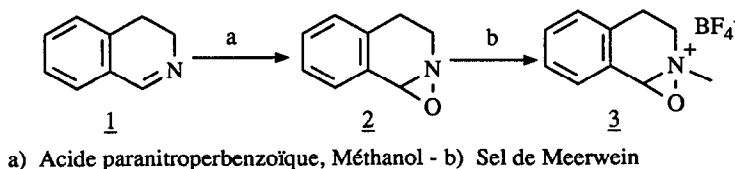




Le caractère d'agent de transfert d'oxygène électrophile présenté par le premier sel d'oxaziridinium, obtenu sur un substrat stéroïdique<sup>(3)</sup>, incitait à poursuivre l'étude de cette fonction et à chercher un substrat facilement accessible susceptible de conduire à un sel d'oxaziridinium.

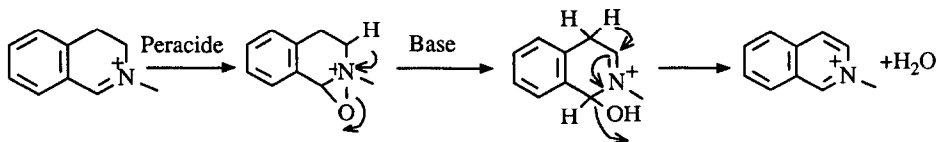
Le tétrafluoroborate d'iminium **4** dérivé de la dihydro-3,4-isoquinoléine a été examiné dans ce but. La mobilité du noyau benzénique dans les réarrangements et la présence d'un hydrogène benzylique en 1 pouvant favoriser les voies A ou B du schéma 1, l'obtention éventuelle d'un sel d'oxaziridinium pouvait fournir une première indication sur la voie la plus généralement suivie. Il a été établi dans un premier temps que le sel d'oxaziridinium recherché pouvait être obtenu par méthylation de l'oxaziridine correspondante connue<sup>(4b)</sup>(schéma 2).



**SCHEMA 2**

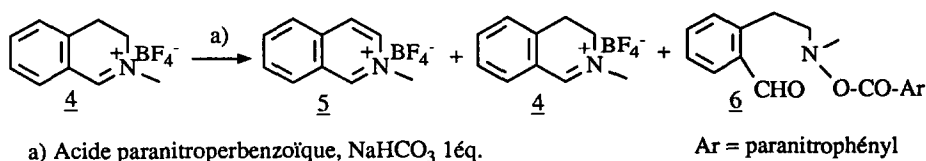
Le tétrafluoroborate d'oxaziridinium **3** obtenu à l'état cristallin est relativement stable et a pu être complètement caractérisé. Il peut être conservé pendant plusieurs mois à basse température. Les premiers essais d'oxygénation du tétrafluoroborate d'iminium **4**, dérivé de la dihydro-3,4-isoquinoléine ont été effectués dans le chlorure de méthylène, avec l'acide p-nitroperbenzoïque et à la concentration d'environ 200 à 300 mmol/L. Dans ces conditions, convenables du point de vue préparatif, des résultats inconstants sont obtenus. Selon les essais, l'analyse par RMN <sup>1</sup>H montre soit l'absence, soit la présence seulement d'un faible pourcentage du sel d'oxaziridinium attendu.

Le peracide intervenant dans cette réaction comme un nucléophile et pouvant être par conséquent activé par une base, un essai a été effectué dans les mêmes conditions de concentration mais en présence d'un équivalent d'hydrogénocarbonate de sodium en suspension. La formation rapide d'un précipité montrait que le substrat entrainé en réaction. Prévoyant qu'en présence d'une base le sel d'oxaziridinium éventuellement formé pouvait être déshydraté selon le schéma 3, la réaction a été dans un premier temps poursuivie jusqu'à disparition d'oxygène actif (contrôlée par absence de libération d'iode à partir de l'iodure de potassium).



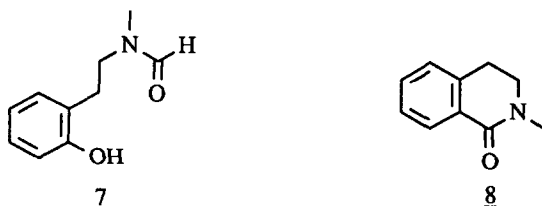
**SCHEMA 3**

La réaction conduit à trois produits selon le schéma 4. Le dérivé **6**, désigné sous le nom de séco-aldéhyde, a été isolé, sa structure, sa formation et ses propriétés seront discutées plus loin. Le résidu obtenu après séparation du séco-aldéhyde est formé du mélange des tétrafluoroborates de N-méthylisoquinolinium **5** et de N-méthyl dihydro-3,4-isoquinolinium **4** identifiés par leurs spectres de RMN, obtenus à partir d'échantillons de référence. Une analyse par RMN dans le DMSO  $d_6$  sur le produit brut, après séparation par filtration du paranitrobenzoate de sodium, montre que les produits **5**, **4**, et **6** sont obtenus dans les rapports 60/20/20. Le milieu réactionnel ne contient donc ni le formamidophénol **7**, qui aurait résulté d'une réaction de type Baeyer-Villiger selon la référence (1) ni de la lactame **8** dont la préparation d'un échantillon de référence est décrite plus loin.



SCHEMA 4

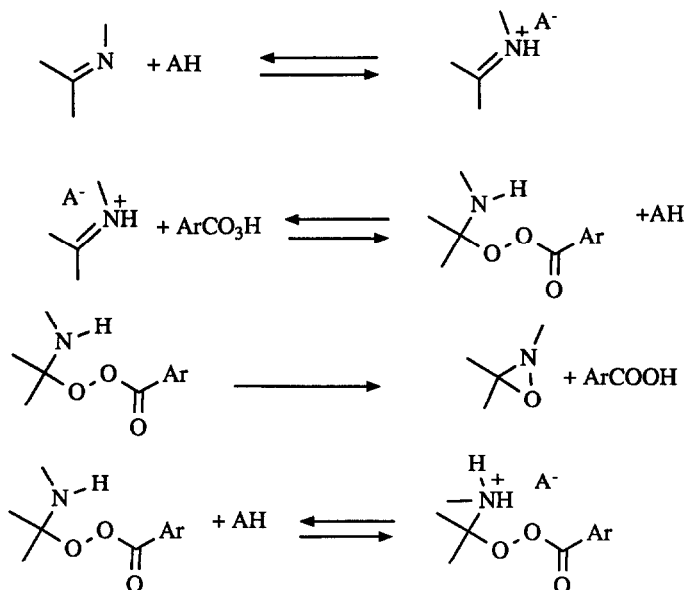
Le rendement de 60% en sel d'isoquinolinium **5** résultant, selon le schéma 3, de la déshydratation in situ du sel d'oxaziridinium formé intermédiairement montre que la formation de ce dernier est majoritaire.



