

REACTION DES ACYLOXY-2 CHLORO-3 CHLOROMETHYL-2 PROPANAMIDES  
 AVEC L'HYDROXYDE DE POTASSIUM OU LE FLUORURE DE CESIUM EN MILIEU HETEROGENE :  
 SYNTHÈSE DE SPIRO  $\beta$ -LACTAMES.

S. SEBTI et A. FOUCAUD \*

Groupe de Chimie Structurale, associé au C.N.R.S., Université de Rennes,  
 Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France.

(Received in France 12 April 1984)

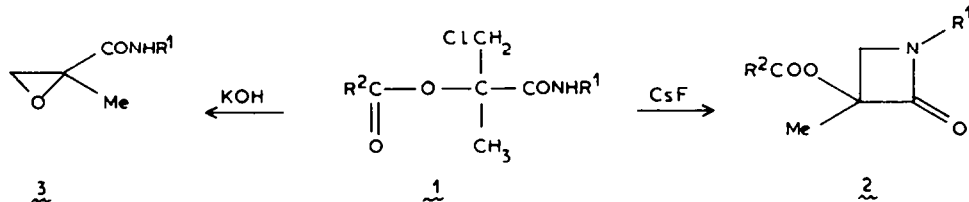
Abstract - The reaction of cesium fluoride with the 2-acyloxy 3-chloro 2-chloromethylpropanamides (**4**) gave the 3-acyloxy 3-chloromethyl azetidines (**6**). Treated by powdered potassium hydroxide, **4** and **6** were converted into the 1-oxa 4-oxo 5-aza spiro (2,3) hexanes. These reactions in heterogeneous media were very selective and gave excellent yields.

Résumé - Les acyloxy-2 chloro-3 chlorométhyl-2 propanamides (**4**), traités par le fluorure de césium, sont transformés en acyloxy-3 chlorométhyl-3 azétidinones-2 (**6**). L'hydroxyde de potassium en poudre transforme **4** et **6** en oxa-1 oxo-4 aza-5 spiro (2,3) hexanes. Ces réactions en milieu hétérogène liquide-solide sont très sélectives et donnent d'excellents rendements.

INTRODUCTION

La synthèse des  $\beta$ -lactames monocycliques à partir des  $\beta$ -halocarboxamides résulte d'une N-alkylation intramoléculaire.<sup>1</sup> Cette alkylation a été conduite en milieu homogène en présence d'une base forte,<sup>2-6</sup> en milieu hétérogène liquide-liquide<sup>7</sup> ou solide-liquide en présence d'une résine<sup>8</sup> ou d'hydroxyde de potassium et d'un agent de transfert de phase.<sup>9,10</sup> Ces méthodes sont difficilement utilisables lorsque l'amide de départ comporte plusieurs sites sen-

sibles aux bases. Ainsi, la potasse solide se comporte avec les acyloxy  $\beta$ -chloroamides **1** comme une base pour donner le  $\beta$ -lactame **2**, mais surtout comme un nucléophile qui déplace le groupement acyle pour conduire à l'époxyde **3**. Nous avons montré<sup>11</sup> que l'activation anionique<sup>12</sup> par le fluorure de césium permettait de préparer très sélectivement les  $\beta$ -lactames **2** à partir des amides **1**. CsF est utilisé sans solvant ou avec un solvant (THF) et un agent de transfert de phase (chlorure de benzyltriéthylammonium).



Bien que les spiro  $\beta$ -lactames **5** soient des intermédiaires potentiellement intéressants en synthèse, on connaît seulement quelques rares exemples de ces composés dans le domaine des pénicillines.<sup>13</sup> Un spiro  $\beta$ -lactame de structure voisine, avec un cycle thiirane a

aussi été préparé.<sup>14</sup>

Les acyloxy-2 chloro-3 chlorométhyl-2 amides **4** sont des matériaux de départ pour la synthèse des spiro  $\beta$ -lactames **5**. Ces amides dichlorés sont plus réactifs que les amides **1**. Nous montrons, dans cet article, comment l'utilisa-

