

Synthèse d'isoxazolines et d'isoxazoles *F*-alkylés en milieu biphasique CHCl₃–NaOCl

N. Naji ^a, M. Soufiaoui ^{a,*}, P. Moreau ^b

^a Laboratoire de Chimie des Plantes et de Synthèse Organique et Bio-organique, Faculté des Sciences, B.P. 1014 R.P., Rabat, Maroc

^b Laboratoire de Chimie Organique Physique et Cinétique Chimique Appliquées, U.R.A. 418–CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'École Normale, 34053 Montpellier Cedex 01, France

Reçu le 15 août 1994; accepté le 12 mai 1996

Abstract

The 'one-pot' synthesis of polyfluorinated isoxazolines and isoxazoles by 1,3-dipolar cycloaddition between arylaldoximes and different fluorinated olefinic and acetylenic compounds in the two-phase medium of CHCl₃–NaOCl is described. The different characteristics of adducts are related and the regioselectivity of the reaction discussed.

Résumé

Dans cet article, nous décrivons la synthèse, en une seule étape, de composés isoxazoliniques et isoxazoliques *F*-alkylés par réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 entre différents dérivés oléfiniques et acétyléniques polyfluorés et quelques arylaldoximes dans un milieu biphasique CHCl₃–NaOCl. Les différentes caractéristiques des adduits obtenus sont rapportées et la régiosélectivité de la réaction est discutée.

Keywords: Synthesis; Polyfluorinated isoxazolines; Polyfluorinated isoxazoles; 1,3-Dipolar cycloaddition; NMR spectroscopy; IR spectroscopy; Mass spectrometry

1. Introduction

Cette étude s'inscrit dans le cadre de travaux déjà entrepris au laboratoire [1–4] concernant l'élaboration de composés hétérocycliques. L'addition des oxydes de nitrile aux alcènes et alcyne est une méthode générale de synthèse des structures isoxazoliniques et isoxazoliques [5,6]. Ces dernières peuvent présenter des propriétés intéressantes dans le domaine de l'agrochimie [7] et constituent des intermédiaires potentiels dans le développement de nouvelles stratégies en synthèse organique. La réactivité des nitriloxydes avec les systèmes fluorinsaturés [8] a été très peu exploitée et moins encore avec les substrats perfluoroalkylés.

D'une manière générale, lorsque le dipolarophile est dissymétrique, l'addition de l'arylnitriloxyde peut s'effectuer selon les deux sens possibles conduisant aux adduits du type I et/ou II [9–11] (schéma 1).

Il a été établi que l'introduction d'un substituant perfluoré perturbe considérablement la réactivité d'une molécule [12]. Ce qui est le cas des systèmes insaturés substitués par une

chaîne perfluoroalkylée [13]. Les réactions de cycloaddition avec ces systèmes ont fait l'objet de quelques travaux avec les diazoalcanes [14], les nitrones [15] et le phénylnitriloxyde. Ce dernier dipôle a été opposé aux deux dipolarophiles: C₆F₁₃–CH=CH₂ et C₆F₁₃–C≡CH [16]. Les auteurs [17,18] ont utilisé le protocole préconisé par Huisgen et Christl [10]. De plus l'influence de la chaîne perfluorée semble imprévisible sur la régiosélectivité dans ce type de réaction, à l'état actuel de la théorie [14].

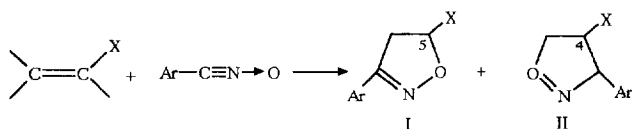
Il nous a donc paru intéressant d'étendre l'étude de cette réaction de cycloaddition en vue d'apporter une contribution à une meilleure connaissance du comportement de ces composés fluorinsaturés vis-à-vis des arylnitriloxydes dans un milieu biphasique CHCl₃–NaOCl.