Un essai effectué dans le deutériochloroforme à une plus grande dilution (29 mmol/L) et suivi par RMN <sup>1</sup>H a montré que le sel d'oxaziridinium se formait majoritairement dans un premier temps et conduisait ensuite aux dérivés du schéma 4. Il a été ensuite constaté qu'une quantité catalytique d'hydrogénocarbonate de sodium (0,1 équivalent) suffisait pour déclencher la réaction, laquelle conduisait en quelques minutes à une solution du sel d'oxaziridinium ne contenant que des traces des sels d'isoquinolinium et d'iminium, la majeure partie de l'acide paranitrobenzoïque formé ayant précipité. Le sel d'oxaziridinium isolé de cette solution contient une trace d'acide paranitrobenzoïque qui n'a pu être éliminé par cristallisation, le sel pur doit donc être préparé par méthylation de l'oxaziridine. La solution du sel d'oxaziridinium, obtenue dans le chlorure de

méthylène ou l'acétonitrile, est stable pendant plusieurs heures à la température ambiante et peut être utilisée extemporanément après filtration de l'acide paranitrobenzoïque pour effectuer des réactions de transfert d'oxygène.

Du point de vue du mécanisme réactionnel la formation d'un sel d'oxaziridinium par action d'un peracide sur un sel d'iminium peut être comparée à la formation d'une oxaziridine par action d'un peracide sur une imine. Pour cette dernière Ogata et Sawaki ont montré sans ambiguïté que la réaction s'effectuait non par transfert direct sur la double liaison mais en deux étapes : addition du peracide suivie de la cyclisation du perester gem-aminé intermédiairement formé <sup>(4)</sup>. le schéma 5 rend compte des mécanismes proposés par les auteurs japonais.



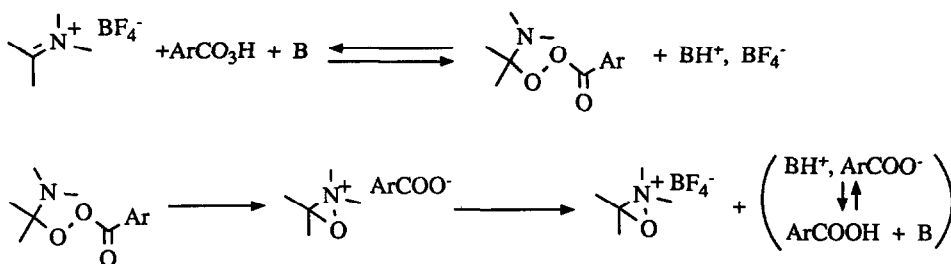
SCHEMA 5

La vitesse de la réaction est optimale au voisinage de la neutralité et diminue pour finalement pratiquement s'annuler quand l'acidité ou l'alcalinité du milieu est augmentée<sup>(4)</sup>. Les auteurs mettent en évidence la nécessité d'une catalyse acide même en milieu alcalin. L'étape limitante peut être l'addition du peracide sur l'imine activée ou la cyclisation de l'intermédiaire amino-perester, si en milieu acide la protonation de ce dernier ralentit la cyclisation.

Les auteurs ne font pas intervenir de catalyse basique pour l'addition nucléophile du peracide en milieu neutre ou acide.

Pour le sel d'iminium 4 la catalyse acide n'intervient pas. Par contre, la catalyse basique paraît nécessaire. Le sel d'oxaziridinium n'est obtenu quantitativement qu'en présence d'hydrogénocarbonate de sodium dont une quantité substoechiométrique suffit; la présence de 0,05

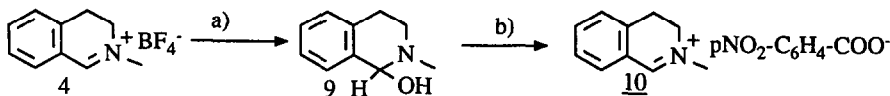
équivalent d'acide trifluoroacétique inhibe la réaction alors que l'imine 1 réagit encore avec le peracide en présence d'un équivalent d'acide trifluoroacétique. Le schéma réactionnel se limite donc à deux étapes (schéma 6)



SCHEMA 6

Bien que non envisagée par les auteurs japonais il est possible qu'une catalyse basique intervienne également dans le cas d'une imine, la forme protonée de cette dernière présentant probablement une électrophilie voisine de celle d'un sel d'iminium. Dans ce cas la catalyse basique ne peut être simplement mise en évidence par l'inhibition de la réaction en l'absence de base ajoutée, l'imine en équilibre avec son sel pouvant elle-même assurer la catalyse. Il est à remarquer qu'avec le sel d'iminium, la réaction étant inhibée par une trace d'acide, la protonation de l'intermédiaire amino-perester ne peut être déterminante et l'arrêt de la réaction est bien dû à un défaut de catalyse basique.

L'expérience montre que la catalyse basique n'est pas assurée par le contreion tétrafluoroborate, mais elle peut l'être par un contreion plus basique. En effet, 0,1 équivalent de paranitrobenzoate de sodium catalysent l'oxydation peracide du sel d'iminium 4 pour conduire quantitativement au sel d'oxaziridinium 3. En outre, le paranitrobenzoate d'iminium 10, préparé selon le schéma 7, réagit sans adjonction de base avec l'acide paranitroperbenzoïque pour conduire au séco-aldéhyde 6, accompagné de paranitrobenzoate de N-méthylisoquinolinium et de N-méthyl-3,4-dihydroisoquinolinium. Ce dernier résultat est identique à celui observé lors de l'oxydation du tétrafluoroborate d'iminium 4 par l'acide paranitroperbenzoïque en présence d'un équivalent de base (schéma 4).



a) NaOH, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- b) Acide paranitrobenzoïque.

SCHEMA 7

Cette action du paranitrobenzoate rend compte du fait qu'une quantité substoechiométrique d'hydrogénocarbonate de sodium suffit pour que l'action du peracide se poursuive jusqu'à réaction complète, la catalyse étant assurée par l'anion hydrogénocarbonate ou par l'anion paranitrobenzoate.

Il a été montré dans une publication antérieure<sup>(5)</sup> qu'avec un peracide dérivé d'un acide fort comme le persulfate de potassium (oxone), la présence d'une quantité stoechiométrique d'hydrogénocarbonate de sodium ajoutée est nécessaire. Le tétrafluoroborate d'oxaziridinium n'est pas suffisamment stable pour être isolé dans ces conditions. Cependant, un certain nombre de dérivés éthyléniques ont pu être époxydés par son intermédiaire, in situ, le tétrafluoroborate d'iminium étant utilisé en quantité catalytique<sup>(5)</sup>.

Il faut noter que les premiers essais d'action de l'acide paranitroperbenzoïque sur le sel d'iminium 4 sans base ajoutée à des concentrations compatibles avec des essais préparatifs (200 mmol/L) s'étaient traduits dans certains cas par la formation, bien que très incomplète, du tétrafluoroborate d'oxaziridinium. Ces essais ont été repris à la concentration de 25 mmol/L dans l'acétonitrile et le chlorure de méthylène deutériés, à partir d'un sel d'iminium neutre et d'un peracide recristallisé.