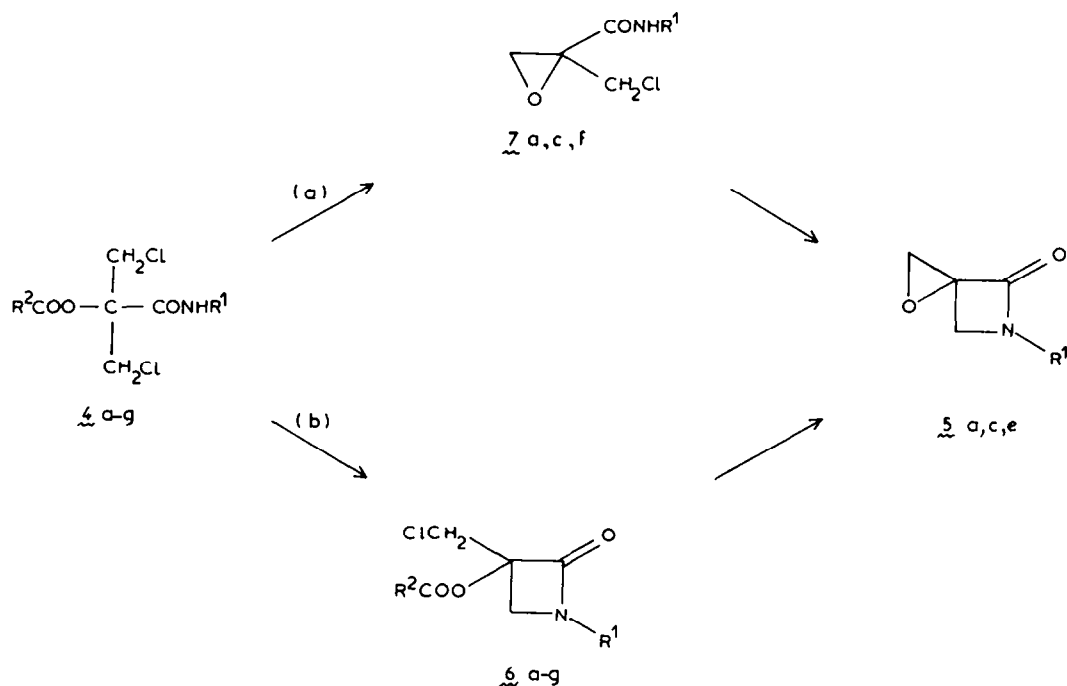
tion des systèmes solide (KOH ou CsF)-liquide permet de contrôler la sélectivité des réactions de transformation des amides  $\underline{4}$  en  $\beta$ -lactames  $\underline{6}$  et en spiro  $\beta$ -lactames  $\underline{5}$ .


#### RESULTATS et DISCUSSION

Les amides  $\underline{4}$  sont préparés à la température ambiante et avec d'excellents rendements, se-

lon la réaction de Passerini,<sup>15</sup> à partir de la dichloro-1,3 acétone.

Les composés  $\underline{5}$  sont obtenus à partir des amides  $\underline{4}$  selon deux voies. La voie (a) consiste à former en premier lieu le cycle époxyde. Les époxydes  $\underline{7}$  sont ensuite transformés en spiro  $\beta$ -lactame  $\underline{5}$ . La seconde voie (b) débute par la formation des  $\beta$ -lactames  $\underline{6}$  qui conduisent ensuite aux spiro  $\beta$ -lactames  $\underline{5}$  correspondants (schéma I).



	a	b	c	d	e	f	g
R <sup>1</sup>	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr		CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et
R <sup>2</sup>	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me	Ph

Voie (a). L'hydroxyde de potassium en poudre, en suspension dans le THF à la température ambiante, transforme les amides  $\underline{4a}$ ,  $\underline{4c}$  et  $\underline{4f}$  en époxydes  $\underline{7a}$ ,  $\underline{7c}$  et  $\underline{7f}$  (tableau I). En présence d'un excès de potasse, les époxydes  $\underline{7a}$  et  $\underline{7c}$  donnent les spiro  $\beta$ -lactames  $\underline{5a}$  et  $\underline{5c}$ . Ces époxydes  $\underline{7a}$  et  $\underline{7c}$  peuvent aussi être transformés, mais avec des rendements modérés, en lactames  $\underline{5a}$  et  $\underline{5c}$  par action de CsF en présence de chlorure de benzyltriéthylammonium (tableau II). L'époxyde  $\underline{7f}$ , en présence de potasse ou de CsF, est partiellement dégradé en divers produits non identifiés, ainsi le spiro  $\beta$ -lac-

tame  $\underline{5f}$  n'est pas préparé.

