

ACTION DES ÉNAMINES SUR LES ÉTHOXYLIDÈNES FONCTIONNALISÉS : SYNTHÈSE DE CYCLOALCANEPYRIDINES

S. NACEUR, H. ZANTOUR

Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des sciences, Campus Universitaire 1060, Tunis, Tunisie

(Soumis en juin 1998, accepté en janvier 1999)

RESUME: La condensation des énamines **1** sur les éthoxylidènes **2a-b**, **2c-e** et **2f** conduit à la formation des diénamines **A₁**, **A₂** et **A₃** respectivement. Le traitement de ces diénamines in situ par NH₄OH permet d'isoler avec de bons rendements une variété de cycloalkanepyridines **3**, **4** et de cycloalkanepyridinones **5**. La structure des divers composés obtenus est confirmée par spectroscopie IR, de RMN du ¹H et du ¹³C.

Mots clés: énamines, éthoxylidènes, cycloalkanepyridines, cycloalkanepyridinones.

ABSTRACT: The condensation of enamines **1** with the ylidenes **2a-b**, **2c-e** and **2f** leads to the formation of dienamines **A₁**, **A₂** and **A₃** respectively. Cycloalkanepyridines **3**, **4** and cycloalkanepyridinones **5** were obtained in good yields from the reaction of the intermediates **A₁**, **A₂** and **A₃** with ammonia. Their structure is confirmed by IR and NMR spectroscopy.

Keywords: enamines, ethoxylidenes, cycloalkanepyridines, cycloalkanepyridinones.

I. INTRODUCTION:

Les voies d'accès aux 2-amino tétrahydroquinoléines substituées en particulier par un groupement fonctionnel se sont multipliées ces dernières années en raison des potentialités pharmaceutiques de ces composés et de leurs utilisations en tant qu'intermédiaires en synthèse hétérocyclique. L'examen de la littérature montre plusieurs possibilités synthétiques:

- Réaction de Friedlander qui consiste à condenser des cyclanones sur la β-aminoacroléine [**1,2**] ou bien des 1,5 dicétones sur l'acétate d'ammonium dans l'acide acétique [**3**].

- Action des énamines de cyclanones sur le méthoxyméthylène malononitrile [**4-6**] ou la s-triazine [**7**].

- Action du malononitrile sur les β-cétoesters cycliques [**8**] et les énones [**9**].

Notons que les alkylidénemalononitriles, indispensables pour la formation des systèmes pyridiniques lors de la cyclisation sont les plus utilisés comme substrats de base [**10-14**].

Dans le cadre des travaux de recherche relatifs à la synthèse de nouveaux hétérocycles polycondensés [15], nous montrons dans ce travail que la condensation des énamines de cyclanones sur les éthoxyldènes **2** suivie d'une hydrolyse en milieu ammoniacal, constitue une voie de synthèse directe (one pot synthesis) à diverses pyridines fonctionnalisées.

II. RESULTATS ET DISCUSSION:

II.1. Action des énamines sur l'éthoxyldénecyanoacétate d'éthyle:

La condensation mole à mole des énamines **1** sur l'éthoxyldénecyanoacétate d'éthyle **2a** dans le THF à une température évoluant entre 0 et 25°C conduit à un intermédiaire diénamine **A₁** isolable. Celui-ci, hydrolysé à 0°C par NH₄OH à 28%, se transforme en un second intermédiaire **A'₁** non isolable qui se cyclise en 2-amino-3-carbéthoxypyridines **3** (Schéma II.1, voie a₁); nous n'avons pas observé la formation des pyridinones **3'** pourtant théoriquement envisageable (Schéma II.1, voie a₂).