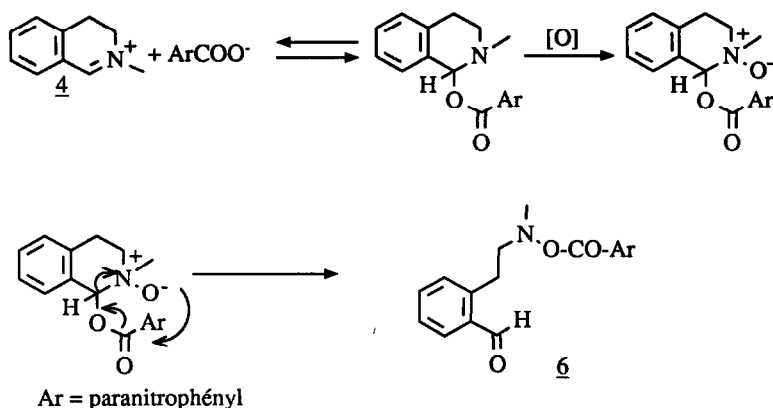
Les résultats suivants, analysés par RMN <sup>1</sup>H, et confirmés par répétition, ont été observés.

En général, une réaction s'amorce, mais cette dernière s'arrête après la formation d'une certaine quantité de sel d'oxaziridinium (30 à 60 % selon les essais). Dans ces conditions de dilution, les sels d'iminium, d'oxaziridinium, le peracide et l'acide formé restent en solution et peuvent être identifiés par RMN <sup>1</sup>H. Si une quantité substoechiométrique (0,1 équivalent) d'hydrogénocarbonate de sodium est ajouté au milieu, la réaction reprend et se poursuit jusqu'à un rendement en sel d'oxaziridinium supérieur à 95 %. La présence de 0,05 équivalent d'acide trifluoroacétique empêche toute réaction. La présence d'un équivalent d'acide paranitrobenzoïque n'inhibe en rien la réaction. Avec deux équivalents de peracide la réaction est très rapide (moins de 5 minutes) et quantitative. Après arrêt de la réaction en présence d'un équivalent de peracide, celle-ci ne repart pas après l'addition d'un nouvel équivalent d'acide paranitroperbenzoïque. (Tableau 1)

L'arrêt de la réaction en absence de base ajoutée comme la différence observée entre l'action simultanée et successive de deux moles de peracide est déconcertante. Elle pourrait résulter de l'action d'un catalyseur basique dont la nature reste à déterminer et dont l'action serait inhibée après un certain laps de temps. L'effet des deux moles de peracide serait simplement d'accélérer la réaction.

Il a été décrit plus haut, qu'en présence d'un équivalent d'hydrogénocarbonate de sodium l'action de l'acide p-nitroperbenzoïque sur le tétrafluoroborate d'iminium 4 conduit, après disparition de l'oxygène actif dans le milieu, au mélange des trois produits représentés dans le schéma 4.

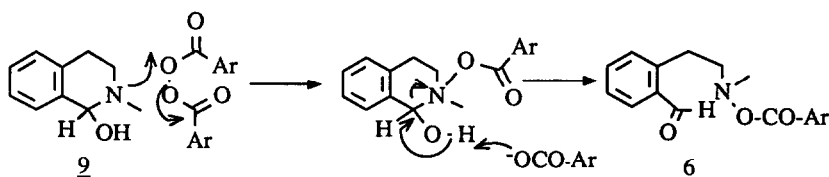
La formation du séco-aldéhyde 6 est interprétée selon le schéma 8 :



SCHEMA 8

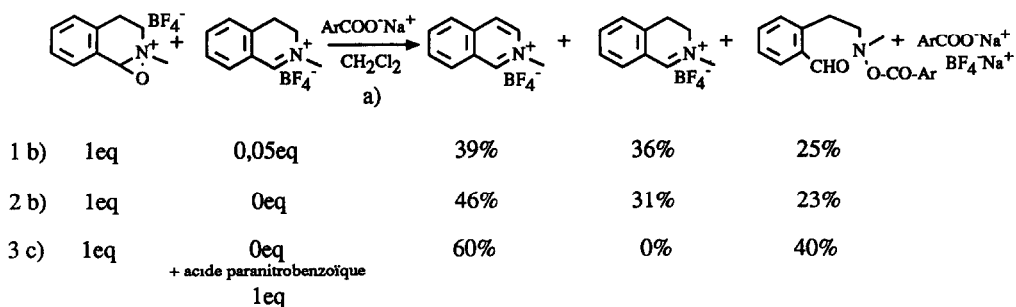
L'anion p-nitrobenzoate formé au cours de la cyclisation en sel d'oxaziridinium (schéma 6) s'additionnerait sur le sel d'iminium. La fixation d'un oxygène sur l'azote de l'intermédiaire amino-ester conduirait à un N-oxyde qui se réarrangerait en séco-aldéhyde.

La structure proposée pour le séco-aldéhyde s'appuie sur les données du spectre de RMN  $^1\text{H}$  (présence d'un H aldéhydique) et du spectre de masse (pic moléculaire et pic correspondant au fragment  $\text{pNO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-N}^+=\text{CH}_2$ ). Le même séco-aldéhyde a été obtenu par action du peroxyde de p-nitrobenzoyle sur la pseudobase 9. Il est obtenu brut quantitativement et sa formation est interprétée selon le schéma 9.



SCHEMA 9

Comme il a été précisé plus haut, en présence d'un équivalent de base, le sel d'oxaziridinium se forme majoritairement pour conduire ensuite aux produits du schéma 4. L'oxygène actif du schéma 8 ne peut donc provenir que du sel d'oxaziridinium lui-même. Comme le transfert d'oxygène régénère le sel d'iminium, le séco-aldéhyde doit pouvoir se former en faisant réagir le sel d'oxaziridinium sur une quantité substoechiométrique de sel d'iminium en présence d'un équivalent de paranitrobenzoate. C'est ce qui est vérifié dans la première entrée du schéma 10, la réaction étant poursuivie jusqu'à disparition d'oxygène actif.

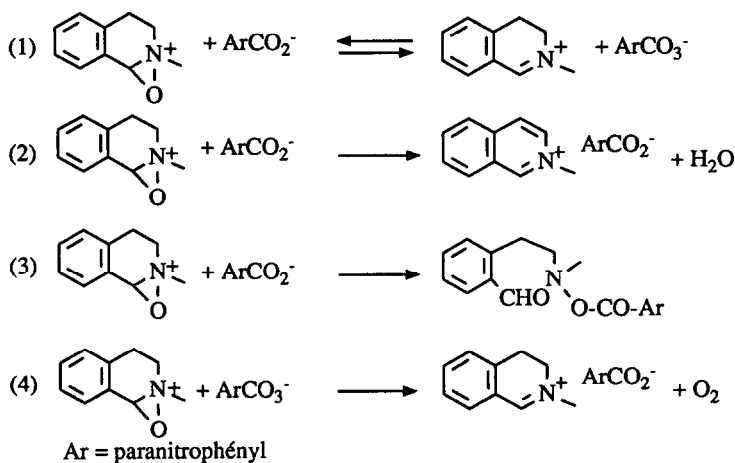


a) Réaction poursuivie jusqu'à disparition d'oxygène actif (10 à 15 mn). b) Concentration de 50 mmoles/l c) Rendement observé après une heure, tout le peracide n'ayant pas été consommé.