2. Résultats et discussion

2.1. Protocole général de synthèse

Expérimentalement, nous nous sommes inspirés de la synthèse en une seule étape décrite par Lee [19] et améliorée

* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.



par Soufiaoui et al. [20]. Le principe consiste à faire réagir les arylaldoximes avec les dérivés éthyléniques et acétyléniques dans un milieu biphasique $\text{CHCl}_3\text{-NaOCl}$ à basse température (-10°C). Le pouvoir basique et halogénant de l'hypochlorite de sodium nous a permis de réaliser deux réactions en une seule étape: la production in-situ des arylnitroxydes (i) à partir des arylaldoximes correspondants et la réaction de cycloaddition entre (i) et les divers dipolarophiles (schéma 2). La réaction conduit régiosélectivement aux adduits 3,5-disubstitués **4a** et **4b** avec des rendements compris entre 80% et 85%. Avec les dipolarophiles acétyléniques **2a** [16] et **2b** [21] la réaction donne l'adduit 3,5-disubstitué **5a** et l'adduit 3,4-disubstitué **6b** avec des rendements compris entre 70% et 75% (Tableau 1).

D'autre part, nous avons examiné l'effet des substituants portés en position para par le dipôle sur le déroulement de la réaction. L'addition de trois dipôles-1,3 parasubstitués avec le dipolarophile **1a** a conduit uniquement aux isoxazolines 3,5-disubstituées (schéma 3) avec de bons rendements (Tableau 2).

En utilisant la méthode classique [9–11], les rendements n'excèdent pas 50% dans le meilleur des cas après une mise en contact des dipôles et du dipolarophile pendant 3 jours voire une semaine à 0°C .

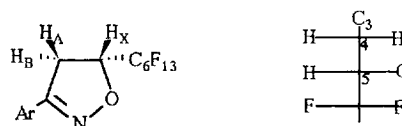
2.2. Caractéristiques spectrales

Les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN ^{19}F , RMN ^1H , IR et Masse) des nouvelles isoxazolines 3,5-disubstituées ont permis leur identification. Nous donnons leurs principales caractéristiques spectrales dans le Tableau 3.

La RMN du proton dans CDCl_3 des isoxazolines 5F-alkylées **4a**, **7**, **8** montre que le proton H_5 apparaît sous forme d'un sextuplet vers 5,30 ppm alors que les deux protons H_4 apparaissent sous forme d'un doublet centré à 3,65 ppm. En substituant le CDCl_3 par l'acétone- d_6 , les spectres RMN ^1H des isoxazolines présentent un système ABM (Fig. 1).

Le proton $\text{H}_{5\text{X}}$ apparaît sous forme de 8 transitions centrées à 5,55 ppm, les protons $\text{H}_{4\text{A}}$ et $\text{H}_{4\text{B}}$ apparaissent chacun sous forme d'un doublet dédoublé centré respectivement à 3,83 ppm et 4,00 ppm. Les constantes de couplage reliant les trois protons sont: $J_{\text{H}_5\text{-H}_{4\text{A}}} = 6,7\text{ Hz}$, $J_{\text{H}_{4\text{A}}\text{-H}_{4\text{B}}} = 17,9\text{ Hz}$ et $J_{\text{H}_5\text{-H}_{4\text{B}}} = 11,3\text{ Hz}$.

Il est connu que les constantes de couplage varient en général très peu avec les solvants. La différence des spectres dans le CDCl_3 et $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ est due uniquement à la différence des fréquences de résonance entre $\text{H}_{4\text{A}}$ et $\text{H}_{4\text{B}}$ qui varie essentiellement avec le solvant, la concentration et la température. Pour comprendre davantage les spectres RMN ^1H des isoxazolines fluoroalkylées, considérons le système suivant en négligeant les couplages du premier CF_2 de la chaîne fluorée avec les autres et en supposant que H_5 n'est couplé qu'avec le premier CF_2 .



Le système de spin est alors de type ABMX_Y puisque le carbone 5 asymétrique place les deux H en position 4 et les deux F du premier CF_2 dans des environnements différents. L'anisochronie des deux fluorures conduit à un système AB (J_{AB} de l'ordre de 280 Hz, $\Delta\nu$ de 1560 Hz à 235 Hz soit 6,6 ppm). Par contre, l'anisochronie des deux H_4 est faible et dépend du solvant. Dans l'acétone- d_6 , le spectre montre une partie AB normale à 8 transitions, permettant le calcul des constantes de couplage de H_5 avec les deux H_4 . Le spectre simulé conforme au spectre expérimental est obtenu avec les paramètres suivants: 5,56 (H_5); 4,00 ($\text{H}_{4\text{A}}$); 3,85 ($\text{H}_{4\text{B}}$) ppm [11,6 Hz ($\text{H}_{4\text{A}}\text{-H}_5$), 6,4 Hz ($\text{H}_{4\text{B}}\text{-H}_5$), 17,9 Hz ($\text{H}_{4\text{A}}\text{-H}_{4\text{B}}$)]. Dans le CDCl_3 , l'anisochronie des deux protons H_4 est au contraire très faible à 250 Hz. La partie AB est alors générée et apparaît sous la forme d'un doublet centré à 3,65 ppm. Aucun calcul de constante de couplage n'est possible dans ce cas, H_5 donnant un multiplet à 5,20 ppm.