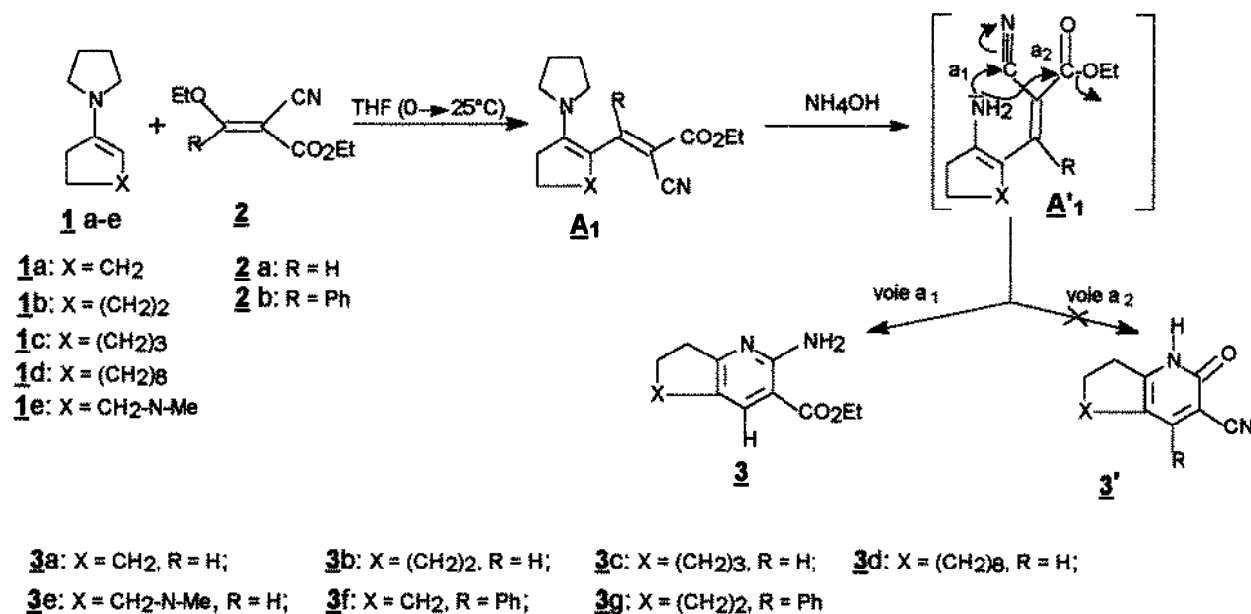


Schéma II.1

Expérimentalement l'hydrolyse de **A₁** pur ou in situ n'affecte pas le rendement de la réaction.

Les données de RMN du ¹H et du ¹³C des composés obtenus, consignés dans la partie expérimentale, sont conformes à la structure proposée.

Les spectres IR des composés **3** montrent l'existence de trois absorptions caractéristiques du motif NH₂ entre 3504 et 3380 cm⁻¹ (ν_{NH2}) et 1612-1620 cm⁻¹ (δ_{NH2}).

L'absorption correspondant au groupement ester, conjugué avec le noyau pyridinique,

apparaît entre 1683 et 1687 cm^{-1} .

II.2. Action des énamines sur les éthoxylidènes 2c, 2d et 2e:

L'action des énamines 1 sur l'éthoxylidèneacétylacétone 2c, l'éthoxylidèneacétylacétate d'éthyle 2d et l'éthoxylidèneacétylacétophénone 2e, réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (II.1), nous a permis d'isoler une nouvelle série de pyridines 4 avec de bons rendements. Dans tous les cas la réaction est régiosélective et donne un seul produit de cyclisation (Schéma II.2, voie α).