Ar = paranitrophényl

### SCHEMA 10

Cependant, le pourcentage de sel d'iminium récupéré dépasse largement la quantité mise en réaction. La présence du sel d'iminium ne doit donc pas être nécessaire au départ, ce qui est vérifié dans la deuxième entrée du schéma 10. D'autre part la formation du séco-aldéhyde consommant autant de sel d'iminium qu'il s'en forme, ce sel doit provenir d'une autre réaction. L'ensemble des réactions du schéma 11, dont la première et la dernière sont hypothétiques peut rendre compte des résultats.

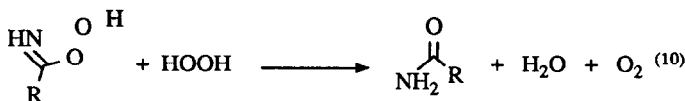
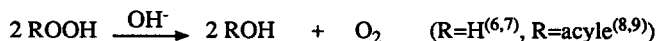


### SCHEMA 11

Le sel d'iminium nécessaire à la formation du séco-aldéhyde proviendrait, en début de



réaction, de l'équilibre (1) et le sel d'iminium résiduel de la réaction (4), dans laquelle le sel d'oxaziridinium intervient en tant qu'agent de transfert d'oxygène. Cette réaction est analogue à celles observées avec les composés hydroperoxydiques en milieu alcalin (schéma 12).



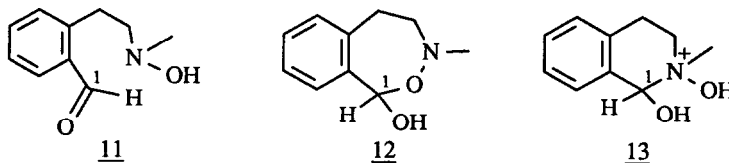
SCHEMA 12

Une conséquence nécessaire du schéma 11 peut être facilement vérifiée. L'addition d'un peracide doit reconverter le sel d'iminium en sel d'oxaziridinium. Ce dernier réagissant selon les réactions irréversibles (2) et (3), le sel d'iminium doit finalement disparaître du milieu. C'est ce qui est observé en présence d'un équivalent de peracide ajouté au départ (schéma 10, entrée 3).

#### Compléments:

L'imine 1 connue<sup>(4)</sup> et la lactame 8 connue<sup>(11a, b, c, d, e)</sup> ont été préparées par des procédés non encore décrits (voir partie expérimentale).

La littérature ne contient que peu d'exemples du comportement d'une hydroxylamine au voisinage d'un carbonyle<sup>(13)</sup>. La méthanolyse du séco-aldéhyde 6 conduit à un produit de masse correspondant à une des formules 11, 12, ou 13. Dans un solvant neutre, il semble que plusieurs structures soient en équilibre (bande carbonyle en IR et spectre de RMN <sup>1</sup>H complexe). Dans le méthanol deutérié, le spectre de RMN <sup>1</sup>H correspond à une seule structure cyclique, et deux épimères sont discernables en présence d'acide trifluoroacétique. La structure 12 dont l'inversion rapide de l'azote serait supprimée par protonation paraît plus probable que la structure 13 qui ne peut conduire à deux épimères que par ouverture et fermeture du cycle dont la vitesse serait ralentie en milieu acide. Il est à noter qu'un enchaînement N-oxy, α-hydroxy ne paraît pas avoir été observé<sup>(12)</sup> et que les exemples d'addition intramoléculaire, sur une fonction électrophile, d'une hydroxylamine font intervenir l'oxygène de cette dernière<sup>(13, 14)</sup>.



En conclusion, cette étude a montré que l'action d'un peracide sur un sel d'iminium favorable à la formation d'une lactame ou à une transposition du type Baeyer-Villiger conduisait uniquement à la formation d'un sel d'oxaziridinium. La généralité de cette réaction reste à établir. Indépendamment de l'étude de l'oxydation peracétique d'un sel d'iminium, le fait que le passage par l'intermédiaire d'un sel d'oxaziridinium permette de convertir un transfert d'oxygène nucléophile à partir d'un peracide en transfert électrophile sur un substrat incite à poursuivre l'étude de cette fonction et à rechercher en particulier des sels d'iminium chiraux susceptibles de transférer énantiosélectivement l'oxygène actif d'un peracide non chiral. Des travaux sont poursuivis dans ce sens.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Le chlorure de méthylène et l'acétonitrile sont distillés sur  $P_2O_5$ . Les extractions dans un solvant sont terminées par lavage à l'eau ou avec une solution saturée de chlorure de sodium, séchage sur sulfate de magnésium et évaporation à sec. Les points de fusion (F) sont pris en tube capillaire ou sous microscope avec un appareil Leitz-Wetzler. Les spectres de masse (SM), exprimés en  $m/z$  sont obtenus par impact électronique (70 eV) (ie) par ionisation chimique (ic) et par le procédé FAB. Les spectres IR sont exprimés en nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ). Les spectres de RMN  $^1H$ , effectués à 80, 200 et 250 MHz dans  $CDCl_3$ ,  $CD_3CN$  ou  $DMSO d_6$ , sont, pour les déplacements chimiques, exprimés en ppm par rapport au TMS et pour les constantes de couplage (J) en Hertz. Le nombre des protons quand il est précisé a été évalué par intégration. Les chromatographies sur couche mince (ccm) sont effectuées sur plaque de silice neutre Merck (60 F, 254) et révélées par exposition à la lumière UV ou par pulvérisation d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (60 %) et chauffage à 150 °C. Les chromatographies sur couche épaisse (cce) sont réalisées sur plaque de silice (Kieselgel 60 F, 254, Merck), en couche d'épaisseur moyenne de 1,5 mm. Les chromatographies sur colonne sont effectuées sur gel de silice (Kieselgel Merck, 70-130 ou 230-400 mesh) ou sur gel d'alumine neutre. Les analyses élémentaires ont été effectuées dans le Laboratoire de Microanalyse du CNRS (les valeurs théoriques sont données entre parenthèses à côté des valeurs trouvées).

