

PROTECTION DES PHÉNOLS PAR LE GROUPEMENT AZIDOMÉTHYLENE  
APPLICATION A LA SYNTHÈSE DE PHÉNOLS INSTABLES

Bernard LOUBINOX, Samir TABBACHE, Philippe GERARDIN, Joseph MIAZIMBAKANA

Université de Nancy I, Faculté des Sciences  
Laboratoire de Chimie Organique 4  
Unité associée au CNRS n° 486  
B.P. 239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cédex

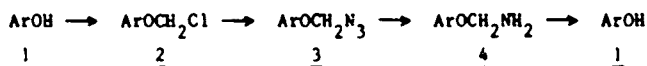
(Received in Belgium 8 July 1988)

**Abstract** : Phenols are protected by the azidomethylene group in basic, nucleophilic, oxidative, weakly reductive and weakly acidic media. This group is obtained by the reaction of sodium azide with aryloxymethyl chlorides. Its utility lies in the ease with which it can be removed under very mild conditions which allows the synthesis of very unstable phenolic compounds.

**Résumé** : Le groupement azidométhylène protège les phénols en milieu basique, nucléophile, oxydant, faiblement acide et faiblement réducteur. Il est installé sur le substrat par réaction entre l'éther chlorométhylé du phénol et l'azidure de sodium. Son intérêt réside dans les conditions extrêmement douces de retour au phénol qui permettent la préparation de phénols très instables.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'une recherche portant sur la synthèse et l'utilisation de dérivés phénoliques instables<sup>1</sup> nous sommes intéressés par les méthodes de protection des hydroxyles phénoliques qui permettent un retour au phénol dans les conditions les plus douces possibles. Nous décrivons dans cet article les possibilités qu'offre la suite réactionnelle décrite ci-dessous.



L'intérêt de cet enchaînement réside dans :

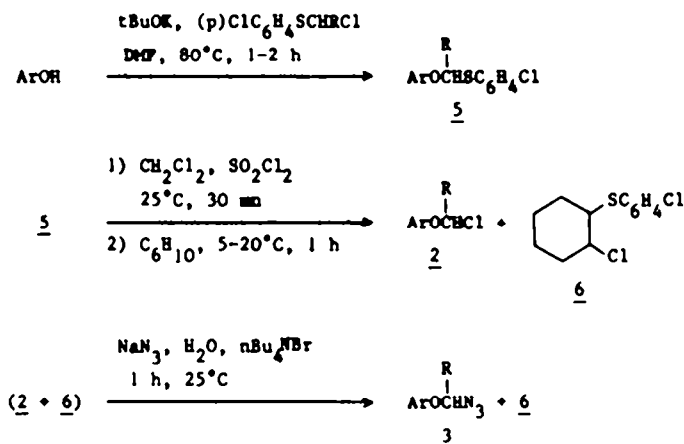
- la réaction rapide de l'azidure de sodium avec les éthers halogénométhyliques en milieu biphasique et en présence d'un catalyseur de transfert de phase<sup>2</sup>,
- les conditions très douces de réductions des azidures organiques en amines primaires<sup>3-5</sup>,
- l'instabilité des aryloxyméthylamines 4 qui évoluent très rapidement vers le phénol correspondant<sup>6</sup>.

Le point le plus délicat de la séquence réside dans l'installation de l'éther chlorométhylé sur le substrat. Nous prolongeons actuellement notre étude pour tenter de pallier cet inconvénient relatif.

PRÉPARATION DES AZIDURES D'ARYLOXYMÉTHYLES

Différentes méthodes de préparation des éthers halogénométhyliques aromatiques sont décrites dans la littérature, quelques unes étant spécifiques à certains substrats<sup>6-11</sup>. Nous avons constaté que la méthode de Benneche et Undheim<sup>11</sup> pouvait être considérée comme générale en l'appliquant sur de nombreux monothioacétals (schéma 1). Dans la plupart des cas, ces derniers sont utilisables sans purification. Les rendements en éthers chlorométhyliques, sur deux étapes, sont généralement compris entre 60 et 80 % selon le substrat. Nous avons utilisé cette suite réactionnelle, pour préparer les azidures 7 et 9a-d (schémas 3 et 5). Les rendements et la description de ces produits sont donnés dans la partie expérimentale. Bien qu'il soit possible d'isoler l'halogénure du

