d'éther et élimination de l'éther et du cyclopentadiène au rotavapor. Dans les deux cas les cétones 4 sont obtenues avec une pureté supérieure à 95%.

L'éthylvinylcétone 4a a été identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. Les caractéristiques spectrales de la propylvinylcétone 4b et de l'hexylvinylcétone 4c sont en accord avec celles rapportées dans la littérature.⁴

Heptadiène-1,6 one-3 (4d). RMN (CCl_4), δ = 4.8–6.5 (m, 6H); 2.1–3.1 (m, 4H). IR (film): 3080 (m), 1700 (F), 1680 (F), 1640 (m), 1615 (m). Masse: *m/e* (%): 110 (M^+ , 1); 67 (11); 55 (100). Méthyl-7 octadiène-1,6 one-3 (4e). RMN (CCl_4), δ = 6.2–6.4 (m, 2H); 5.7–5.9 (m, 1H); 5.12 (t élargi, J = 6 Hz, 1H); 2.0–2.8 (m, 4H); 1.65 (s élargi, 6H). IR (film): 1700 (m), 1680 (F), 1615 (m). Masse: *m/e* (%): 138 (M^+ , 2); 123 (7); 95 (21); 83 (14); 82 (10); 70 (20); 69 (22); 67 (20); 55 (100). Diméthyl-7,11 décatriène-1,6,10 one-3 (4f). RMN (CCl_4), δ = 6.2–6.4 (m, 2H); 5.7–5.9 (m, 1H); 5.1 (m, 2H); 1.3–2.8 (m culminant à δ 1.62, 17H). IR (film): 1700 (F), 1680 (F), 1615 (m). Masse: *m/e* (%): 206 (M^+ , 2); 163 (10); 109 (12); 93 (11); 69 (41); 67 (16); 55 (100).

Méthode générale de préparation des alcools 5

A une solution de 0.025 mole d'iodure de méthylmagnésium en solution dans 15 ml d'éther sec refroidie à 0°, sont ajoutés goutte à goutte, en agitant, 0.015 mole de cétone 3 dissoute dans 5 ml d'éther sec. Le mélange est agité 15 min à 0° puis on ajoute lentement 20 ml d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. La couche étherée est décantée et la couche aqueuse extraite 3 fois avec 10 ml d'éther. Les phases étherées réunies sont séchées sur sulfate de magnésium et l'éther est évaporé au rotavapor. Le résidu est alors chromatographié sur colonne de silice avec comme éluant un mélange Hexane/éther 85/15. Les caractéristiques spectrales des alcools 5 sont les suivantes.

(Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - 1 méthyl-1 propanol-1 (5a).

Mélange endo + exo: RMN (CCl_4), δ = 6.14 (m, 2H); 2.85 (m, 2H); 0.85–2.35 (m avec 1s à δ 1.43, 14H). IR (film): 3560 (F), 3480 (F), 3060 (m), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 148 (8); 83 (12); 73 (12); 71 (26); 66 (100). (Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - diméthyl-1,5 hexène-4 ol-1 (5e). *endo*: RMN (CCl_4), δ = 6.09 (m, 2H); 5.08 (m, 1H); 2.85 (m, 2H); 0.8–2.5 (m avec 1s à δ 0.96, 19H). IR (film): 3580 (m), 3480 (f), 3060 (f), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 202 (34); 121 (26); 109 (26); 93 (74); 80 (39); 71 (96); 69 (56); 66 (81); 43 (100). *exo*: RMN (CCl_4), δ = 6.02 (m, 2H); 5.06 (m, 1H); 2.75 (m, 2H); 0.8–2.3 (m avec 1s à δ 1.07, 19H). IR (film): 3480 (F), 3060 (m), 1570 (f). (Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - 1 triméthyl-1,5,9 décatriène-4,8 ol-1 (5f). *Mélange endo + exo*: RMN (CCl_4), δ = 6.15 (m, 2H); 5.15 (m, 2H); 2.2 à 3.1 (m, 2H); 0.85–2.35 (m avec 3s à δ 0.98, 1.10 et 1.18, 26H). IR (film): 3580 (f), 3480 (f), 3060 (f). Masse: *m/e* (%): 270 (8); 201 (18); 161 (17); 66 (45); 43 (75); 41 (100).

Thermolyse des alcools 5

La thermolyse des alcools 5 est conduite de manière identique à celle des cétones correspondantes 3. Après élimination du cyclopentadiène, on obtient le méthyl-3 pentène-4 ol-3 6a, le linalol 6e et le nérolidol 6f dont les spectres sont identiques à ceux d'échantillons authentiques.

(Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) + 1 (triméthyl-2,3,6 phényl)-3 propanone-1 (8)

Selon la méthode générale décrite, à partir de 2.72 g (0.020 mole) d'acétyl-2 bicyclo[2.2.1]heptène-5 (2) et de 4.7 g (0.021 mole) de bromométhyl-1 triméthyl-2,3,6 benzène (7) on obtient 3.92 g (73%) de cétone 8 après purification sur une colonne de silice (éluant hexane/éther, 95/5). Seul l'isomère endo a pu être isolé pur, l'isomère exo étant toujours souillé par l'autre isomère. *Endo*: RMN (CCl_4), δ = 6.74 (s, 2H); 6.05 (m, 1H); 5.71 (m, 1H); 2.1–3.5 (m avec 2s à δ 2.15 et 2.21, 16H); 1.1–1.9 (m, 4H). IR (film): 3060 (f), 1710 (FF), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 268 (M^+ , 7); 250 (17); 184 (66); 169 (36); 133 (100); 132 (80); 114 (74); 91 (25); 66 (20); 55 (32).

(Bicyclo[2.2.1]heptène-5 yle - 2) - 1 méthyl-1 (triméthyl-2,3,6 phényl)-3 propanol-1 (9)

Selon la méthode générale décrite ci-dessus, à partir de 2 g (0.0075 mole) de cétone 8 et de 0.012 mole d'iodure de méthylmagnésium on obtient après chromatographie (60 g de silice, éluant hexane/éther, 85/15) 1.77 g (83%) d'alcool 9 pur (mélange endo + exo). Seul l'isomère endo a pu être obtenu à l'état pur. *Endo*: RMN (CCl_4), δ = 6.76 (s, 2H); 6.14 (m, 2H); 2.05–3.1 (m avec 2s à δ 2.20 et 2.25, 13H); 1.0–1.9 (m avec 1s à δ 1.08, 9H). IR (film): 3580 (F), 3490 (m), 3060 (m), 1570 (f). Masse: *m/e* (%): 284 (M^+ , 24); 266 (18); 200 (25); 185 (30); 171 (33); 158 (42); 157 (25); 147 (40); 133 (100); 91 (24); 71 (40); 66 (23); 43 (27).

Méthyl-3 (triméthyl-2,3,6 phényl)-5 pentène-1 ol-3 (10)

La thermolyse à 550° de 1 g de l'alcool 9 conduit après purification sur une colonne de 25 g de silice (éluant hexane/éther, 80/20) à 752 mg (98.5%) de l'alcool terpénique 10 dont les spectres sont identiques à ceux d'échantillons authentiques naturels et de synthèse.

Remerciements—Nous remercions vivement les Prof. K. L. Erickson et W. Oppolzer qui nous ont aimablement fait parvenir les spectres de l'alcool 10 naturel et synthétique pour comparaison.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Pour une revue voir J. L. Ripoll, A. Rouessac et F. Rouessac, *Tetrahedron* 34, 19 (1978).
- ²J. L. Gras, *Tetrahedron Letters* 2955 (1978) et références citées.
- ³D. Caine, *Carbon-Carbon Bond Formation* (Edité par R. L. Augustine), Vol. I, p. 284. Marcel Dekker, New York (1979).
- ⁴H. Stetter et A. Landscheidt, *Chem. Ber.* 112, 1410 (1979).
- ⁵C. F. Mayer et J. K. Crandall, *J. Org. Chem.* 35, 2688 (1970).

- ⁶H. H. Sun, S. M. Waraszkiewicz et K. L. Erickson, *Tetrahedron Letters* 585 (1976).
- ⁷O. P. Vig, I. R. Trehan, N. Malik et R. Kumar, *Indian J. Chem.* 15B, 900 (1977).
- ⁸W. Oppolzer, P. H. Briner et R. L. Snowden, *Helv. Chim. Acta* 63, 967 (1980).
- ⁹Tse Lok Ho et T. W. Hall, *Synth. Comm.* 11, 371 (1981).
- ¹⁰J. Gray Dinwiddie Jr. et S. P. McManus, *J. Org. Chem.* 30, 766 (1965).
- ¹¹P. J. R. Nederlof, M. J. Moolenaar, E. R. De Waard et H. O. Huisman, *Tetrahedron* 33, 579 (1977).
- ¹²V. M. Dixit, F. M. Laskovics, W. I. Noall et C. D. Poulter, *J. Org. Chem.* 46, 1969 (1981).
- ¹³A. Uzarewicz, *Roczniki Chem.* 37, 1637 (1967); *C.A.* 61, 1779a (1967).
- ¹⁴L'appareil utilisé est analogue à celui décrit par J. F. King, P. De Mayo, C. L. McIntosh, K. Piers et D. J. H. Smith, *Can. J. Chem.* 48, 3704 (1970).