### 3-4 dihydroisoquinoléine 1 (schéma 2).

La 3,4-dihydroisoquinoléine, obtenue dans la littérature par cyclisation de la N-β-phényléthylformamide<sup>(4b,15)</sup>, a été préparée à partir de la 1,2,3,4-isoquinoléine, par l'intermédiaire de la chloramine. Une solution de 30 g (0,225 mmol) de 1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine (Aldrich, 97 %) dans 200 ml de chlorure de méthylène est additionnée, sous agitation, d'eau de Javel à 48 °C (12,5 % de Cl actif), jusqu'à disparition du produit de départ, contrôlée par ccm (élution par  $Et_2O$  saturé de  $NH_4OH$ ). La phase organique décantée est ajoutée goutte à goutte à une solution méthanolique de soude (10 %), de telle façon que la température ne dépasse pas 5 °C, du chlorure de sodium précipite. Le milieu est lavé à l'eau et la phase organique évaporée laisse un résidu huileux jaune pâle qui, distillé sous le vide de la trompe, fournit 26 g (88 %) d'imine 1 (huile incolore). Eb 111 °C (20 mm Hg), 76-78 °C (4 mm Hg) - Litt 75-78 °C (4 mm Hg)<sup>(4)</sup>, 75-77 °C (1 mm Hg)<sup>(15)</sup>. IR: 1630  $cm^{-1}$  (C=N), RMN  $^1H$  (80 MHz,  $CDCl_3$ ): 2,75, t, J=8 (2H,  $CH_2$  en 4 couplé avec  $CH_2$  en 3); 3,75, td, J=8 et J=1 (2H,  $CH_2$  en 3 couplé avec  $CH_2$  en 4 et H en 1); 7 à 7,4 massif (4H, protons aromatiques); 8,3 t, J=1 (1H, H en 1 couplé avec le méthylène en 3). - RMN  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 200 MHz): 2,72, t, J=8 (2H,  $CH_2$  en 4 couplé avec  $CH_2$  en 3); 3,73, td, J=8 et J=1 (2H,  $CH_2$  en 3 couplé avec  $CH_2$  en 4 et  $CH_2$  en 1); 7,1 à 7,5 massif (4H, protons aromatiques); 8,4, t, J=1 (1H, H en 1 couplé avec le méthylène en 3).

Variante : après disparition du produit de départ, le milieu formé des phases organiques et aqueuses

est additionné de 0,5g de chlorure de benzyltriéthylammonium (catalyseur de transfert de phase). La déshydrohalogénéation de la chloramine s'effectue lentement pour conduire après une nuit d'agitation à l'imine 1. Après distillation sous le vide de la trompe, sont récupérés 27,5 g (94 %) de l'imine 1.

**1-2-oxido-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine, oxaziridine 2 (schéma 2).**

Une solution de 13,5 g (26,7 mmol) de 3-4 dihydroisoquinoléine (récemment distillée) dans 50 ml de méthanol est additionnée progressivement de 5,62 g d'acide m-chloroperbenzoïque titrant 80 % d'oxygène actif (32,5 mmol, 1 éq en oxygène actif). Après 1h sous agitation, le milieu est dilué avec de l'eau et extrait avec du chlorure de méthylène. Après lavage éventuel avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (élimination de l'excès de peracide) et une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium, le milieu évaporé sous vide laisse une huile brune qui filtrée sur silice (60-120 mesh, éluant chlorure de méthylène) fournit 3,21 g (86%) d'oxaziridine 2 sous forme d'une huile jaune pâle qui libère de l'iode à partir de l'iodure de potassium. IR: 1265 et 720  $\text{cm}^{-1}$ (4b).

**Tétrafluoroborate de N-méthyl-1,2-oxido-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoléine, Tétrafluoroborate d'oxaziridinium 3 (schéma 2).**

Sont séchés dans un tube de Schlenk 5,3 g (36,05 mmol) de tétrafluoroborate de triméthylxonium (sel de Meerwein). Du chlorure de méthylène (15 ml) est ajouté à 0°C sous azote puis, goutte à goutte une solution de 5,3 g (31,05 mmol) d'oxaziridine 2 dans 5 ml de chlorure de méthylène. Le sel de Meerwein en suspension se dissout progressivement puis le sel d'oxaziridinium précipite. La suspension laissée une nuit à -20°C puis filtrée fournit 7,4 g (82,5 %) de tétrafluoroborate d'oxaziridinium 3 sous forme de paillettes blanches. Le produit est recristallisé à froid dans un mélange d'acétone et d'éther. F 99-101°C - Le sel reste stable à la fusion et se décompose à 120 °C. Analyse pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOBF}_4$ , PM=249: C 48,29 (48,23), H 4,79 (4,86), N 5,44 (5,62); Titre en oxygène actif 99,92% (iodométrie)<sup>(17,18)</sup> - RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$ , 2/1, 80 MHz): 2,8 à 3,5  $\underline{\text{m}}$  (2H,  $\text{CH}_2$  en 4); 3,8  $\underline{\text{s}}$  (3H, N-Me); 3,9 à 4,42  $\underline{\text{m}}$  (2H,  $\text{CH}_2$  en 3); 6,0  $\underline{\text{s}}$  (1H, CH en 1); 7,17 à 7,85  $\underline{\text{m}}$  (4H, protons aromatiques)- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200 MHz): 3,01 à 3,35  $\underline{\text{m}}$  (2H,  $\text{CH}_2$  en 4); 3,83  $\underline{\text{s}}$  (3H, N-Me); 4,3 à 4,57  $\underline{\text{m}}$  (2H,  $\text{CH}_2$  en 3); 6,2  $\underline{\text{s}}$  (1H, CH en 1); 7,56 à 8,09  $\underline{\text{m}}$  (4H, protons aromatiques). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250 MHz): 2,95 à 3,4  $\underline{\text{m}}$  (2H,  $\text{CH}_2$  en 4); 3,8  $\underline{\text{s}}$  (3H, N-méthyle); 4,06 à 4,42  $\underline{\text{m}}$  (2H,  $\text{CH}_2$  en 3); 6,22  $\underline{\text{s}}$  (1H, CH en 1); 7,3 à 7,93  $\underline{\text{m}}$  (4H, protons aromatiques). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250 MHz): 134,65 (C aromatique en 9); 134,35; 133,32; 129,89 et 129,07 (4 CH aromatiques en 5, 6, 7 et 8); 122,65 (C aromatique en 10); 84,96 (CH en 1); 54,181 ( $\underline{\text{CH}}_2$  en 3); 51,121 ( $\underline{\text{CH}}_3$  N-méthyle); 24,98 ( $\underline{\text{CH}}_2$  en 4). SM(FAB): 162( $\text{M}^+-\text{BF}_4^-$ ), 146( $\text{M}^+-\text{BF}_4^-$ , O).