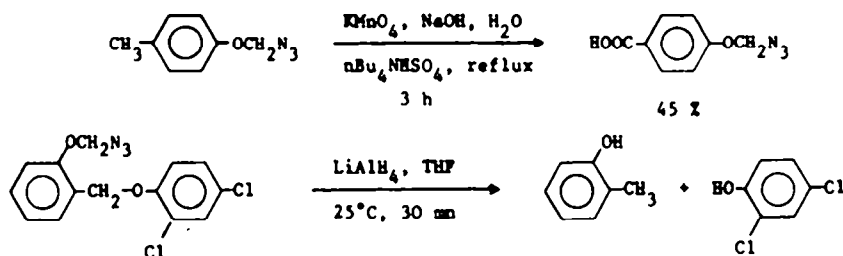
mélange (2 + 6), par exemple par distillation, il est souvent plus commode de faire réagir l'azidure sur le mélange et de purifier ensuite 3 par chromatographie sur colonne de silice.



SCHEMA 1

#### DOMAINE DE STABILITE DES AZIDURES D'ARYLOXYMETHYLE

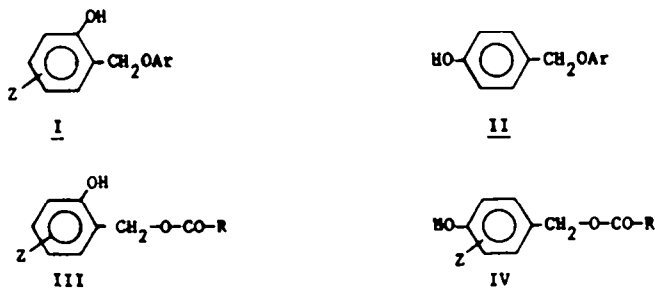
Nous avons constaté que la protection de l'hydroxyle subsiste dans différentes conditions réactionnelles. C'est en particulier le cas dans des conditions acides qui coupent les éthers de MEM<sup>12</sup> (ZnBr<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 h, 25°C), de THF<sup>13</sup> et de THP<sup>14</sup> (CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O, THF, 25 h, 60°C). Des conditions acides plus dures redonnent le phénol (HBr 40 %, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, 60°C, 2 h 30 ou bien CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalytique, reflux, 3 h). Les azidures d'aryloxyméthyle sont stables en milieu basique, nucléophile, faiblement réducteur (schémas 3 et 5). Ils peuvent être utilisés en présence de KMnO<sub>4</sub> mais, par contre, sont attaqués par un réducteur comme LiAlH<sub>4</sub> (schéma 2).



SCHEMA 2

#### SYNTHESE DES ARYLOXYMETHYLPHENOLS I ET II ET DES ESTERS PHENOLIQUES III ET IV

Nous avons tenté d'appliquer notre méthode à la préparation de différents composés I, II, III et IV phénols précurseurs de méthylènequinone d'une part et sources de pesticides potentiels, d'autre part.

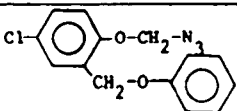
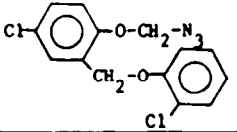
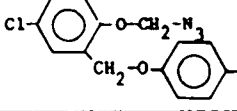
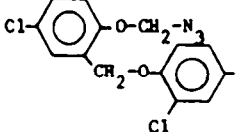
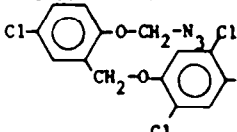
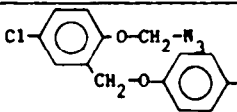
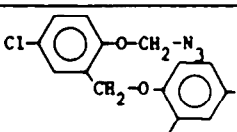
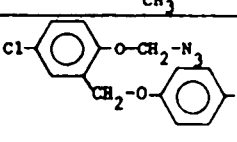


Dans un premier temps, pour passer de l'azidure 3 au phénol, nous avons utilisé les deux méthodes de la littérature qui, du fait de leur douceur, paraissent les plus appropriées :

- traitement par la triphénylphosphine puis l'eau, dans le tétrahydrofurane à 25°C<sup>4</sup>,
- traitement par l'hydrogène en présence de palladium sur charbon, à 25°C et à la pression atmosphérique.