L'époxyde  $\underline{7e}$  n'a pas été obtenu. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hydrogène du groupement NH de  $\underline{4e}$  est suffisamment acide pour que l'hydroxyde de potassium forme plus rapidement l'ion amidure qui conduit au  $\beta$ -lactame  $\underline{6e}$  que l'oxyanion qui conduirait à l'époxyde  $\underline{7e}$ . La présence du groupement R<sup>2</sup> = Ph au niveau de l'ester des amides  $\underline{4b}$ ,  $\underline{4d}$  et  $\underline{4g}$  défavorise l'attaque nucléophile sur le carbonyle de l'ester. La formation des époxydes correspondants est donc lente. Dans ces cas, on observe la formation simultanée des  $\beta$ -lactames

6 et des époxydes 7.

En traitant 4a, 4c et 4e par un excès de potasse, on obtient, en une seule étape, les spiro β-lactames correspondants. L'hydroxyde

de potassium, en poudre, utilisé sans solvant, réagit violemment avec les composés 4 en donnant des produits qui n'ont pas été identifiés.

Tableau I. Réaction de la potasse en poudre avec les amides 4, 7 et les β-lactames 6 à 20°C.

Réactif (mmol)	KOH (mmol)	THF (ml)	Durée (h)	Produits Rdt (%) <sup>a</sup> ou pourcentages relatifs <sup>b</sup>
4a (3)	9	10	4	7a (85) <sup>a</sup>
4a (1)	12	20	6	5a (80) <sup>a</sup>
4b (2,5)	23	10	1,5	5a (35) ; 6a (30) ; 7a (35) <sup>b</sup>
4c (3)	9	10	4	7c (85) <sup>a</sup>
4c (1)	12	20	6	5c (70) <sup>a</sup>
4d (1)	12	20	6	5c (50) ; 7c (50) <sup>b</sup>
4e (3)	9	10	2	5e (80) <sup>a</sup>
4f (3)	6	60	4	4f (55) <sup>a</sup>
6a (1)	14	20	2	5a (90) <sup>a</sup>
6b (1)	16	12	18	5a (60) ; 6b (40) <sup>b</sup>
6c (1,5)	9	20	2,5	5c (95) <sup>a</sup>
6d (1,5)	9	20	2,5	5c (5) ; 6c (95) <sup>b</sup>
7a (1)	9	20	2,5	5a (50) <sup>a</sup>
7c (1)	9	20	2,5	5c (20) <sup>a</sup>

a - en produit isolé. b - dosage par RMN.

Tableau II. Réaction de CsF en suspension dans le THF avec les amides 4 et 7, à 66°C en présence de  $\text{PhCH}_2\text{NET}_3\text{Cl}^-$ .

Amide	Durée (h)	Produit (%)
4a	1	6a (94)
4b	1	6b (94)
4c	1	6c (96)
4d	1	6d (96)
4e	1	6e (82)
4f	1	6f (68)
4g	1	6g (97)
7a	2	5a (60)
7c	2	5c (30)

Voie (b). Les amides 4c-g sont transformés sélectivement en β-lactames 6c-g par action du fluorure de césium en suspension dans le THF, en présence de chlorure de benzyl triéthylammonium, à 66°C. Les rendements sont très élevés. Ces β-lactames sont ensuite transformés par action de l'hydroxyde de potassium en spiro β-lactames 5 (tableau I).