**Tétrafluoroborate de N-méthyl-3,4-dihydroisoquinolinium 4.**

Dans un tube de Schlenk sont séchés 9,6 g (65,3 mmol) de tétrafluoroborate de triméthylxonium (sel de Meerwein) qui sont ensuite mis en suspension sous azote dans 40 ml de chlorure de méthylène. Est ensuite ajoutée goutte à goutte à 0°C une solution de 3,4-dihydroisoquinoléine (8,55 g, 65,4 mmol) dans 10 ml de chlorure de méthylène. Le sel de Meerwein se dissout progressivement. Le milieu concentré sous vide jusqu'à environ un tiers du volume initial, additionné de 10 ml d'éthanol, puis concentré jusqu'à saturation laisse déposer, après une nuit au congélateur, des cristaux de sel d'iminium 4. Ces derniers essorés (14,7 g, 96,5 %) et recristallisés dans l'éthanol fournissent 13,5 g de cristaux de tétrafluoroborate d'iminium 4 (90 %). F 83-84°C. L'iode et le picrate du même iminium ont été décrits<sup>(16)</sup>. Le sel brut est acide (pH environ 1). Un sel neutre (pH environ 6) est obtenu par deux cristallisations dans un mélange d'éthanol et d'éther. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$  3/1, 80 MHz): 3,26 et 3,98 2t J=8,5 (4H, méthylènes en 4 et en 3), 3,8  $\underline{\text{s}}$  (3H, N-méthyle); 7,46 à 7,98  $\underline{\text{m}}$  (4H, protons du noyau benzénique); 8,72  $\underline{\text{s}}$  (1H, CH en 1). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200MHz): 3,30 à 4,07 2t J=8,5 (4H, méthylènes en 4 et en 3); 3,73  $\underline{\text{s}}$  (3H, N-Me); 7,57 à 7,97  $\underline{\text{massif}}$  (4H, protons du noyau aromatique); 8,79  $\underline{\text{s}}$  (1H, CH en 1). RMN  $^1\text{H}$  (DMSO d6, 80 MHz): 3,32 et 4,1 2t J=8,5 (4H, méthylènes en 4 et en 3); 3,87  $\underline{\text{s}}$  (3H, N-Me); 7,5 à 8  $\underline{\text{massif}}$  (4H, protons du noyau aromatique); 9,3  $\underline{\text{s}}$  (1H, CH en 1). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250 MHz): 3,73  $\underline{\text{s}}$  (3H, N-Me); 8,87  $\underline{\text{s}}$  (1H, CH en 1). SM(FAB): 146 ( $\text{M}^+-\text{BF}_4^-$ ).

**N-méthyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine. Pseudobase 9 (schéma 9)-Paranitrobenzoate de N-méthyl-3,4-dihydroisoquinolinium 10 (schéma 9).**

Une solution de 0,462 g (2 mmol) de tétrafluoroborate de N-méthyl-3,4- dihydroisoquinolinium 4

dans 15 ml de chlorure de méthylène est agitée pendant 5 mn en présence de 5 ml de soude aqueuse à 10 %. Après décantation la phase organique lavée et évaporée laisse 0,300 g de cristaux qui recristallisés dans l'acétone fournissent 0,219 g (68 %) de pseudobase **9** (cristaux blancs). F 100°C (Lit: 101°C)<sup>(16)</sup>. Pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO, SM(ie): 163(M<sup>+</sup>); SM(i.c. isobutane, NH<sub>3</sub>): 146 (MH<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O). IR: 3090 cm<sup>-1</sup>(OH). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz): 2,5 à 3,1 m (4H, méthylènes en 3 et 4); 2,27 s (3H, N-méthyle); 4,75 s large (1H, H en 1); 6,99 à 7,43 m (4H, protons aromatiques). Une solution chlorométhylénique de pseudobase **9** préparée comme précédemment à partir de 0,5 g de tétrafluoroborate **4** est additionnée, sous agitation, de 0,354 g (2,14 mmol, 1éq) d'acide p-nitrobenzoïque. Un précipité se forme rapidement qui après une nuit est isolé par filtration et après deux cristallisations dans l'éthanol fournit 0,42 g (63%) de paranitrobenzoate de N-méthyl-3,4-dihydroisoquinolinium **10**. F 168°C. SM(FAB): 146 (M<sup>+</sup>-paranitrobenzoate). RMN <sup>1</sup>H (DMSO d<sub>6</sub>, 250 MHz): 3,25 et 4,08 2t J=8,5 (4H, méthylènes en 4 et 3); 3,8 s (3H, N-Me); 7,6 et 7,85 2m (protons aromatiques du noyau dihydroisoquinolinium); 8,1 et 8,25 d système AB (4H, protons du p-nitrobenzoate); 9,38, s (1H, CH en 1).

#### *Tétrafluoroborate de N-méthylisoquinolinium 5 (schéma 4).*

Du tétrafluoroborate de triméthylxonium (0,83 g, 5,64 mmol) séché sous vide dans un tube de Schlenk et mis en suspension sous azote dans 25 ml de chlorure de méthylène est additionné goutte à goutte de 0,725 g (5,62 mmol) d'isoquinoléine (Aldrich). Le milieu devient homogène. Après une heure il est additionné de 20 ml d'éthanol puis concentré sous vide jusqu'à formation d'un précipité qui est essoré et séché sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sont ainsi obtenus 1,134 g (87%) de cristaux blancs de tétrafluoroborate **5**. Le picrate et le perchlorate sont décrits<sup>(16)</sup>. F 89-90°C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>COOH 3/1, 80 MHz): 4,52 s (3H, N-Me); 7,95 à 8,45 massif (6H, protons aromatiques); 9,42 s (1H, CH en 1). RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 200 MHz): 4,48 s (3H, N-Me); 8,04 à 8,45 massif (6H, protons aromatiques); 9,58 s (1H, CH en 1). RMN <sup>1</sup>H (DMSO d<sub>6</sub>, 80MHz); 4,59 s (3H, N-Me); 8,09 à 8,8 massif (6H, protons aromatiques); 10,0 s (1H, CH en 1). SM(FAB): 144 (M<sup>+</sup>-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

#### *N-méthyl-N-p-nitrobenzoyleoxy-2(2'formylphényl)éthylamine, séco-aldéhyde 6 (schéma 4).*

Une solution de 0,142 g (0,87mmol) de pseudobase **9** dans 10 ml de chlorure de méthylène est additionnée de 0,146g (2éq) d'hydrogencarbonate de sodium séché et pulvérisé puis, sous argon, par portions de 0,29 g (0,87 mmol) de peroxyde de p-nitrobenzoyle préparé selon la référence 13. Après 18h le milieu est filtré. Le filtrat évaporé laisse un résidu de 0,289g de séco-aldéhyde **6** pratiquement pur (RMN <sup>1</sup>H). Une cce sur silice (élution, chlorure de méthylène, éther, 85/15) fournit 0,169g (56%) de séco-aldéhyde qui est cristallisé dans un mélange éther.pentane. F 72-74°C. Analyse pour C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PM=328,56; C 62,49 (62,22), H 5,01 (4,91), N 8,42 (8,54), O 23,54 (24,38). IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2750 cm<sup>-1</sup> (H-C=O), 1770cm<sup>-1</sup> (O-C=O), 1700cm<sup>-1</sup> (C=O). SM(ie); 209 (CH<sub>2</sub>=N(Me)OCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>); (FAB, glycol-DMF): 329 (MH<sup>+</sup>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 2,95 s (3H, N-Méthyle); massif pointant à 3,32 (4H, méthylènes en 3 et 4); entre 7,1 et 7,8 massif (4H, protons aromatiques); 8,15 signal à allure de singulet (4H, protons aromatiques du groupement p-nitro); 10.15 s (1H aldéhydique).