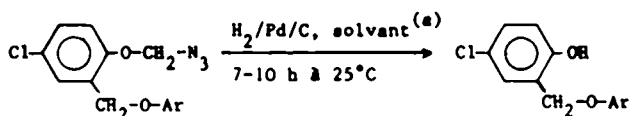
Le tableau 2 rapporte quelques uns des produits I que nous avons préparés. Quelle que soit la méthode de réduction utilisée, ils sont obtenus purs avec un rendement compris entre 60 et 80 %. Généralement la méthode utilisant l'hydrogène donne de meilleurs résultats que celle qui utilise la triphénylphosphine. Les azides précurseurs rassemblés dans le tableau 1, ont été préparés à partir de l'éther chlorométhyle du chloro-4 chlorométhyl-2 phénol lui-même obtenu avec un rendement de 70 % par action du pentachlorure de phosphore sur le chloro-4 méthyl-2 anisole<sup>2</sup>.

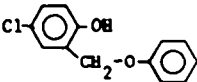
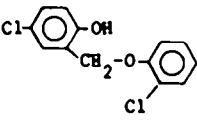
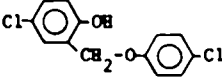
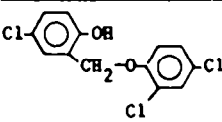
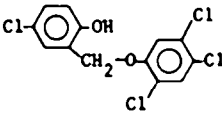
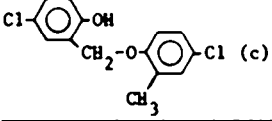
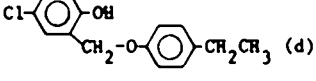
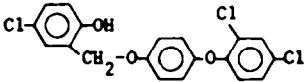
TABLEAU 1 - PREPARATION DES AZIDES PRECURSEURS D'ARYLOXYMETHYL-2 PHENOLS I

	$\text{Cl-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{-Cl})_2 \xrightarrow[\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-]{\text{NaN}_3, \text{H}_2\text{O}} \text{Cl-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{-N}_3)_2$ <p style="text-align: center;">30 mn, T° amb.</p>	$\xrightarrow[\text{EtOH, 1 h à 25°C}]{\text{Ar-OH/K}_2\text{CO}_3} \text{Cl-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{-N}_3)_2$ <p style="text-align: center;">puis 6 h à 65°C</p>	
	Produits	Rdt % (a)	Méthode de purification
a		70	Chromatographie sur colonne de silice. Eluant éther 10 %, hexane
b		70	"
c		50	"
d		52	Recristallisation dans l'hexane
e		50	Recristallisation dans le benzène
f		60	Chromatographie sur colonne de silice. Eluant éther 10 %, hexane
g		48	Recristallisation dans l'hexane
h		50	Chromatographie sur colonne de silice Eluant éther 10 %, hexane

(a) Rendement en produit isolé pur calculé sur deux étapes, le produit intermédiaire étant utilisé sans purification. IR : 2100, 2130 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>) ; RMN : 2 singulets très proches vers 5 ppm (2 CH<sub>2</sub>), en plus des signaux attendus pour les protons aromatiques et les substituants alkyles de Ar.