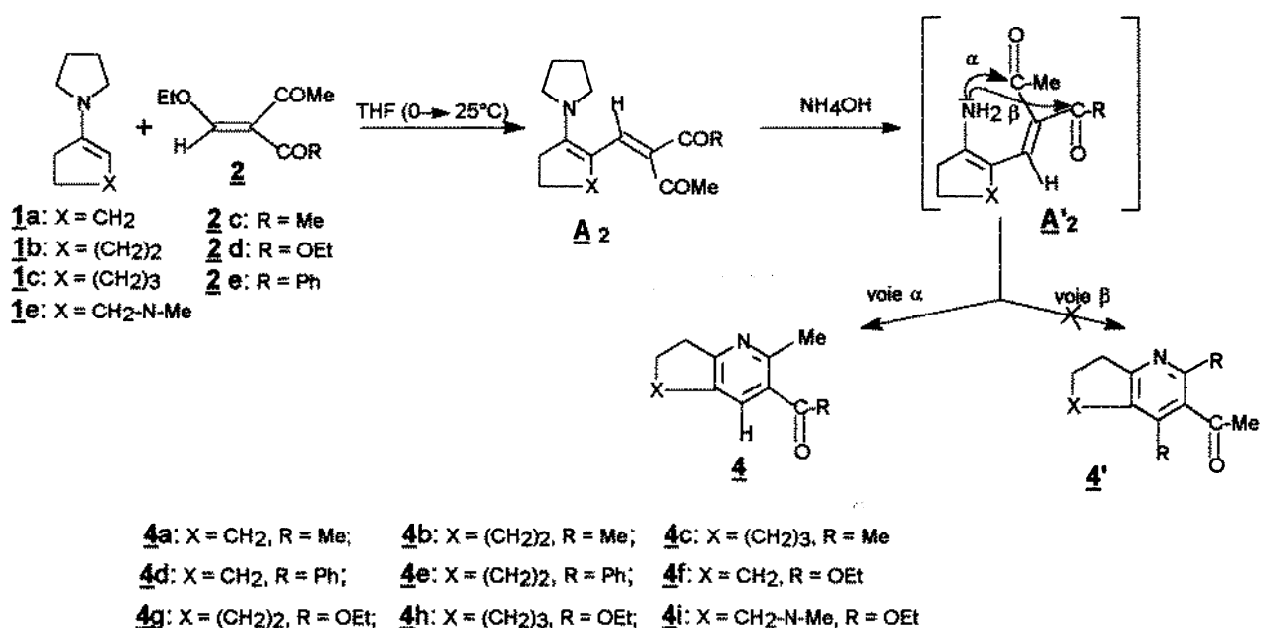


Schéma II.2

Sur les spectres IR des composés obtenus, on observe une bande intense relative au groupement C=O de la fonction carbonyle; elle se situe vers 1700 et 1690 cm^{-1} pour les composés 4a-c et 4d-e respectivement. Quand à l'absorption due à la fonction ester carboxylique pour les produits 4f-i, elle apparaît à 1715 cm^{-1} .

En RMN du ¹H, les protons du groupement méthyle fixé sur le noyau pyridinique résonnent sous forme d'un singulet vers 2,7 ppm ce qui est en faveur de la voie α conduisant aux cycloalcanepyridines 4.

II.3. Action des énamines sur l'éthoxylidènemalonate d'éthyle 2f:

Il nous a paru intéressant de poursuivre ce travail par l'étude du comportement des énamines 1a, 1b et 1e vis-à-vis de l'éthoxylidènemalonate d'éthyle 2f. Le groupement ester étant moins

attracteur que le groupement cétone ou nitrile, la réaction nécessite dans ce cas un chauffage de 2 heures à reflux de THF pour conduire aux diénamines **A₃** (Schéma II.3).

Le traitement des diénamines **A₃** par une solution aqueuse d'ammoniaque à 28% permet l'obtention des cycloalcanepyridinones **5**.

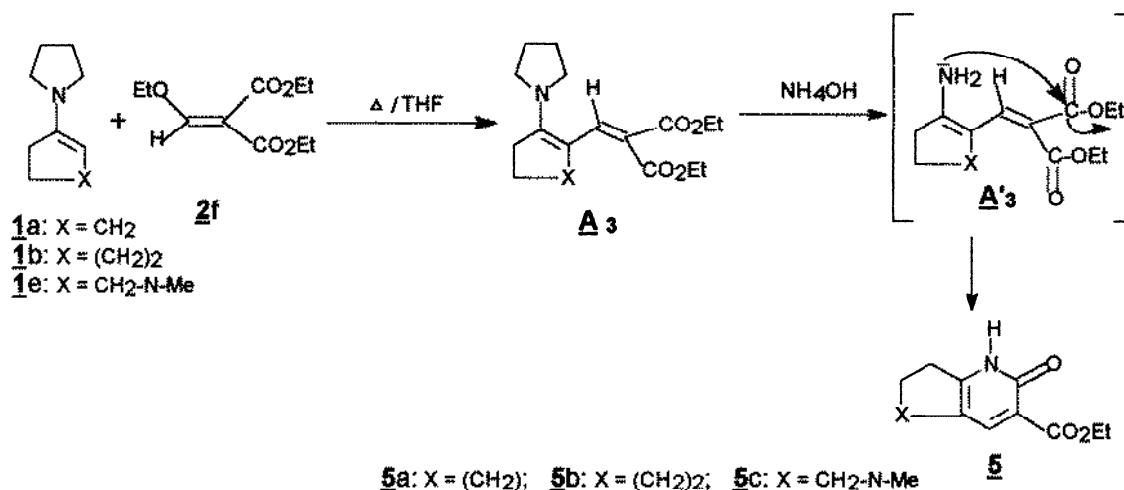


Schéma II.3

La structure des pyridinones **5** est établie à partir des caractéristiques de leurs spectres IR et de RMN du ¹H.

En spectroscopie IR, on relève deux bandes spécifiques des groupements amide et ester à 1650 et 1710 cm⁻¹ respectivement.

Sur les spectres de RMN du ¹H, on observe une raie large dans la région 8,15-8,17 ppm attribuable au proton du motif NH.

Toutes les données spectroscopiques sont consignées dans la partie expérimentale.

III. PARTIE EXPERIMENTALE:

Les spectres de RMN du ¹H et du ¹³C ont été enregistrés en solution dans CDCl₃ sur un appareil Bruker AC 300 MHz. Les constantes de couplage sont exprimées en HZ; les déplacements chimiques exprimés en ppm sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS pris comme référence interne. Pour la RMN du ¹H, la multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s: singulet; d: doublet; t: triplet; q: quadruplet; m: multiplet; rl: raie large.

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans CHCl₃ sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm⁻¹ dans le domaine 4000-400 cm⁻¹.