#### *N-méthyl-1-oxo-1-2-dihydroisoquinoléine.*

Une solution de 0,231 g (1 mmol) de fluoroborate de N-méthylisoquinolinium dans 5 ml de chlorure de méthylène est agitée pendant 16 heures au contact d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10% contenant 0,98 g (2,9 mmol) de ferricyanure de potassium et 0,02 g de chlorure de benzyltriéthylammonium. Après décantation et lavage à l'eau la phase organique évaporée laisse 0,132 g d'un sirop qui purifié par flash-chromatographie sur silice (élution éther saturé d'ammoniaque) fournit 0,125 g de cristaux jaunes pâles. F 39°C (litt. F 40°C Dictionary of Organic compounds, 5<sup>ème</sup> édition, Chapman et Hall, I-01535, p 3462). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz). 3,55 s (3H, N-Me); 6,4 et 7,05 2d J=4 (protons en 3 et 4); de 7,4 à 8,1 massif (protons aromatiques en 5,6 et 7); 8,35 d J=4 (proton aromatique en 8).

#### *N-méthyl-1-oxo-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine, lactame 8*

Une solution de 0,4 g (1,71 mmol) de tétrafluoroborate de N-méthyl-3,4-dihydroisoquinolinium **4** dans 10 ml de chlorure de méthylène est agitée pendant 5 mn au contact de 5 ml d'une solution aqueuse de soude à 30%, l'agitation est poursuivie après addition de 0,067 g (1,71 mmol) d'eau

oxygénée à 85%. Après quelques minutes un test à l'iodure de potassium montre que l'eau oxygénée a été consommée. La phase organique décantée, traitée et évaporée, laisse 0,31 g d'un solide jaune pâle qui chromatographié sur silice (élution acétate d'éthyle, pentane, 1/1) fournit 0,156 g de lactame **8** contenant une trace identifiable par RMN de lactame insaturée en **3,4** précédemment décrite. IR:  $1645\text{ cm}^{-1}$  (O=C-N); Pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$ , SM(ie): 161 ( $\text{M}^+$ ), 118 ( $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ); PM=161. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 3,1 s (3H, N-Me); 2,7 et 3,5 2t J=8 (4H, protons en 3 et 4); entre 6,8 et 7,4 massif (3H aromatiques en 5,6,7); 7,99 d J=8 (1H aromatique en 8).

**Action du ferricyanure de potassium sur le tétrafluoroborate de N-méthyl-3-4-dihydroisoquinolinium **4**.**

Une solution de 0,233 g (1mmol) de tétrafluoroborate **4** dans 10 ml de chlorure de méthylène est agitée pendant 18 h au contact d'une solution aqueuse de soude à 10 % contenant 0,66 g (2,1 mmol) de ferricyanure de potassium et 0,02 g de chlorure de benzyltriéthylammonium. La réaction paraissant incomplète (ccm) l'agitation est poursuivie pendant 4 h après addition de 0,66 g de ferricyanure de potassium. La phase organique traitée fournit après purification par cce (élution éther saturé d'ammoniaque) 0,125 g d'un mélange de lactame **8** et de lactame insaturée en **3,4** dans le rapport 3/1 (dosage par RMN  $^1\text{H}$ ).

**Action de l'acide p-nitroperbenzoïque sur le tétrafluoroborate d'iminium **4** en absence de base ajoutée**

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I: (concentration : 25 mmol/L)

**TABLEAU I**

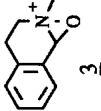
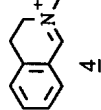
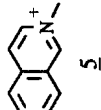
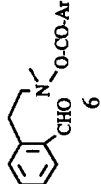
Solvant	Peracide eq	Temps		
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	1	20 mn	40	60
		72 mn	40	60
	+CF <sub>3</sub> COOH 0,05eq	1 h	100	0
$\text{CD}_3\text{CN}$	2	10 mn	0	100 <sup>a)</sup>
	1	15 mn	70	30
		28 h	70	30
	2	5 mn	0	100
	1eq	10 h	60	40
	+1eq	20 h	60	40
1 + acide para-nitrobenzoïque 1eq	1 h	60	40	
		12 h	60	40

a) Précipité d'acide paranitrobenzoïque. Pour les autres essais, substrats, produits et réactifs restent en solution

**Action de l'acide p-nitroperbenzoïque sur le tétrafluoroborate d'iminium **4** en présence d'une quantité stoechiométrique et substoechiométrique de NaHCO<sub>3</sub>.**

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. Les rendements sont évalués par la mesure par RMN  $^1\text{H}$  des intégrations correspondantes aux N-Me et aux CH en **1** des sels d'iminium **4** et d'isoquinolinium **5**, et au proton aldéhydique du séco-aldéhyde **6**.

TABLEAU 2

Solvant	Concentration mmol/L	NaHCO <sub>3</sub> éq	Temps min					Dosage
1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	200	1,1	3	0	20	63	09	isolé
2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	200	1	60	0	21	65	14	RMN <sup>1</sup> H
3 CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	1	5	64	10	6	0	RMN <sup>1</sup> H
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	1	15	75	15	10	0	RMN <sup>1</sup> H
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	1	30	0	25	60	15	RMN <sup>1</sup> H
4 CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	0,1	5	90	9	1	0	RMN <sup>1</sup> H
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	0,1	15	92	5	3	0	RMN <sup>1</sup> H
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	0,1	600	75	15	10	0	RMN <sup>1</sup> H
5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	86	0,25	5	79,5	traces	traces	0	RMN <sup>1</sup> H

Notes: Entrée 1: Sel d'iminium 4; 0,233g (1 mmol), acide paranitrobenzoïque 0,2g (1,09 mmol), NaHCO<sub>3</sub> 0,092g (1,1éq). Précipité immédiat, après 30mm le test IK est négatif

Le précipité filtré 0,170g est identifié à l'acide paranitrobenzoïque. Le filtrat évaporé à sec laisse un résidu de 0,312g qui est agité avec du CDCl<sub>3</sub>. L'insoluble séparé par filtration fournit 0,198g d'une huile qui ensuite cristallise et correspond à un mélange des sels d'iminium et d'isoquinolinium 4 et 5 dans le rapport

1/4 (déterminé par RMN<sup>1</sup>H dans le DMSO). Le filtrat évaporé à sec et purifié par CCE (ether), fournit 0,03g (9%) de séco-alaldéhyde 6; identifié au produit précédem-

ment décrit. Entrée 2: Dosage dans le DMSO d<sub>6</sub>, Entrées 3 et 4: Réactions suivies en RMN Entrée 5: Sel d'iminium 4 0,1g, acide p-nitroperbenzoïque 0,087g, NaHCO<sub>3</sub>

0,010g. Laissez 5 mn. Précipité d'acide paranitrobenzoïque qui est essoré. Le filtrat évaporé laisse 0,112g de cristaux blancs correspondants au sel d'oxaziridium

3, mélangé à une petite quantité d'acide paranitrobenzoïque (analyse par RMN<sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>-CF<sub>3</sub>COOH, 3/1). La solution obtenue après filtration peut être utilisée ex-

-temporément pour une réaction de transfert d'oxygène

**Action de l'acide p-nitroperbenzoïque sur le tétrafluoroborate d'iminium 4 en présence d'une quantité substoechiométrique de p-nitrobenzoate de sodium.**

Une solution du sel d'iminium 4 (0,1 g, 0,43 mmol) dans 5 ml de chlorure de méthylène est additionnée de 0,006 g de paranitrobenzoate de sodium (0,1 éq) puis de 0,09 g (1 éq en oxygène actif) d'acide p-nitroperbenzoïque. Après 5 minutes un précipité apparaît constitué d'acide p-nitrobenzoïque (identifié par RMN<sup>1</sup>H dans le DMSO d<sub>6</sub>). Après filtration et évaporation à sec du filtrat, une analyse RMN<sup>1</sup>H dans CD<sub>3</sub>CN révèle la présence de plus de 95% du sel d'oxaziridinium 3, et des traces du sel d'iminium 4.