Signalons que le spectre RMN ^1H du cycloadduit **4b** n'est pratiquement pas affecté par la nature du solvant deutérié utilisé.

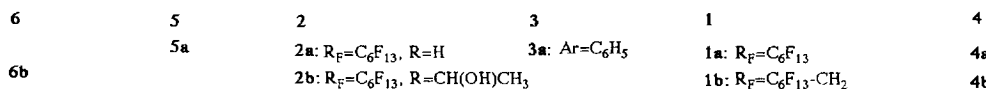
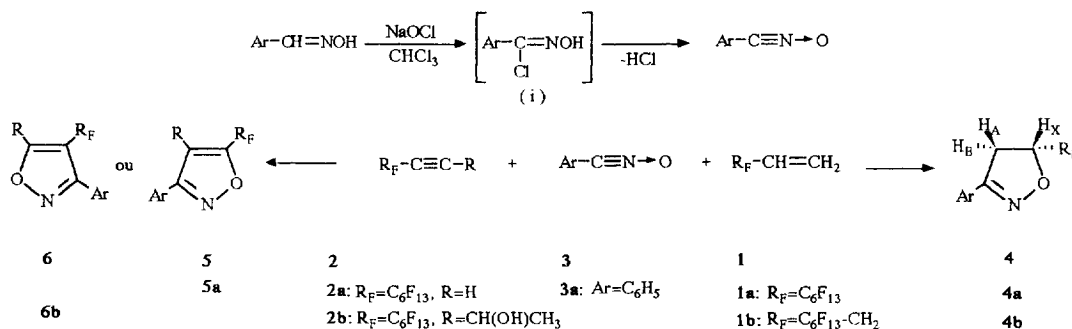


Tableau 1
Réaction de cycloaddition de différents dipolarophiles avec le phénylnitriroxyde

Dipolarophiles	Cycloadduits	Rdt. (%)	Type I (%)	Type II (%)	F (°C)
C ₆ F ₁₃ -CH=CH ₂ (1a)	4a	85	100	0	95
C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH=CH ₂ (1b)	4b	80	100	0	85
C ₆ F ₁₃ -C≡CH (2a)	5a	75	100	0	80
C ₆ F ₁₃ -C≡C-CH(OH)CH ₃ (2b)	6b	70	0	100	75

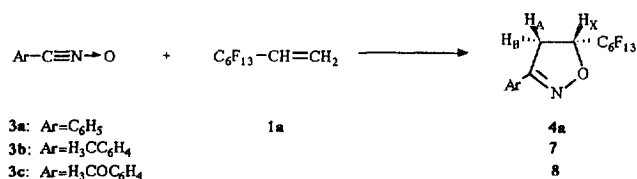


Schéma 3.

Tableau 2
Réaction de cycloaddition de trois dipôles-1,3 avec le *F*-hexyl éthylène

Arylnitriroxydes	Osixazolines	Rdt. (%)	F (°C)
C ₆ H ₅ -C≡N→O	4a	85	95
CH ₃ -C ₆ H ₄ -C≡N→O	7	80	125
CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C≡N→O	8	85	118

Dans le cas des dérivés isoxazoliques, la RMN du proton s'est avérée inadéquate pour statuer sur la régiochimie de l'addition des dipôles avec les dérivés acétyléniques. La RMN du ¹⁹F s'est révélée plus intéressante pour discerner les deux types d'isoxazoles substitués en position (3,4) et (3,5). Les CF_{2α} de ces derniers apparaissent respectivement sous forme d'un singulet bien distinct à -106,4 ppm et -112,2