Les points de fusion ont été déterminés par la méthode des capillaires avec un appareil Büchi.

La pureté des produits est vérifiée par chromatographie sur couche mince de gel de silice, l'épaisseur de la couche est de 0,2 mm avec un indicateur fluorescent à 254 nm.

Les produits suivants ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature:

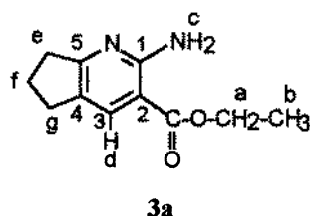
énamines **1** [16]; éthyoxyphénylidèneacyanoacétate d'éthyle **2b** [17]; éthyoxylidèneacétylacétone **2c**; éthyoxylidèneacétylacétate d'éthyle **2d**; éthyoxylidèneacétylacétophénone **2e** et éthyoxylidèneacétylacétophénone d'éthyle **2f** [18].

III.1. Synthèse des composés **3** et **4**:

A une solution de 0,01 mole de **2a** dans 30 ml de THF anhydre, on additionne sous azote à 0°C, 0,01 mole d'énamine **1a** dans 5 ml de THF anhydre. Lorsque l'addition est terminée on laisse le milieu réactionnel revenir à la température ambiante en maintenant l'agitation pendant 2 heures.

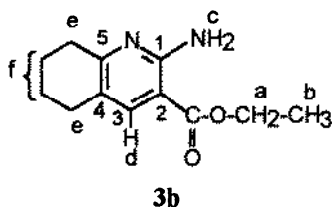
On ajoute ensuite au milieu réactionnel refroidi à 0°C, 4 ml d'une solution d'ammoniaque à 28%. L'addition terminée, on enlève le bain de glace et on laisse le mélange réactionnel sous agitation pendant 3 heures à une température comprise entre 40 et 50°C.

Après évaporation du solvant, le solide obtenu est lavé à l'éther de pétrole puis recristallisé dans le THF.



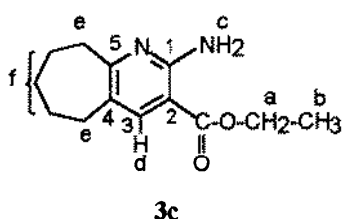
2-amino-3-carboéthoxy-5,6-triméthylène pyridine:

Rdt = 78%; Fusion: 122°C; IR (ν_{NH_2} , $\nu_{\text{C=O}}$ et δ_{NH_2} [cm⁻¹]): 3504, 3380, 1686, 1612. RMN ¹H: 1,37 (t, 3H, J = 7, Hb); 2,20 (m, 2H, Hf); 2,70 (t, 2H, J = 6,1, Hg); 2,95 (t, 2H, J = 6,1, He); 4,39 (q, 2H, J = 7, Ha); 6,38 (rl, 2H, Hc); 7,70 (s, 1H, Hd). RMN ¹³C: 14,2 (CH₃CH₂O); 25,1, 29,4, 29,6 ((CH₂)₃); 58,8 (CH₃CH₂O); 122,2 (C₂); 130,2 (C₄); 138,1 (C₃); 159,6 (C₁); 166,3 (C=O); 168,1 (C₅).



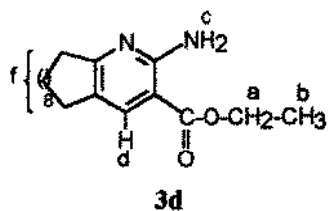
2-amino-3-carboéthoxy-5,6-tétraméthylène pyridine:

Rdt = 83%; Fusion: 126°C; IR (ν_{NH_2} , $\nu_{\text{C=O}}$ et δ_{NH_2} [cm⁻¹]): 3504, 3380, 1686, 1615. RMN ¹H: 1,37 (t, 3H, J = 7, Hb); 1,70-1,83 (m, 4H, Hf); 2,52-2,64 (m, 4H, He); 4,39 (q, 2H, J = 7, Ha); 6,40 (rl, 2H, Hc); 7,56 (s, 1H, Hd). RMN ¹³C: 13,7 (CH₃CH₂O); 20,7, 21,1, 21,5, 26,3 ((CH₂)₄); 60,6 (CH₃CH₂O); 121,4 (C₂); 129,4 (C₄); 138,1 (C₃); 159,8 (C₁); 160,1 (C₅); 166,2 (C=O).