Il est nécessaire d'utiliser un solvant (THF) pour contrôler la réaction donnée par CsF. Les amides 4 déposés à la surface du fluorure de césium, sans solvant ni agent de transfert de phase, à 100°C, subissent une évolution rapide mais, contrairement à ce qui est observé dans le cas des mono β-chloroamides 1,<sup>11</sup> la réaction ne peut pas être contrôlée ; divers produits non identifiés sont formés.

Aucune réaction n'est observée lorsque CsF est remplacé par KF. Ceci est dû au fait que

le sel d'ammonium quaternaire, qui peut transférer en solution l'ion fluoruré du fluorure de césium cristallisé, ne peut pas réaliser ce transfert à partir de KF dans ces conditions. Cependant, en utilisant KF,  $2H_2O$ <sup>16</sup> à la place de KF sec, à 66°, le milieu réactionnel devient un système liquide-liquide. Le transfert de l'ion fluorure par le sel d'ammonium quaternaire est possible, mais la réaction est plus lente qu'avec CsF solide (4b donne, dans ces conditions, en 20 h, un mélange de 4b et 6b dans les proportions 2/3).

#### CONCLUSION

Les ions  $OH^-$  et  $F^-$  dont la solvatation est faible dans les milieux utilisés sont très réactifs. L'ion  $OH^-$  joue le rôle d'un nucléophile et d'une base ;  $F^-$  joue seulement le rôle d'une base. Les réactions données par CsF, très sélectives, permettent de préparer les  $\beta$ -lactames 6. La voie b est la meilleure méthode pour obtenir les spiro  $\beta$ -lactames à partir des N-alkyl amides 5a et 5c. L'action de l'hydroxyde de potassium sur le N-arylamide 4e est la méthode la plus avantageuse pour préparer le spiro  $\beta$ -lactame 5e.

Ces réactions en milieu hétérogène solide-liquide sont faciles à mettre en oeuvre et peuvent aisément être contrôlées.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés en solution dans  $CDCl_3$  (TMS,  $\delta = 0$ ) sur un appareil Bruker WP 80 à 80 MHz pour le proton et à 20,115 MHz pour <sup>13</sup>C. Les spectres infrarouges (IR) ont été mesurés par un appareil Perkin Elmer n° 225. Les spectres de masse (SM) ont été obtenus au moyen d'un spectromètre MAT 311.

Acyloxy-2 chloro-3 chlorométhyl-2 propanamides 4. On ajoute à une solution de dichloro-1,3-acétone (6.35 g, 50 mmol) dans le dichlorométhane (10 ml), l'acide carboxylique (50 mmol) puis, à 0°C, l'isonitrile  $R^1NC$  (50 mmol). Le mélange réactionnel est maintenu à 0°C pendant 15 min, puis à la température ambiante pendant quelques heures. Le solvant est évaporé ; l'amide cristallise par addition d'éther.

4a, F 90°C (éther), 61 %.<sup>11</sup>

4b, F 94°C (éther de pétrole) 68 %.<sup>11</sup>

4c, F 138°C (éther), 89 %. RMN  $\delta$  1.11 (d, 6H, J = 6.4 Hz), 2.15 (s, 3H), 3.96, 4.21 (AB, 4H, J = 12 Hz), 4.0 (m, 1H), 6.4 (large, 1H). IR (Nujol)  $\nu$  1655, 1745, 3356  $cm^{-1}$ . Anal.

( $C_9H_{15}NO_3Cl_2$ ), C, H, N, Cl.

4d, F 124°C (éther), 72 %. RMN  $\delta$  1.13 (d, 6H, J = 6.4 Hz), 4.10, 4.32 (AB, 4H, J = 12 Hz), 4.2 (m, 1H), 6.3 (large, 1H), 7.5 (m, 3H), 8.0 (m, 2H). IR (Nujol)  $\nu$  1645, 1715, 3325  $cm^{-1}$ .

Anal. ( $C_{14}H_{17}NO_3Cl_2$ ), C, H, N, Cl.