Tableau 3
Données spectroscopiques des isoxazolines *F*-alkylées

Dipolarophiles	Dipôles	Adduits	Principales caractéristiques spectrales			
			RMN ¹⁹ F δ (ppm)		RMN ¹ H δ (ppm)	
			CF _{2α}	H _{5X}	H _{4B}	H _{4A}
C ₆ F ₁₃ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅ -C≡N→O	4a	-126,5 (dd)	5,30 (m); 5,55 (m)	3,65, 4,00 (dd); J _{BX} = 11,3 Hz, J _{AB} = 17,9 Hz	3,65 (d) ^a ; 3,83 (dd) ^b ; J _{AX} = 6,7 Hz, J _{AB} = 17,9 Hz
C ₆ F ₁₃ -CH=CH ₂	CH ₃ -C ₆ H ₄ -C≡N→O	7	-126,5 (dd)	5,35 (m); 5,55 (m)	3,65, 4,00 (dd); J _{BX} = 11,3 Hz, J _{AB} = 17,9 Hz	3,65 (d) ^a ; 3,83 (dd) ^b ; J _{AX} = 6,7 Hz, J _{AB} = 17,9 Hz
C ₆ F ₁₃ -CH=CH ₂	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C≡N→O	8	-126,5 (dd)	5,30 (m); 5,55 (m)	3,65, 4,00 (dd); J _{BX} = 11,3 Hz, J _{AB} = 17,9 Hz	3,65 (d) ^a ; 3,83 (dd) ^b ; J _{AX} = 6,7 Hz, J _{AB} = 17,9 Hz
C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅ -C≡N→O	4b	-113,0	5,11 (m); 5,18 (m)	3,62 (dd, J _{BX} = 10,5 Hz, J _{AB} = 17,0 Hz); 3,78 (dd, J _{BX} = 10,5 Hz, J _{AB} = 17,0 Hz)	3,19 (dd, J _{AX} = 7,8 Hz, J _{AB} = 17,0 Hz) ^a ; 3,38 (dd, J _{AX} = 7,8 Hz, J _{AB} = 17,0 Hz) ^b

^a CDCl₃.^b (CD₃)₂CO.

ppm. Les données sont en accord avec celles décrites dans la littérature [18].

De l'ensemble des données spectroscopiques, nous pouvons relever les constatations suivantes:

1. Quelle que soit la nature des substituants portés par les dipôles-1,3, ces derniers s'additionnent sur les dérivés oléfiniques, vinyliques ou allyliques [21,22], pour donner d'une manière régiospécifique les isoxazolines 3,5-disubstituées. Cette régiochimie est sous contrôle stérique et non électronique puisque le dipolarophile allylique conduit aussi à l'isoxazoline-3,5 disubstituée.

2. L'action des dipôles-1,3 sur les dérivés acétyléniques conduit avec l'alcyne vrai à l'isoxazole 3,5-disubstitué alors qu'avec l'alcyne dissymétrique **2b**, nous obtenons l'isoxazole 3,4-disubstitué. Dans ce dernier cas, le centre asymétrique porté par le dipolarophile impose le sens de l'addition du dipôle-1,3 confirmant par là le rôle des effets stériques lors de l'approche dipôle-dipolarophile.

3. Dans la majorité des spectres de masse des produits faisant l'objet de ce travail, nous relevons le pic de base à M + 1. Ce phénomène a été aussi observé par Shi et al. [23] dans le cas de l'enregistrement des spectres de masse des 5-ethoxy-4-(trifluorométhyl)-2-oxazolecarboxamides. Les

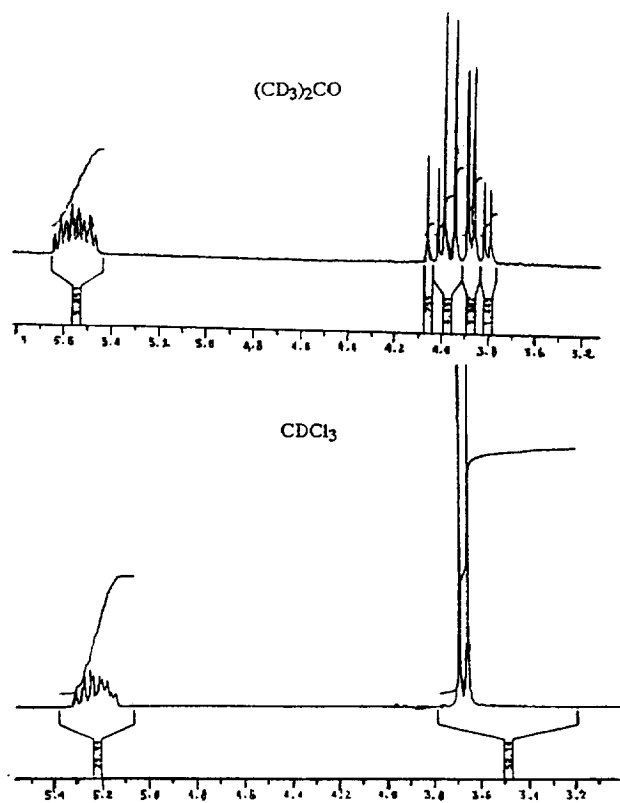


Fig. 1.

auteurs n'ont suggéré aucune explication et nous non plus, faute d'une étude en masse plus approfondie qui reste à faire.