TABLEAU 2 - PREPARATION D'ARYLOXYMETHYL-2 PHENOLS I



Produits I <sup>(b)</sup>	Solvant	Rdt %	F °C	Méthode de purification
a 	MeOH	73	78-80	Chromatographie sur colonne de silice. Eluant : 40 % éther, hexane
b 	MeOH	67	liquide	"
c 	AcOEt	63	liquide	Chromatographie sur colonne de silice. Eluant : 50 % éther, hexane
d 	AcOEt	80	56-58	Chromatographie sur colonne de silice. Eluant : 25 % AcOEt, hexane
e 	THF	80	136-138	Lavage à l'hexane
f 	THF	95	70-72	Chromatographie sur colonne de silice. Eluant : 20 % AcOEt, hexane
g 	AcOEt	63	83-84	Chromatographie sur colonne de silice. Eluant : 10-50 % éther, hexane
h 	AcOEt	88	77-79	Chromatographie sur colonne de silice. Eluant : 10 puis 30 % éther, hexane

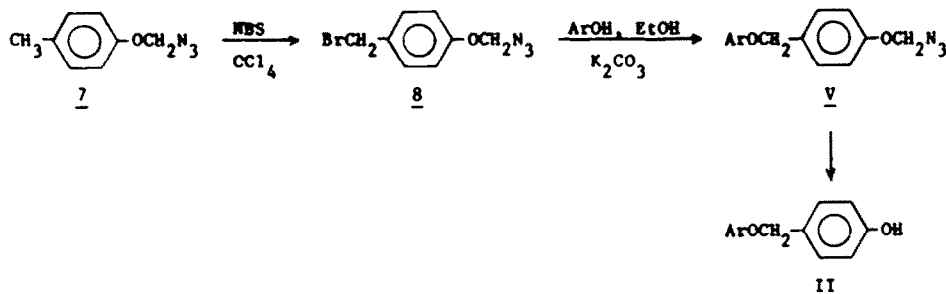
(a) La solubilité de l'azide détermine la nature du solvant utilisé. Une quantité catalytique de palladium est employée. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince de silice

(b) Les produits présentent en RMN, un singulet caractéristique vers 5 ppm (2 H), accompagné d'un massif de largeur variable dans la zone 6,5-8 ppm (aromatiques)

(c) Le spectre de RMN comporte un singulet à 2,10 ppm (3 H)

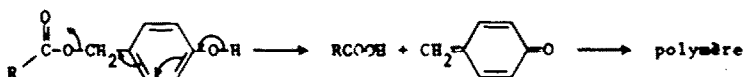
(d) Le spectre de RMN comporte un triplet à 1,10 ppm (3 H, J = 7,3 Hz) et un quadruplet à 2,50 ppm (2 H, J = 7,3 Hz).

Les aryloxyméthyl-4 phénols II ont été préparés selon le schéma 3. Avec les méthodes de réduction décrites ci-dessus, la purification de certains d'entre eux s'est montrée difficile. De ce fait, nous les avons traités par un isocyanate à l'état brut, sans tenter de purification préalable. Les carbamates obtenus l'ont été avec un rendement voisin de 80 % (tableau 3).



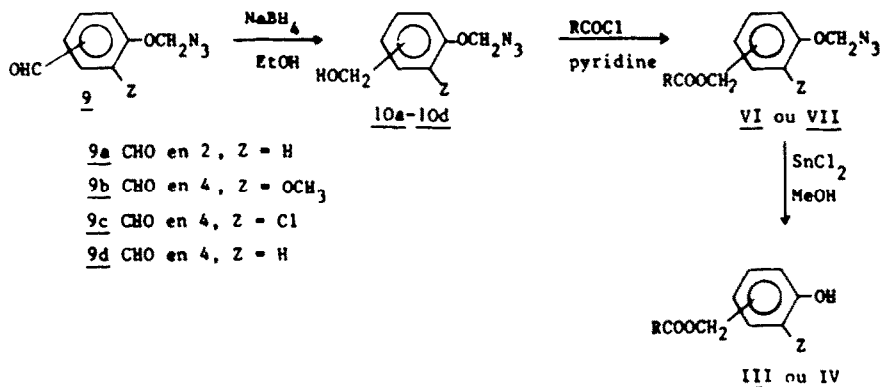
SCHEMA 3

Toujours en utilisant les mêmes méthodes de réduction de l'azide, il n'a pas été possible d'isoler de produits III et IV, ni même de mettre en évidence leur formation. Cependant, que ce soit pour leur préparation ou pour celle des phénols II, nous avons obtenu de bons résultats en utilisant le chlorure stanneux selon une méthode décrite par Micetich<sup>5</sup> et ses collaborateurs en 1986. L'exceptionnelle douceur de cette technique permet, en particulier, d'éviter l'évolution, pourtant très aisée, de III et IV vers la méthylènequinone puis la polymérisation de celle-ci (schéma 4). Compte tenu de cette évolution, nous étudions actuellement les possibilités qu'apporte notre méthode dans la protection des acides carboxyliques.