4e, F 169°C ( $CH_2Cl_2$ -éther), 71 %. RMN  $\delta$  2.12 (s, 3H), 2.17 (s, 6H), 3.94, 4.26 (AB, 4H, J = 12 Hz), 7.05 (s, 3H), 7.9 (large, 1H). IR (Nujol)  $\nu$  1664, 1745, 3240  $cm^{-1}$ . Anal.

( $C_{14}H_{17}NO_3Cl_2$ ), C, H, N, Cl.

4f, F 78°C (éther) 90 %. RMN,  $\delta$  1.35 (t, 3H, J = 7 Hz), 2.30 (s, 3H), 4.04, 4.33 (AB, 4H, J = 11 Hz), 4.13 (d, J = 5 Hz) ; 4.28 (q, 2H, J = 7 Hz), 7.2 (large, 1H). IR (Nujol)  $\nu$  3310, 1745, 1725, 1655  $cm^{-1}$ . Anal. ( $C_{10}H_{15}NO_5Cl_2$ ), C, H, N, Cl.

4g, F 96°C (éther) 90 %. RMN  $\delta$  1.19 (t, 3H, J = 7 Hz), 4.09 (d, 2H, J = 5 Hz), 4.18 (q, 2H, J = 7 Hz), 4.08, 4.36 (AB, 4H, J = 12 Hz) ; 7.2 (large, 1H), 7.5 (m, 3H), 8.0 (m, 2H). IR (Nujol) 1688, 1712, 1745, 3420  $cm^{-1}$ . Anal.

( $C_{17}H_{17}NO_5Cl_2$ ), C, H, N, Cl.

Chlorométhyl-2 époxy-2,3 propanamides 7. KOH en poudre (0,5 g, 9 mmol) est ajouté à la solution de 3 mmol de l'amide 4 dans le THF (10 ml). Le mélange est agité à 20°C pendant 4 h, puis filtré. L'époxyde 7 est obtenu après évaporation du solvant, par microdistillation ou recristallisation.

7a, E 100-110°C/8mm. RMN <sup>1</sup>H  $\delta$  1.27 (s, 9H), 2.85, 2.99 (AB, 2H, J = 5 Hz) ; 3.38, 4.39 (AB, 2H, J = 12 Hz), 6.2 (large, 1H). RMN <sup>13</sup>C  $\delta$  28.6, 44.1, 51.3, 53.5, 58.9, 166.6. IR 1680, 3395  $cm^{-1}$ . S.M.  $C_8H_{14}NO_2Cl$ . Masse moléculaire trouvée 191.0724 ; calculée 191.0713.

7c, F 77°C (éther de pétrole) 85 %. RMN <sup>1</sup>H  $\delta$  1.02, 1.08 (2d, 6H, J = 6,4 Hz), 2.84, 3.01 (AB, 2H, J = 4.8 Hz), 3.40, 4.39 (AB, 2H, J = 12 Hz), 4.0 (m, 1H), 6.2 (large, 1H). RMN <sup>13</sup>C  $\delta$  28.8 ; 40.0 ; 41.4 ; 53.4 ; 58.8 ; 166.5. IR (Nujol)  $\nu$  1650, 3325  $cm^{-1}$ . Anal.

( $C_7H_{12}NO_2Cl$ ), C, H, N, Cl.

7f, F 58°C (éther-éther de pétrole) 56 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.94 (t, 3H, J = 7 Hz), 2.35, 2.56 (AB, J = 5.6 Hz), 3.03, 4.30 (AB, J = 12 Hz), 3.49, 3.89 ( $\text{CH}_2\text{-NH}$ , J = 17.6 Hz, J = 4.7 Hz, J = 6.5 Hz), 3.87 (q, 2H, J = 7 Hz), 6.5 (large, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  14.1 ; 40.9 ; 43.6 ; 53.3 ; 58.7 ; 61.7 ; 168.0 ; 169.3. IR (Nujol)  $\nu$  3290, 1735, 1660  $\text{cm}^{-1}$ . S.M.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Cl}$  : ( $\text{M-Cl}$ ) $^+$  m/e trouvé 186.0769 ; calc. 186.0766.