**Action de l'acide p-nitroperbenzoïque sur le p-nitrobenzoate d'iminium 10.**

Une solution du sel d'iminium 10 (0,2 g, 0,63 mmol) dans 10 ml de chlorure de méthylène est additionnée de 0,135 g d'acide p-nitrobenzoïque (0,63 mmol). Après 5 mn le test à l'iodure de potassium est négatif et il se forme un précipité constitué principalement d'acide p-nitrobenzoïque ayant entraîné du p-nitrobenzoate d'isoquinolinium (identifié par RMN<sup>1</sup>H dans le DMSO d<sub>6</sub>) et qui est essoré (0,145 g). Le filtrat évaporé (0,180 g) est formé très majoritairement du séco-aldéhyde 6, accompagné d'une trace de sel d'isoquinolinium (identification par RMN<sup>1</sup>H dans le DMSO d<sub>6</sub>)

**Méthanolyse du séco-aldéhyde 6.**

Une solution de 0,263 g (0,8 mmol) de séco-aldéhyde 6 dans 20 ml de méthanol est laissée à la température ambiante jusqu'à disparition du produit de départ (48 h). Le produit brut, après évaporation du méthanol, correspond à un mélange de p-nitrobenzoate de méthyle (RMN<sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz, 4,05 s, N-méthyle; 8,24 s, protons aromatiques), et de produit de méthanolyse (2,86 s large, N-méthyle; 3,3 pic large, méthylènes en 3 et 4). Le produit brut dissous dans du méthanol est additionné d'un excès d'eau, du p-nitrobenzoate de méthyle cristallise et est séparé par filtration. Le filtrat, évaporé à sec, laisse 0,16 g de résidu correspondant au produit de méthanolyse qui ne contient plus qu'une trace de p-nitrobenzoate de méthyle. Pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>, SM(ie): m/z 179 (pic moléculaire), 60 (pic de base, CH<sub>2</sub>=N<sup>+</sup>(Me)OH). IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3600 cm<sup>-1</sup>(OH), 1695 cm<sup>-1</sup>(CO). RMN<sup>1</sup>H(80 MHz) dans CDCl<sub>3</sub>: entre 2,5 et 3,5 massif avec 2 sommets à 2,87 et 3,25 (7 protons, N-méthyle et protons méthyléniques en 3 et 4); entre 7 et 7,7 massif (6 protons, proton en 1, protons aromatiques, proton mobile). Dans CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD (2/1) entre 3,35 et 3,85 massif comprenant un singulet à 3,51 (7 protons, N-méthyle et protons méthyléniques en 3 et 4); 6,33 s (1 proton, H en 6) entre 7,1 et 7,55 massif (4 protons aromatiques). Dans CDCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>COOH (1/1), à 3,35 et 3,49, 2 s (N-méthyle des deux épimères); entre 3,10 et 4,35 massif comprenant les singulets à 3,35 et 3,49 (7 protons, N-méthyle et protons en 3 et 4 des deux épimères); à 6,07 et 6,95 2s d'intensité analogue (1 proton, H en 6 des deux épimères); entre 7,10 et 7,75 massif (4 protons aromatiques). Une solution de 0,063 g du produit de méthanolyse dans 5 ml de chlorure de méthylène est additionnée de 0,5 ml de pyridine et 0,084 g (1,2 éq) de chlorure de p-nitrobenzoyle. Après une nuit à la température ambiante le milieu dilué par du chlorure de méthylène, lavé à l'eau et évaporé, laisse 0,115 g de séco-aldéhyde unitache en ccm identifié par son spectre de RMN.

**REFERENCES**

1. Ishii, H.; Ishikawa, T. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1203.
2. Wasserman, H.; Tremper, A. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1449.
3. a). Milliet, P.; Picot, A.; Lusinchi, X. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1573  
b). Picot, A.; Milliet, P.; Lusinchi, X. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1577.  
c). Milliet, P.; Picot, A.; Lusinchi, X. *Tetrahedron* **1981**, 37, 4201.
4. a). Ogata, Y.; Sawaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4682.  
b). Ogata, Y.; Sawaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4692.

5. Hanquet,G; Lusinchi,X; Milliet,P. *C. R. Acad. Sci.Paris*, **313**, série II **1991**, 625.
6. Duke,F.R.; Hass,T.W. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 305.
7. a).Roberts,J.L.; Morrison,M.M.; Sawyer,D.T. *J. Am. Chem.Soc.* **1978**, 100, 329.  
b).Wilshire,J; Sanyer,D.T. *Accounts. Chem. Res.* **1979**, 12, 105.
8. Baeyer,A; Williger,V. *Ber.* **1900**, 33, 1569.
9. Goodman,J.F.; Robson,P; Wilson,E.R. *Trans. Faraday. Soc.* **1962**, 58, 1846.
10. a).Payne,G.B.; Williams,P.H. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 651.  
b).Payne,G.B.; Deming,P.H., Williams,P.H. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 659.
11. a).Gramain,J.C.; Simonet,N; Vermeersch,G; Febvay-Garot,N; Caplain,S; Lablache-Combier,A. *Tetrahedron* **1982**, 38, 5500.  
b).Yoshifuji,Y.; Shigeyuki,A., *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, 37 3380.  
c).Ahmed-Schofield,R; Mariano,P.P. *J. Org. Chem.* **1985**,50,5667.  
d).Ruchiranat,S.; Chuankamnerdkarn.M.; Thianpatanagul.S. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3479.  
e).Bunting,J.W.; Stefanidis,S.D. *J. Org. Chem.* **1986**, 59, 2060.
- 12.Grierson,D. *The Polonovski reaction, Organic Reactions*, **1991**, 39, 86.
- 13.Torsell.Y. *Acta Chem. Scand.* **1978**, B, 32, 118.
- 14.Hootele,C. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2273.
- 15.Cannon,J.G.; Webster,G.L. *J. Amer. Pharm. Ass.* **1958**, 47, 353; *C.A.* **1958**, 52, 17273a.
- 16.Leonard,N.J.; Leubner,G. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3405.
- 17.Layer,R.W. *Chem. Rev.* **1963**, 63, 489.
- 18.Mair,R.D.; Graup,A.J. *Ang. Chem.* **1964**, 36, 194.