SCHEMA 4

Les phénols II obtenus sont décrits dans le tableau 3. Les phénols III et IV, préparés selon le schéma 5, sont rassemblés dans le tableau 4.



SCHEMA 5

TABLEAU 3 - PREPARATION DE PHÉNOLS II ET D'AZIDES PRECURSEURS V

$$\text{ArOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_2\text{N}_3 \longrightarrow \text{ArOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$$

Ar	Rdt % <u>V</u> <sup>(a)</sup>	P°C	Rdt % <u>II</u> <sup>(b)</sup>	P°C	Carbamate de méthyle <sup>(c)</sup>	Rdt % <sup>(d)</sup>	P°C
a	64	40	88	98	92	92	
b	51	58	88	134	95	122	
c	60	58	85	110	89,86 <sup>(d)</sup>	121	
d	50	62	86	100	91,81 <sup>(d)</sup>	135	
e	45	43	89	-	92,90 <sup>(d)</sup>	102	
f	60	-	84	68	93	105	
g	54	107	75	141	88	144	

(a) Rendements en produits purifiés calculés sur 2 étapes (bromation puis condensation du phénate). La purification est faite par chromatographie sur colonne de silice, éluant hexane/éther (90/10).

IR : 2110, 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ) ; RMN : 2 singulets très proches vers 5 ppm ( $2 \text{CH}_2$ ), en plus des signaux attendus pour les protons aromatiques et les substituants alkyles de Ar.

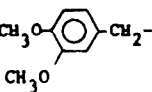
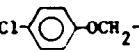


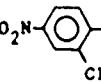
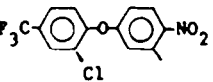
(b) Rendements en produits purifiés par lavage à  $\text{CCl}_4$ .

IR : vers 3500  $\text{cm}^{-1}$  (OH) ; RMN : 1 singulet à 5 ppm ( $\text{CH}_2$ ) en plus des signaux attendus pour les protons aromatiques et les substituants alkyles de Ar.

(c) Les carbamates sont préparés dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à 25°C, par action de 2 équivalents d'isocyanate de méthyle en présence d'une quantité catalytique de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Après 30 minutes, solvant et excès de réactif sont éliminés sous pression réduite et les carbamates sont purifiés par lavage à l'hexane. Ils présentent, en RMN, un doublet à 2,8 ppm (3 H,  $J = 5,3 \text{ Hz}$ ) et un massif de déplacement chimique variable (NH).

(d) Ce second rendement correspond au carbamate obtenu sans purification du phénol après hydrogénation en présence de palladium.

TABLEAU 4 - RENDEMENTS<sup>(a)</sup> EN AZIDURES VI ET VII ET EN PHÉNOLS III ET IV PRÉPARÉS SELON LE SCHEMA 5<sup>(b)</sup>

R	Z	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
a CH <sub>3</sub> -	OCH <sub>3</sub> en 2		82		82
b CH <sub>3</sub> -	Cl en 2		83		88
c CH <sub>3</sub> -	H	88	85	86	83
d CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -	H	72	70	86	84 <sup>(c)</sup>
e C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H	87	81	86	87
f 	H	74	58	75	80
g C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-	H	70	70	91	83
h 	H		88		84 <sup>(d)</sup>
i 	H		90		88
j 	H		85		87
k 	H		54		80
l 	H		88		83

(a) Pourcentages en produits purifiés par chromatographie sur colonne de silice, éluant hexane/éther (80/20)

IR : 2110, 2130 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>) ; 1710 à 1750 cm<sup>-1</sup> selon le produit (CO)

RMN : 2 singulets très proches vers 5 ppm (2 CH<sub>2</sub>)

(b) Pourcentages en produits obtenus par extraction à CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sans autre purification (instabilité des produits)

IR : 2400 à 2500 cm<sup>-1</sup> selon le produit (OH) ; 1710 à 1750 cm<sup>-1</sup> selon le produit (CO)

RMN : 1 singulet à 5 ppm (CH<sub>2</sub>)

(c) Produit solide (F = 48°C)

(d) Produit solide (F = 98°C).