4. Les oléfines poly et perfluorées, $C_5F_{11}-CF=CH-CO-CH_3$ [24], $C_6F_{13}-CF=CF_2$ [25,26] ne conduisent à aucune réaction de cycloaddition d'après nos résultats. En fin de réaction, on ne récupère que les dipolarophiles de départ et un produit furoxanique résultant de la dimérisation du dipôle [27–29].

3. Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été obtenus sur des appareils Bruker AC 250 et WPC 60 CW, les déplacements chimiques sont donnés en ppm, à partir des références TMS pour 1H et $CFCl_3$ pour ^{19}F . Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1420 (par dispersion dans KBr). Pour tous les composés nous relevons les vibrations caractéristiques ν_{C-F} : $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ et ν_{C-H} : $2800-3100\text{ cm}^{-1}$. Les spectres de masse ont été obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (CG-SM). Le chromatographe de type 5890A est équipé d'une colonne capillaire de silice ($25\text{ m} \times 0,23\text{ mm}$) greffée de polydiméthylsiloxanne; l'éluant est l'hélium au débit de 1 ml min^{-1} . Le détecteur de masse de type 5970A est un système quadripolaire avec une énergie d'ionisation de 70 eV . Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un appareil Büchi 510.

3.1. Méthode générale de préparation des isoxazolines et isoxazoles polyfluorés

Dans un Erlenmeyer de 250 ml muni d'une ampoule à brome et d'un agitateur magnétique, on place 0,01 mol d'aryldoxime et 0,01 mol de dipolarophile dissout dans 20 ml de $CHCl_3$. Lorsque le mélange réactionnel atteint -10°C , 40 ml d'une solution commerciale de NaOCl (12° chlorométrique) sont alors ajoutés goutte à goutte sous agitation pendant 1 h. La phase organique est ensuite décantée, séparée et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, les cycloadduits cristallisent presque instantanément. Les cristaux isolés sont ensuite recristallisés dans l'éthanol.

Les caractéristiques essentielles des différents composés ainsi obtenus sont indiquées ci-après (les rendements sont donnés dans le Tableau 2).

Cycloadduit 4a: ($Ar=C_6H_5$; $R_F=C_6F_{13}$): RMN 1H [$(CD_3)_2CO$] δ : 3,83 (dd, 1H, $J_{AX}=6,7\text{ Hz}$); 4,00 (dd, 1H, $J_{BX}=11,3\text{ Hz}$, $J_{AB}=17,9\text{ Hz}$); 5,55 (m, 1H); 7,70 (m, 5H) ppm. RMN ^{19}F ($CDCl_3$) δ : $-81,5$ (CF_3); $-123,5$ (CF_A); $-130,8$ (CF_B , $J_{FA-FB}=280\text{ Hz}$); $-124,8$ ($CF_{2(\beta+\gamma)}$); $-129,1$ ($CF_{2\delta}$) ppm. IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 3000 (C–H); 1600 (C=N); 1200 (C–F); 600 (N–O). Masse m/z (intensité relative): 466 (M+1, 100); 146 (146 (30); 77 (88); 69 (72).

Cycloadduit 7: ($Ar=CH_3-C_6H_4$; $R_F=C_6F_{13}$): RMN 1H [$(CD_3)_2CO$] δ : 2,40 (s, 3H); 3,83 (dd, 1H, $J_{AX}=6,7\text{ Hz}$); 4,00 (dd, 1H, $J_{BX}=11,3\text{ Hz}$, $J_{AB}=17,9\text{ Hz}$); 5,55 (m, 1H); 7,60 (m, 4H) ppm. RMN ^{19}F ($CDCl_3$) δ : $-81,5$ (CF_3); $-123,5$ (CF_A); $-130,8$ (CF_B , $J_{FA-FB}=280\text{ Hz}$); $-124,1$ ($CF_{2\alpha}$); $-124,8$ ($CF_{2(\beta+\delta)}$); $-121,1$ ($CF_{2\delta}$) ppm. IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 3000 (C–H); 1600 (C=N); 1200 (C–F); 600 (N–O). Masse m/z (intensité relative): 480 (M+1, 100); 479 (M, 2); 133 (16); 89 (17); 69 (56).