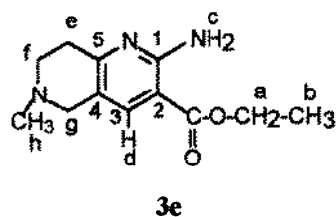
2-amino-3-carboéthoxy-5,6-pentaméthylène pyridine:

Rdt = 70%; Fusion: 116°C; IR (ν_{NH_2} , $\nu_{\text{C=O}}$ et δ_{NH_2} [cm⁻¹]): 3508, 3381, 1686, 1615. RMN ¹H: 1,38 (t, 3H, J = 7, Hb); 1,68-1,85 (m, 6H, Hf); 2,14-2,82 (m, 4H, He); 4,40 (q, 2H, J = 7, Ha); 6,40 (rl, 2H, Hc); 7,58 (s, 1H, Hd). RMN ¹³C: 13,2 (CH₃CH₂O); 20,7, 20,8, 21,1, 21,5, 26,5 ((CH₂)₅); 60,4 (CH₃CH₂O); 124,6 (C₂); 130,1 (C₄); 138,3 (C₃); 159,6 (C₁); 165,1 (C₅); 166,1 (C=O).



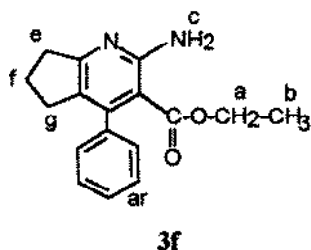
2-amino-3-carbéthoxy-5,6-décaméthylène pyridine:

Rdt = 68%; Fusion: 172°C; IR (ν_{NH_2} , $\nu_{\text{C=O}}$ et δ_{NH_2} [cm⁻¹]): 3504, 3380, 1687, 1612. RMN ¹H: 1,37 (t, 3H, J = 7, Hb); 1,11-1,58 (m, 20H, Hf); 4,39 (q, 2H, J = 7, Ha); 6,40 (rl, 2H, Hc); 7,72 (s, 1H, Hd).



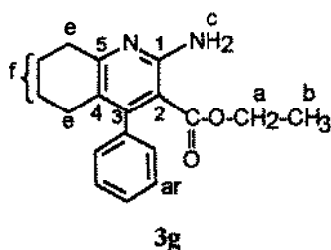
2-amino-3-carbéthoxy-6-méthyl-5,6,7,8 tétrahydropyrido [4,3-b] pyridine:

Rdt = 72%; Fusion: 168°C; IR (ν_{NH_2} , $\nu_{\text{C=O}}$ et δ_{NH_2} [cm⁻¹]): 3504, 3380, 1687, 1612. RMN ¹H: 1,41 (t, 3H, J = 7, Hb); 2,39 (s, 3H, Hh); 2,72 (t, 2H, J = 6,3, He); 3,01 (t, 2H, J = 6,3, Hf); 3,51 (s, 2H, Hg); 4,43 (q, 2H, J = 7, Ha); 6,60 (rl, 2H, Hc); 7,79 (s, 1H, Hd). RMN ¹³C: 14,3 (CH₃CH₂O); 29,8 (CH₂CH₂NCH₃); 39,8 (CH₃N); 43,7 (CH₂CH₂NCH₃); 53,3 (CH₂NCH₃); 62,8 (CH₃CH₂O); 121,9 (C₂); 129,8 (C₄); 138,9 (C₃); 159,4 (C₁); 160,5 (C₅); 166,1 (C=O).



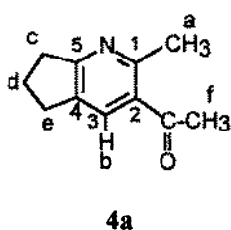
2-amino-3-carbéthoxy-4-phényl-5,6-triméthylène pyridine:

Rdt = 65%; Fusion: 151°C; IR (ν_{NH_2} , $\nu_{\text{C=O}}$ et δ_{NH_2} [cm⁻¹]): 3508, 3381, 1683, 1618. RMN ¹H: 1,39 (t, 3H, J = 7, Hb); 2,26 (m, 2H, Hf); 2,71 (t, 2H, J = 6,1, Hg); 2,89 (t, 2H, J = 6,1, He); 4,41 (q, 2H, J = 7, Ha); 6,40 (rl, 2H, Hc); 7,40-7,70 (m, 5H, Har).



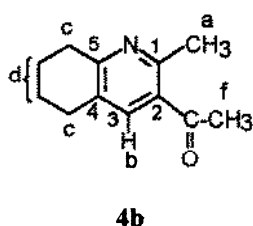
2-amino-3-carbéthoxy-4-phényl-5,6-tétraméthylène pyridine:

Rdt = 62%; Fusion: 186°C; IR (ν_{NH_2} , $\nu_{\text{C=O}}$ et δ_{NH_2} [cm⁻¹]): 3508, 3380, 1683, 1620. RMN ¹H: 1,40 (t, 3H, J = 7, Hb); 1,63-1,81 (m, 4H, Hf); 2,03-2,62 (m, 4H, He); 4,42 (q, 2H, J = 7, Ha); 6,40 (rl, 2H, Hc); 7,40-7,70 (m, 5H, Har). RMN ¹³C: 13,8 (CH₃CH₂O); 20,7, 21,1, 21,5, 26,3 ((CH₂)₄); 60,6 (CH₃CH₂O); 123,8 (C₂); 125,9, 127,5, 128,2, 128,9, 138,2 (Car et C₄); 146,1 (C₃); 159,3 (C₁); 160,6 (C₅); 166,2 (C=O).