Acyloxy-3 chlorométhyl-3 azétidinones-2 6. Le mélange du fluorure de césium (3 g, 20 mmol), du chlorure de benzyltriéthylammonium (0.15 g, 0.66 mmol) et d'amide 4 (5 mmol) dans 10 ml de THF est porté à reflux pendant 1 h. Après filtration et évaporation du THF, l'huile restante est dissoute dans 20 ml de dichlorométhane et lavée à l'eau distillée. La phase organique, séchée sur sulfate de sodium, puis concentrée, conduit au  $\beta$ -lactame 6 qui est purifié par microdistillation ou recristallisation.

6a, E 95-100°C/0.04 mm, 94 %. <sup>11</sup>

6b, F 73°C (éther), 94 %. <sup>11</sup>

6c, E 95-100°C/0.03 mm, 96 %. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  1.11, 1.13 (2d, 6H, J = 6.4 Hz), 2.04 (s, 3H), 3.48, 3.54 (AB, 2H, J = 6.4 Hz), 3.70, 3.89 (AB, 2H, J = 12 Hz), 4.0 (m, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  19.8, 20.1, 20.9, 43.0, 43.8, 46.7, 85.1, 163.4, 169.6. IR  $\nu$  1745, 1755  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{Cl}$ ) C, H, N, Cl.

6d, F 88°C (éther) 96 %. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  1.15, 1.17 (2d, 6H,  $^3\text{J}$  = 6.4 Hz), 3.58, 3.67 (AB, 2H, J = 5.6 Hz), 3.80-4.16 (m, 1H), 3.82, 4.06 (AB, 2H, J = 12 Hz), 7.50 (m, 3H), 8.05 (m, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  19.9, 20.1, 43.3, 43.9, 46.9, 85.3, 128.7, 129.0, 130.0, 133.9, 163.5, 165.1. IR (Nujol)  $\nu$  1720, 1760  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{Cl}$ ) C, H, N, Cl.

6e, F 78°C (éther), 82 %. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  2.06 (s, 3H), 2.20 (s, 6H), 3.82, 4.00 (AB, 2H, J = 5.6 Hz), 3.83, 4.02 (AB, 2H, J = 12 Hz), 7.0 (m, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  18.6, 20.9, 43.3, 52.5, 86.3, 128.7, 132.8, 136.3, 166.8, 169.7. IR (Nujol)  $\nu$  1750, 1765  $\text{cm}^{-1}$ . S.M. ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{Cl}$ ) Masse moléculaire trouvée 281.0821 ; calculée 281.0819.

6f, E 140-150°C/0.03 mm, 68 %. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  1.34 (t, 3H, J = 7 Hz), 2.20 (s, 3H), 3.75-4.40 (m, 8H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  14.1, 20.8, 43.0, 43.3, 51.5, 61.8, 87.0. IR  $\nu$  1740, 1750, 1770  $\text{cm}^{-1}$ .

6g, F 69°C (éther), 95 %. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  1.81 (t, 3H, J = 7 Hz), 3.70-4.38 (m, 8H), 7.4 (m, 3H),

8.0 (m, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  14.2, 43.0, 43.7, 51.6, 61.8, 87.3, 128.7, 128.8, 130.2, 134.0, 164.8, 165.1, 167.9. IR (Nujol)  $\nu$  1720, 1735, 1775  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{Cl}$ ) C, H, N, Cl.

Oxa-1 oxo-4 aza-5 spiro (2,3) hexane 5

Réaction des amides 4, 7 et des lactames 6 avec KOH. A une solution du composé 4, 6 ou 7 dans le THF est ajoutée de la potasse en poudre dans les proportions indiquées dans le tableau I. Le mélange est agité à la température ambiante (durée indiquée dans le tableau I). Le composé 5 est isolé après filtration, évaporation du solvant et microdistillation ou recristallisation.

Réaction de l'époxyde 7 avec CsF. On ajoute à une solution d'époxyde 7 (2.5 mmol) dans le THF (6 ml), du fluorure de césium (1.5 g, 10 mmol) et du chlorure de benzyltriéthylammonium (50 mg, 0.2 mmol). Le mélange est porté à reflux sous agitation pendant 3 h. Le composé 5 est obtenu après filtration et évaporation du solvant.