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été effectués sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 B, les produits liquides étant en film, les produits solides en pastilles de KBr. La position des bandes d'absorption est exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer R 12 B, à 60 MHz, dans  $\text{CDCl}_3$ , avec le TMS en référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Les points de fusion ont été mesurés au banc Kofler. Le mode opératoire pour la préparation des éthers chlorométhyliques et des azidures a été décrit précédemment<sup>2,11</sup>.

Préparation des aryloxyméthyl-2 phénols I

Le tableau 2 décrit produits et façon de les obtenir.

## Microanalyses : valeurs %

		C	H	Cl			C	H	Cl
<u>Ia</u>	Calc.	66,53	4,72	15,10	<u>Ib</u>	Calc.	58,02	3,75	26,35
	Trouv.	66,19	4,59	15,14		Trouv.	57,95	3,73	26,20
<u>Ic</u>	Calc.	58,02	3,75	26,35	<u>Id</u>	Calc.	51,43	2,99	35,04
	Trouv.	58,10	3,71	26,30		Trouv.	51,23	3,08	35,08
<u>Ie</u>	Calc.	46,19	2,39	41,95	<u>If</u>	Calc.	59,38	4,27	25,04
	Trouv.	46,12	2,38	41,70		Trouv.	59,22	4,08	24,93
<u>Ig</u>	Calc.	68,57	5,75	13,49	<u>Ih</u>	Calc.	57,67	3,31	26,88
	Trouv.	68,59	5,88	13,60		Trouv.	57,67	3,23	26,63

Mode opératoire général de réduction des azidures par  $\text{SnCl}_2$  pour préparer II, III et IV

10 mM d'azidure sont traitées à 25°C par 10 mM de  $\text{SnCl}_2$  (ou  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) dans 40 ml de méthanol. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince de silice (éluant éther/hexane, 40/60) et se termine après un temps de l'ordre de 2 heures. On chasse alors le méthanol, reprend à l'eau et extrait au chlorure de méthylène. Alors que les produits II sont purifiés par lavage à  $\text{CCl}_4$ , les produits III et IV ainsi obtenus témoignent d'une bonne pureté.

Préparation des aryloxyméthyl-4 phénols II

Synthèse de 7 : Le produit 7 est obtenu selon la suite réactionnelle décrite dans le schéma 1<sup>2,11</sup>. Le rendement en éther chlorométhyllique est de 70-78 % après distillation ( $E_{b10} = 70^\circ\text{C}$ ). Le rendement en azidure 7 est d'environ 90 % après purification par chromatographie sur colonne de silice. IR : 2100, 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ). RMN : 2,3 s (3 H) ; 5,0 s (2 H) ; 6,8-7,4 m (4 H).

Bromation de 7 : 8 - Une solution de 7 (15 mM), de NBS fraîchement préparé (17 mM) et de quelques cristaux de peroxyde de benzoyle est portée à reflux à l'aide d'une ampoule électrique. La solution rougit rapidement puis se décolore après quelques heures. On laisse alors revenir à température ambiante, filtre, chasse  $\text{CCl}_4$  sous pression réduite. Le produit obtenu est utilisé sans purification pour l'étape suivante. IR : 2110, 2130 ( $\text{N}_3$ ). RMN : 4,4 s (2 H) ; 5,1 s (2 H) ; 6,6-8,0 massif (4 H).

Azidures V : Un mélange de phénol (15 mM) et de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (15 mM) dans 50 ml d'éthanol est agité pendant 1 heure à 25°C sous atmosphère d'azote. On additionne ensuite 8 (15 mM) et chauffe à 65°C pendant 6 heures. En fin de réaction, on chasse l'éthanol sous pression réduite, reprend avec 100 ml d'eau et extrait à l'éther. Le mode de purification des produits et leur description se trouvent dans le tableau 3.