Cycloadduit 8: ($Ar=CH_3O-C_6H_4$; $R_F=C_6F_{13}$): RMN 1H [$(CD_3)_2CO$] δ : 3,90 (s, 3H); 3,83 (dd, 1H, $J_{AX}=6,7\text{ Hz}$); 4,00 (dd, 1H, $J_{BX}=11,3\text{ Hz}$, $J_{AB}=17,9\text{ Hz}$); 5,55 (m, 1H); 7,60 (m, 4H) ppm. RMN ^{19}F ($CDCl_3$) δ : $-81,5$ (CF_3); $-123,5$ (CF_A); $-130,8$ (CF_B , $J_{FA-FB}=280\text{ Hz}$); $-124,1$ ($CF_{2\alpha}$); $-124,8$ ($CF_{2(\beta+\gamma)}$); $-121,1$ ($CF_{2\delta}$) ppm. IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 3000 (C–H); 1600 (C=N); 1200 (C–F); 600 (N–O). Masse m/z (intensité relative): 496 (M+1, 100); 495 (M, 68); 176 (7); 133 (9); 89 (8); 69 (17).

Cycloadduit 4b: ($Ar=C_6H_5$; $R_F=C_6F_{13}-CH_2$): RMN 1H [$(CD_3)_2CO$] δ : 2,78 (m, 2H); 3,38 (dd, 1H, $J_{AX}=7,8\text{ Hz}$); 3,78 (dd, 1H, $J_{BX}=10,5\text{ Hz}$, $J_{AB}=17\text{ Hz}$); 5,10 (m, 5H) ppm. RMN ^{19}F ($CDCl_3$) δ : $-81,5$ (CF_3); -113 ($CF_{2\alpha}$); -125 ($9CF_{2(\beta+\gamma)}$); $-126,5$ ($CF_{2\delta}$) ppm. IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 3000 (C–H); 1600 (C=N); 1200 (C–F); 600 (N–O). Masse m/z (intensité relative): 379 (M, 100); 261 (4); 146 (32); 118 (80); 77 (62).

Cycloadduit 5a: ($Ar=C_6H_5$; $R_F=C_6F_{13}$): RMN 1H ($CDCl_3$) δ : 7,25 (s, 1H) ppm. RMN ^{19}F ($CDCl_3$) δ : $-81,5$ (CF_3); 112,6 ($CF_{2\alpha}$); $-122,8$ ($CF_{2\beta}$); $-123,5$ ($CF_{2\gamma}$); $-123,8$ ($CF_{2\delta}$); $-127,1$ ($CF_{2\omega}$) ppm. IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 3000 (C–H); 1600 (C=N); 1200 (C–F); 600 (N–O). Masse m/z

(intensité relative): 463 (M, 55); 344 (22); 144 (100); 77 (26).

Cycloadduit **6b**: (R = CH(OH)CH₃; Ar = C₆H₅; R_F = C₆F₁₃): RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1,75 (d, 3H, J = 6 Hz); 2,85 (s, OH); 5,40 (dd, 1H, J = 6 Hz); 7,60 (m, 5H) ppm. RMN ¹⁹F δ: -81,5 (CF₃); -104 (CF_{2α}); -122,9 (CF_{2β}); -123,5 (CF_{2γ}); -124,5 (CF_{2δ}); -128,1 (CF_{2ω}) ppm. IR (ν cm⁻¹): 3000 (C–H); 1600 (C=N); 1200 (C–F); 600 (N–O). Masse m/z (intensité relative): 462 (93); 416 (9); 194 (21); 77 (100).

4. Conclusion

Les résultats présentés dans ce travail permettent de déterminer l'influence d'un groupement F-alkyle sur la réactivité des dérivés éthyléniques et acétyléniques vis-à-vis des arylnitriloxides.