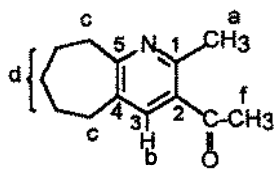
2-méthyl-3-acétyl-5,6-triméthylène pyridine:

Rdt = 67%; Fusion: 145°C; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ = 1700 cm⁻¹. RMN ¹H: 2,29 (m, 2H, Hd); 2,56 (s, 3H, Hf); 2,59 (t, 2H, J = 6,1, He); 2,72 (s, 3H, Ha); 2,91 (t, 2H, J = 6,1, Hc); 7,80 (s, 1H, Hb). RMN ¹³C: 25,1, 27,9, 29,4, 29,6 ((CH₂)₃ et CH₃-C=N); 32,8 (CH₃-C=O); 129,8 (C₂); 132,4 (C₄); 138,5 (C₃); 155,8 (C₁); 167,2 (C₅); 199,8 (C=O).



2-méthyl-3-acétyl-5,6-tétraméthylène pyridine:

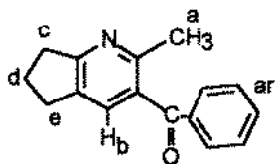
Rdt = 70%; Fusion: 141°C; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ = 1700 cm⁻¹. RMN ¹H: 1,49-1,89 (m, 4H, Hd); 2,38-2,50 (m, 4H, Hc); 2,52 (s, 3H, Hf); 2,70 (s, 3H, Ha); 7,68 (s, 1H, Hb). RMN ¹³C: 20,7, 21,1, 21,5, 26,3, 27,8 ((CH₂)₄ et CH₃-C=N); 33,1 (CH₃-C=O); 129,8 (C₂); 131,7 (C₄); 137,5 (C₃); 154,6 (C₁); 159,6 (C₅); 199,7 (C=O).



4c

2-méthyl-3-acétyl-5,6-pentaméthylène pyridine:

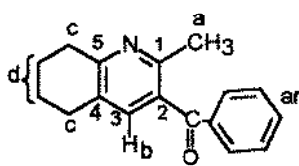
Rdt = 58%; Fusion: 138°C; IR: $\nu_{C=O}$ = 1705 cm^{-1} . RMN ^1H : 1,15-1,53 (m, 6H, Hd); 2,13-2,50 (m, 4H, Hc); 2,55 (s, 3H, Hf); 2,69(s, 3H, Ha); 7,70 (s, 1H, Hb). RMN ^{13}C : 20,1, 20,5, 21,1, 21,5, 25,9, 28,6 ((CH_2), et $\text{CH}_3\text{-C=N}$); 33,5 ($\text{CH}_3\text{-C=O}$); 129,7 (C_2); 134,6 (C_4); 137,1 (C_3); 155,2 (C_1); 165,1 (C_5); 199,7 (C=O).



4d

2-méthyl-3-benzoyl-5,6-triméthylène pyridine:

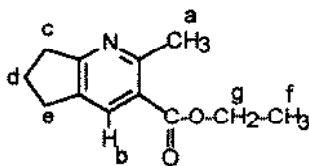
Rdt = 63%; Fusion: 156°C; IR: $\nu_{C=O}$ = 1689 cm^{-1} . RMN ^1H : 2,23 (m, 2H, Hd); 2,60 (t, 2H, J = 6,1, He); 2,67(s, 3H, Ha); 2,96 (t, 2H, J = 6,1, Hc); 7,10-7,80(m, 6H, Har et Hb).



4e

2-méthyl-3-benzoyl-5,6-tétraméthylène pyridine:

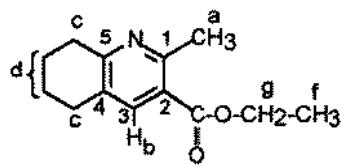
Rdt = 65%; Fusion: 160°C; IR: $\nu_{C=O}$ = 1690 cm^{-1} . RMN ^1H : 1,30-1,60 (m, 4H, Hd); 2,40-2,60 (m, 4H, Hc); 2,63(s, 3H, Ha); 7,10-7,80 (m, 6H, Har et Hb). RMN ^{13}C : 20,3, 20,7, 21,1, 21,8, 27,9 ((CH_2)₄ et $\text{CH}_3\text{-C=N}$); 124,8(C_2); 128,9, 130,1, 133,2, 136,7, 138,7 (Car, C_4 et C_3); 155,1 (C_1); 159,3 (C_5); 193,8 (C=O).