Phénols II : Le tableau 3 rassemble les phénols préparés et leurs carbamates de méthyle.



## Microanalyses : valeurs X

Carbamate de	C	H	N	Cl	Carbamate de	C	H	N	Cl
<u>IIa</u>	Calc. 70,02 Trouv. 69,97	5,88 5,75	5,44 5,50		<u>IIb</u>	70,83 70,80	6,32 6,37	5,16 5,09	
<u>IIc</u>	Calc. 71,56 Trouv. 71,48	6,71 6,70	4,91 4,88		<u>IId</u>	61,76 61,70	4,84 4,91	4,80 4,82	12,15 11,80
<u>IIe</u>	Calc. 62,85 Trouv. 62,82	5,27 5,27	4,58 4,57	11,60 11,73	<u>IIf</u>	55,23 55,22	4,02 4,06	4,29 4,25	21,74 21,65
<u>IIg</u>	Calc. 41,95 Trouv. 41,93	2,35 2,37	3,26 3,20	41,27 41,06					

Préparation des phénols III et IV

Les azidoaldéhydes 9 sont préparés selon la suite réactionnelle décrite dans le schéma 1, sans purification de l'éther chlorométhylé intermédiaire. Les rendements sont donnés sur deux étapes.

9a : Rdt 70 %.  $F = 46-47^{\circ}\text{C}$ . IR : 2110, 2140 ( $\text{N}_3$ ) ; 1690 (CO). RMN : 5,3 s (2 H) ; 6,9-8,0 massif (4 H) ; 10,5 s (1 H).

9b : Rdt 68 %.  $F = 60^{\circ}\text{C}$ . IR : 2110, 2130 ( $\text{N}_3$ ) ; 1690 (CO). RMN : 3,8 s (3 H) ; 5,1 s (2 H) ; 6,8-7,4 m (3 H) ; 9,7 s (1 H).

9c : Rdt 66 %. IR : 2110, 2140 ( $\text{N}_3$ ) ; 1690 (CO). RMN : 5,0 s (2 H) ; 6,8-7,5 m (3 H) ; 9,8 s (1 H).

9d : Rdt 75 %. IR : 2110, 2130 ( $\text{N}_3$ ) ; 1690 (CO). RMN : 5,3 s (2 H) ; 7,1 d (2 H) ; 7,85 d (2 H)  $J = 8,7$  Hz ; 9,9 s (1 H).

Azidoalcool 10 : L'azidoaldéhyde 9 (50 mM) est traité par 50 mM de  $\text{NaBH}_4$  dans 100 ml d'éthanol, à  $25^{\circ}\text{C}$ . L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince de silice (éluant éther/hexane, 40/60). En fin de réaction, après quelques heures, on chasse l'éthanol, reprend à l'eau et extrait à l'éther. Le produit obtenu est utilisé sans autre purification.

10a : Rdt 90 %. IR : 3400 (OH) ; 2110, 2130 ( $\text{N}_3$ ). RMN : 3,0 s (1 H) ; 4,5 s (2 H) ; 5,1 s (2 H) ; 6,7-7,5 m (4 H).

10b : Rdt 71 %.  $F = 37^{\circ}\text{C}$ . IR : 3400 (OH) ; 2110, 2130 ( $\text{N}_3$ ). RMN : 3,8 s (3 H) ; 4,4 s (1 H) ; 4,5 s (2 H) ; 5,0 s (2 H) ; 6,5-7,5 m (3 H).

10c : Rdt 69 %. IR : 3400 (OH) ; 2110, 2130 ( $\text{N}_3$ ). RMN : 4,2 s (1 H) ; 4,4 s (2 H) ; 5,1 s (2 H) ; 6,4-7,6 m (3 H).

10d : Rdt 90 %. IR : 3350 (OH) ; 2120, 2130 ( $\text{N}_3$ ). RMN : 4,2 s (1 H) ; 4,35 s (2 H) ; 5,0 s (2 H) ; 6,8 d (2 H) ; 6,1 d (2 H)  $J = 8,7$  Hz.