5a. E 80-90°C/0.05 mm, F = 38-40°C, 80-95 %. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  1.30 (s, 9H) ; 3.00, 3.09 (AB, J = 5.6 Hz) ; 3.47, 3.59 (AB, J = 6.4 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  27.8 ; 46.0 ; 46.9 ; 54.1 ; 64.0 ; 166.2. IR (Nujol) 1740  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ) C, H, N.

5c, E = 85-90°C/0.04 mm, 70-90 %. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  1.16, 1.44 (2d, 6H, J = 7.2 Hz) ; 3.01, 3.11 (AB, J = 5.6 Hz) ; 3.51 ; 3.59 (AB, J = 6.4 Hz) ; 4.00 (m, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  20.1 ; 44.3 ; 45.5 ; 46.9 ; 64.5 ; 166.7. IR (Nujol) 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

5e, F = 100°C (éther de pétrole), 90-95 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  2.00 (s, 6H) ; 2.48, 2.86 (AB, J = 5.6 Hz) ; 3.26 ; 3.39 (AB, J = 6.4 Hz) ; 6.83 (s, large, 9H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  18.5 ; 47.2 ; 50.7 ; 65.4 ; 128.6 ; 133.7 ; 136.1 ; 166.4. S.M.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  : M $^+$  m/e trouvé 203.0944 ; calc. 203.0946.

Réaction de l'amide 4b avec KF, 2H<sub>2</sub>O. Le mélange de fluorure de potassium dihydraté (1,88 g, 20 mmol), de chlorure de benzyltriéthylammonium (0,15 g, 0,66 mmol) et d'amide 4b (1,66 g, 5 mmol) dans 10 ml de THF est porté à reflux pendant 20 h. Après refroidissement, le THF est évaporé. L'huile restante est dissoute dans 20 ml de dichlorométhane. La solution obtenue est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le résidu, analysé par RMN, est un mélange de 4b et 6b dans le rapport 2/3.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.K. Mukerjee et R.C. Srivastava, *Synthesis*, 1973, 327.
- 2 I.L. Knuyants et N.P. Gombaryan, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1955, 1037.
- 3 I.L. Knuyants, E.E. Rytslin et N.P. Gombaryan, *Izv. Akad. Nauk., SSSR Otdel. Khim. Nauk.*, 1960, 527.
- 4 M.S. Manhas et S.J. Jeng, *J. Org. Chem.*, 32, 1246 (1967).
- 5 H.H. Wasserman, D.J. Hlasta, A.W. Tremper et J.S. Wu, *Tetrahedron Lett.* 1979, 549.
- 6 H.H. Wasserman et D.J. Hlasta, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6780 (1978).
- 7 T. Okawara, Y. Noguchi, T. Matsuda et M. Furukawa, *Chem. Lett.* 1981, 185.
- 8 R.F. Abdulla et J.C. Williams Jr., *Tetrahedron Lett.*, 21, 997 (1980).
- 9 H. Takahata, Y. Ohnishi et T. Yamazaki, *Heterocycles*, 14, 467 (1980).  
H. Takahata, Y. Ohnishi, H. Takehara, K. Tsuritani et T. Yamazaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 29, 1063 (1981).
- 10 A. Commerçon et G. Ponsinet, *Tetrahedron Lett.*, 24, 3725 (1983).
- 11 S. Sebti et A. Foucaud, *Synthesis*, 1983, 546.
- 12 J.H. Clark, *Chem. Rev.* 80, 429 (1980).
- 13 J.C. Sheehan, E. Chacko, Y.S. Lo, D.R. Ponzi et E. Sato, *J. Org. Chem.* 43, 4856 (1978).
- 14 I. Yamamoto, I. Abe, M. Nozawa, M. Kotani, J. Motoyoshiza, H. Gotol et K. Matsuzaki, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1983, 2297.
- 15 M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* 51, II, 126, 181 (1921).
- 16 L.A. Carpino et A.C. Sau, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1979, 514.