4f

2-méthyl-3-carbéthoxy-5,6-triméthylène pyridine:

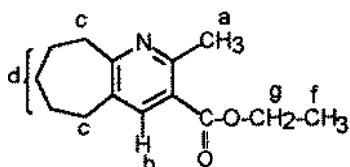
Rdt = 70%; Fusion: 123°C; IR: $\nu_{C=O}$ = 1715 cm^{-1} . RMN ^1H : 1,39 (t, 3H, J = 7, Hf); 2,25 (m, 2H, Hd); 2,61 (t, 2H, J = 6,1, He); 2,81 (s, 3H, Ha); 2,89 (t, 2H, J = 6,1, Hc); 4,38 (q, 2H, J = 7, Hg); 7,90 (s, 1H, Hb).



4g

2-méthyl-3-carbéthoxy-5,6-tétraméthylène pyridine:

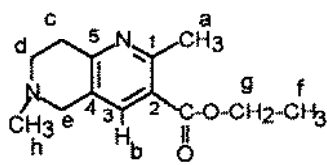
Rdt = 75%; Fusion: 142°C; IR: $\nu_{C=O}$ = 1715 cm^{-1} . RMN ^1H : 1,39 (t, 3H, J = 7, Hf); 1,33-1,60 (m, 4H, Hd); 2,44-2,72 (m, 4H, Hc); 2,76 (s, 3H, Ha); 4,38 (q, 2H, J = 7, Hg); 7,88 (s, 1H, Hb). RMN ^{13}C : 13,8($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 20,7, 20,1, 21,8, 25,6, 28,2 ((CH_2)₄ et $\text{CH}_3\text{-C=N}$); 61,8 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 122,2 (C_2); 128,9 (C_4); 138,6 (C_3); 156,0 (C_1); 159,7(C_5); 166,8(C=O).



4h

2-méthyl-3-carbéthoxy-5,6-pentaméthylène pyridine:

Rdt = 57%; Fusion: 161°C; IR: $\nu_{C=O}$ = 1716 cm^{-1} . RMN ^1H : 1,39 (t, 3H, J = 7, Hf); 1,10-1,60 (m, 6H, Hd); 2,03-2,51 (m, 4H, Hc); 2,76 (s, 3H, Ha); 4,37 (q, 2H, J = 7, Hg); 7,93 (s, 1H, Hb).



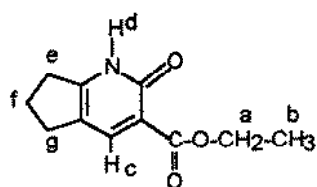
4i

2-méthyl-3-carbéthoxy-6-méthyl-5,6,7,8 tétrahydropyrido [4,3-b] pyridine:

Rdt = 62%; Fusion: 178°C; IR: $\nu_{C=O}$ = 1715. RMN ^1H : 1,40 (t, 3H, J = 7, Hf); 2,40 (s, 3H, Hh); 2,73(s, 3H, Ha); 2,80 (t, 2H, J = 6,3, Hc); 3,01 (t, 2H, J = 6,3, Hd); 3,50 (s, 2H, He); 4,43 (q, 2H, J = 7, Hg); 7,89 (s, 1H, Hb). RMN ^{13}C : 14,5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 29,2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$); 39,1(CH_3N); 41,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$); 55,6 (CH_2NCH_3); 63,1($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 122,2 (C_2); 128,9 (C_4); 138,6 (C_3); 156,0(C_1); 159,6 (C_5); 166,1 (C=O).

III.2. Synthèse des pyridinones **5**:

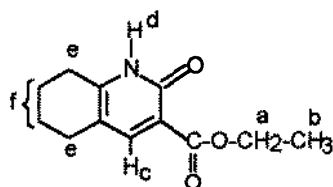
A une solution d'éthoxyldénemalonate d'éthyle **2f** dans 30 ml de THF anhydre, on ajoute sous azote et à température ambiante 0,01 mole d'énamine dans 5 ml de THF anhydre. On maintient le mélange réactionnel sous agitation pendant 2 heures à reflux de THF. La suite des opérations est la même que celle décrite précédemment (III.1). Le composé **5** qu'on récupère est lavé à l'éther et recristallisé dans le THF.