Microanalyses des phénols III et IV décrits dans le tableau 4 : valeurs X

	C	H	Cl		C	H	Cl
<u>IIIc</u>	Calc. 65,05 Trouv. 64,86	6,07 6,10		<u>IIId</u>	Calc. 74,47 Trouv. 74,47	9,87 10,00	
<u>IIIe</u>	Calc. 73,67 Trouv. 73,20	5,30 5,32		<u>IIIf</u>	Calc. 67,54 Trouv. 67,45	6,00 6,10	
<u>IIIg</u>	Calc. 70,31 Trouv. 70,20	4,72 4,65					
<u>IVa</u>	Calc. 61,22 Trouv. 61,12	6,17 6,17		<u>IVb</u>	Calc. 53,88 Trouv. 53,80	4,52 4,45	17,67 17,52
<u>IVc</u>	Calc. 65,05 Trouv. 65,27	6,07 6,05		<u>IVd</u>	Calc. 74,47 Trouv. 74,42	9,87 4,82	
<u>IVe</u>	Calc. 73,67 Trouv. 73,65	5,30 5,28		<u>IVf</u>	Calc. 67,54 Trouv. 67,82	6,00 5,92	
<u>IVg</u>	Calc. 70,31 Trouv. 70,31	4,72 4,85		<u>IVh</u>	Calc. 61,55 Trouv. 61,52	4,48 4,48	12,11 12,08
<u>IVi</u>	Calc. 64,01 Trouv. 63,87	4,22 4,20	13,50 13,35	<u>IVj</u>	Calc. 56,59 Trouv. 56,57	3,39 3,39	23,86 23,52
<u>IVk</u>	Calc. 54,65 Trouv. 54,65	3,28 3,27	11,52 11,60	<u>IVl</u>	Calc. 55,58 Trouv. 55,60	2,89 2,85	7,81 7,73

## REFERENCES

1. Loubinoux, B. ; Miasimbakana, J. ; Kilbertus, G. ; *Annales du Colloque Sciences et Industries du Bois (ARBOLOR, 1987, Nancy), sous presse.*
2. Loubinoux, B. ; Colin, J.L. ; Tabbache, S. ; *J. Heterocycl. Chem.*, 21, 1669 (1984).
3. Sheradsky, T. ; *The Chemistry of the Azido Group (S. Patai, ed.), chapitre 6, Wiley (Interscience), New York (1971).*
4. Vaultier, M. ; Knouzi, M. ; Carrié, R. ; *Tet. Lett.* 24, 763 (1983) ; *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 815 (1985).
5. Maiti, S.N. ; Singh, M.P. ; Micetich, R.G. ; *Tet. Lett.* 27, 1423 (1986).
6. Barber, H.J. ; Fuller, R.F. ; Green, M.B. ; Zwartouw, H.T. ; *J. Appl. Chem.*, 3, 266 (1953).
7. Gross, H. ; Burger, W. ; *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 221, Wiley, New York (1973).
8. Loubinoux, B. ; Coudert, G. ; Guillaumet, G. ; *Tet. Lett.* 1973 (1981).
9. Lashua, S.C. ; Ranck, M. ; Ranck, D.E. ; United States Patent 3,280,197 (1965) ; CA 66  $\supset$  2350b.
10. Benneche, T. ; Undheim, K. ; *Acta Chem. Scand.*, B36, 409 (1982).
11. Benneche, T. ; Undheim, K. ; *Acta Chem. Scand.*, B37, 93 (1983).
12. Corey, E.J. ; Grass, J.L. ; Ulrich, P. ; *Tet. Lett.* 809 (1976).
13. Kruse, C.G. ; Broekhof, M.L.J.M. ; Van der Gen, A. ; *Tet. Lett.*, 1725 (1976).
14. Kruse, C.G. ; Jonkers, F.L. ; Dart, V. ; Van der Gen, A. ; *Rec. Trav. Chim.*, 98, 371 (1979).