La méthode utilisant un milieu biphasique NaOCl–CHCl₃ constitue une première dans la synthèse des isoxazolines et isoxazoles perfluorés. Elle s'est avérée plus efficace que la méthode classique. D'une part, elle est peu onéreuse et rapide, puisque le temps de la réaction de cycloaddition est ramené à une heure au lieu de trois jours. D'autre part, cette méthode nous a permis d'isoler quatre nouvelles isoxazolines (**1b** et **2b**) et isoxazoles (**7** et **8**) substitués par une chaîne -alkylée avec des rendements très satisfaisants et avec une grande pureté par comparaison avec la voie classique.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Professeur Alain Fruchier, de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour l'enregistrement des spectres RMN ¹H ainsi que pour l'explication des phénomènes observés dans CDCl₃ et (CD₃)₂CO.

Bibliographie

- [1] B. Daou et M. Soufiaoui, *Tetrahedron*, **45** (1989) 3351.
[2] M. Soufiaoui et H. Jazouli, *J. Heterocycl. Chem.*, **26** (1989) 1527.

- [3] N. Baba et M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 1709.
[4] B. Daou, M. Soufiaoui et R. Carrié, *J. Heterocycl. Chem.*, **26** (1989) 1485.
[5] C. Grundmann et P. Grünanger, *The Nitrile Oxides*, Springer Verlag, Berlin, 1971.
[6] K.B.G. Torsell, Nitriles oxydes, *Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis. Novel Strategies in Synthesis*, VCH Publishers, Inc., New York, 1988.
[7] R.E. Banks (ed.), *Preparation, Properties and Industrial Application of Organofluorine Compounds*, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1982.
[8] (a) D.P. Del'Tsova, E.S. Anayan et N.P. Gambarayan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1971) 362; [*Chem. Abs.*, **75** (1972) 63 699d]; (b) B.J. Wakefield et D.J. Wright, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 1165; (c) Y. Shen, J. Zheng et Y. Huang, *Synthesis*, (1985) 970; (d) J. Linderman et K.S. Kirolos, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989) 2049; (e) J. Fayn et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **40** (1989) 63; (f) P. Bravo, D. Diliddo et G. Resnati, *Heterocycles*, **34** (1992) 1703; (g) K.B. Hyeon et K.S. Woong, *Bull. Korean Chem.*, **15** (1994) 807.
[9] R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 2291.
[10] R. Huisgen et R. Christl, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 3291.
[11] P. Caramella, E. Albini, T. Bandiera, A.C. Coda, P. Grünanger et F.M. Albini, *Tetrahedron*, **39** (1983) 689.
[12] R.D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, London, 1973.
[13] (a) G. Santini, M. Le Blanc et J.G. Riess, *Tetrahedron*, **29** (1973) 2411; (b) M. Le Blanc, G. Santini, J. Guion et J.G. Riess, *Tetrahedron*, **29** (1973) 3195; (c) G. Santini, M. Le Blanc et J.G. Riess, *Tetrahedron*, **33** (1977) 1453.
[14] J.H. Atherton et R. Fields, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 1507.
[15] J. Fayn et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **40** (1988) 63.
[16] P. Calas, P. Moreau et A. Commeyras, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 433.
[17] J. Gallucci, *Thèse*, Université de Nice, 1978.
[18] J. Gallucci, M. Le Blanc et J.G. Riess, *J. Chem. Res. M*, (1978) 2528.
[19] G.A. Lee, *Synthesis*, (1982) 508.
[20] M. Soufiaoui, B. Syassi, B. Daou et N. Baba, *Tetrahedron Lett.*, **32** (1991) 3699.
[21] P. Moreau, N. Naji et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, **30** (1985) 315.
[22] B. Améduri, B. Boutevin, M. Nouiri et M. Talbi, *J. Fluorine Chem.*, **74** (1995) 191–197.
[23] G. Shi, Y. Xu et M. Xu, *J. Fluorine Chem.*, **52** (1991) 149.
[24] P. Moreau, N. Naji et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, **34** (1987) 421.
[25] A. Battais, B. Boutevin et P. Moreau, *J. Fluorine Chem.*, **12** (1978) 481.
[26] A. Battais, B. Boutevin et P. Moreau, *J. Fluorine Chem.*, **13** (1979) 391.
[27] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich et H. Knupfer, *Tetrahedron*, **17** (1962) 3.
[28] R. Huisgen, R. Grashy, M. Seidel et G. Wallbillich, *Liebig's Ann. Chem.*, (1962) 653.
[29] R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **75** (1963) 751.