5a

3-carbéthoxy-5,6-triméthylène pyridine (1H)-2-one:

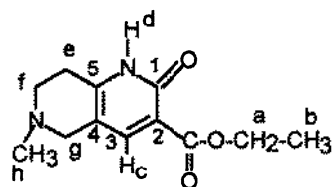
Rdt = 73%; Fusion: 190°C; IR (ν_{NH} et $\nu_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}]): 3320-3400, 1710, 1650. RMN ^1H : 1,40 (t, 3H, $J = 7,2$, Hb); 2,20 (m, 2H, Hf); 2,65 (t, 2H, $J = 6$, Hg); 2,70 (t, 2H, $J = 6$, He); 4,40 (q, 2H, $J = 7,2$, Ha); 7,82 (s, 1H, Hc); 8,15 (rl, 1H, Hd).



5b

3-carbéthoxy-5,6-tétraméthylène pyridine (1H)-2-one:

Rdt = 66%; Fusion: 183°C; IR (ν_{NH} et $\nu_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}]): 3320-3400, 1710, 1650. RMN ^1H : 1,40 (t, 3H, $J = 7,2$, Hb); 1,44-2,00 (m, 4H, Hf); 2,33-2,77 (m, 4H, He); 4,40 (q, 2H, $J = 7,2$, Ha); 7,88 (s, 1H, Hc); 8,17 (rl, 1H, Hd).



5c

3-carbéthoxy-6-méthyl-5,6,7,8 tétrahydropyrido [4,3-b] pyridine (1H)-2-one:

Rdt = 60%; Fusion: 198°C; IR (ν_{NH} et $\nu_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}]): 3320-3400, 1710, 1650. RMN ^1H : 1,40 (t, 3H, $J = 7,2$, Hb); 2,41 (s, 3H, Hh); 2,70-3,00 (m, 4H, He et Hf); 3,42 (s, 2H, Hg); 4,40 (q, 2H, $J = 7,2$, Ha); 7,90 (s, 1H, Hc); 8,15 (rl, 1H, Hd). RMN ^{13}C : 13,9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 26,9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$); 37,7 (CH_3N); 45,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$); 53,9 (CH_2NCH_3); 63,8 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 112,1 (C_2); 128,9 (C_3); 133,9 (C_4); 150,4 (C_5); 160,2 (C_1); 169,3 (COO).

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] E. BREITMAIER, S. GASSMANN et E. BAYER. *Tetrahedron*. 1970, 26, 5907.
- [2] R. P. THUMMEL et D. K. KOHLI. *J. Org. Chem.* 1977, 42, 2742.
- [3] T. W. BEL et S. D. ROTHENBERGER. *Tetrahedron Lett.* 1987, 28 (41), 4817.
- [4] H. MISHIMA et H. KURIHARA. *Japan. Kokai.* 1978, 78 (68), 788; *Chem. Abstr.* 1978, 89, 197349n.
- [5] H. MISHIMA et H. KURIHARA. *Japan. Kokai.* 1978, 78 (68), 781; *Chem. Abstr.* 1978, 89, 163424t.
- [6] H. MISHIMA et H. KURIHARA. *J. Heterocycl. Chem.* 1977, 14(6), 1077.
- [7] E. C. TAYLOR, S. R. FLETCHER et S. FITZJOHN. *J. Org. Chem.* 1985, 50(7), 1010.
- [8] J. L. VANDERBAAN et F. BICKELHAUPT. *Tetrahedron*. 1974, 30, 2447.

- [9] H. Y. MOUSTAFA, E. ABDELGHANI et M. S. AMER. *Zagazig. J. Pharm. Sci.* **1994**,3(3B), 152.
- [10] T. R. KASTURI, V. K. SHARMA et A. SRINIVASAN. *Tetrahedron.* **1973**, 29, 4103.
- [11] J. J. BALDWIN, A. W. RAAB et G. S. PONTICELLO. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2529.
- [12] M. SREENIVASUHU et G. S. KRISHNA RAO. *Indian. Journal of Chemistry .* **1989**, 28(B), 584.
- [13] M. AADIL et G. KIRCH. *Phosphorus Sulfur and Silicon.* **1993**, 82, 91.
- [14] F. FREEMAN. *Synthesis.* **1981**, 925.
- [15] A. HAFIDH, H. ZANTOUR et B. BACCAR. *J. Soc. Chim. Tunisie.* **1996**, 3(11), 771; *Chem. Abstr.* **1997**, 126, 59916 b.
- [16] G. STORK, A. BRIZZOLARA, H. LANDESMAN, J. SZMUSKOVICZ et R. TERRELL. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 207.
- [17] A. DORNOW et E. SCHLEESE. *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1830.
- [18] L. CROMBIE, D. E. GAMES et W. G. ALUN. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans I,* **1979**, 464.

