

## CYCLOADDITION DES ARYLNITRILOXYDES SUR DES DERIVES DE LA 2-BENZYLIDENEbenzo[b]TIOPHEN-3(2H)- ONE (THIOAURONES)

Adil BOUGHALEB <sup>a</sup>, Mohamed AKHAZZANE <sup>a</sup>, Ghali AL HOUARI <sup>a</sup>, Maria DAOUDI <sup>a</sup>  
Bernard GARRIGUES <sup>b</sup>, Abdelali KERBAL <sup>a</sup>, Mohamed EL YAZIDI <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des sciences Dhar Mahraz, Université  
Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, BP: 1796*

<sup>b</sup> *Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier, 118  
Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex*

(Reçu le 03 Avril 2011, accepté le 25 Mai 2011)

**RESUME :** La cycloaddition dipolaire-1,3 des arylnitriroxydes sur les (Z)-2-arylidènebenzo[b]thiophén-3-ones en milieu biphasique NaOCl<sub>aq</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit à la formation de nouvelles spiroisoxazolines. Une étude de détermination de la structure des cycloadduits par les techniques spectroscopiques RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C est réalisée.

**Mots Clés :** Cycloaddition dipolaire-1,3, (Z)-2-arylidènebenzo[b]thiophén-3-ones, arylnitriroxyde, thioaurones, spiroisoxazoline.

**ABSTRACT :** 1,3 dipolar cycloaddition of arylnitriroxydes with (Z)-2-arylidènebenzo[b]thiophen-3-ones, leads to the formation of new spiroisoxazolines. A study of structure determination to spiroisoxazolines via RMN <sup>1</sup>H and RMN <sup>13</sup>C was realized.

**Key words :** 1,3 dipolar cycloaddition, (Z)-2-arylidènebenzo[b]thiophén-3-ones, arylnitriroxyde, thioaurones, spiroisoxazoline.

### INTRODUCTION

Les spiro-isoxazolines présentent des propriétés biologiques importantes. Elles ont été utilisées comme des herbicides [1,2], des agents anti tumoral [3] et anti VIH [4-6]. Elles sont aussi des précurseurs intéressants des β-aminoalcools et des β-hydroxycétones [7-9]. L'addition des oxydes de nitrile aux doubles liaisons exocycliques est une méthode efficace permettant l'accès à ces systèmes hétérocycliques en une seule étape. La synthèse des spiro-isoxazolines continue toujours à séduire plusieurs chercheurs.

Dans le but de préparer de nouvelles spiro-isoxazolines nous nous sommes intéressés dans ce travail à la réaction de cycloaddition dipolaire-1,3, d'une série d'arylnitriroxydes avec des dérivés de la (Z)-2-benzylidènebenzo[b]thiophén-3-one [10-15]. Les arylnitriroxydes sont engendrés in situ par chloration et déshydrochloration de l'oxime correspondante en milieu biphasique NaOCl<sub>aq</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les réactions de cycloaddition sont réalisées à des températures comprises entre 0 et 5°C afin d'éviter des réactions secondaires des oxydes de nitriles [16-20].

### RESULTATS ET DISCUSSION

Le pouvoir halogénant sélectif des hypochlorites [21-24], permet de préparer à partir de l'aryldoxime **1** le chlorure d'acide hydroxamoïque **2** correspondant. Ce dernier instable en milieu

\* Correspondant, e-mail : elyazidimohamed@hotmail.com

basique se transforme en oxyde de nitrile **3** par élimination de HCl (Schéma 1). Le maintien de la température entre 0 et 5°C permet d'éviter des réarrangements thermiques [25-27] de l'oxyde de nitrile

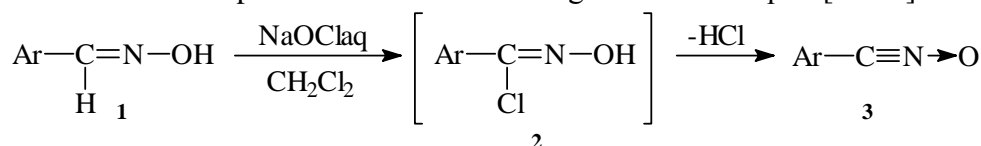
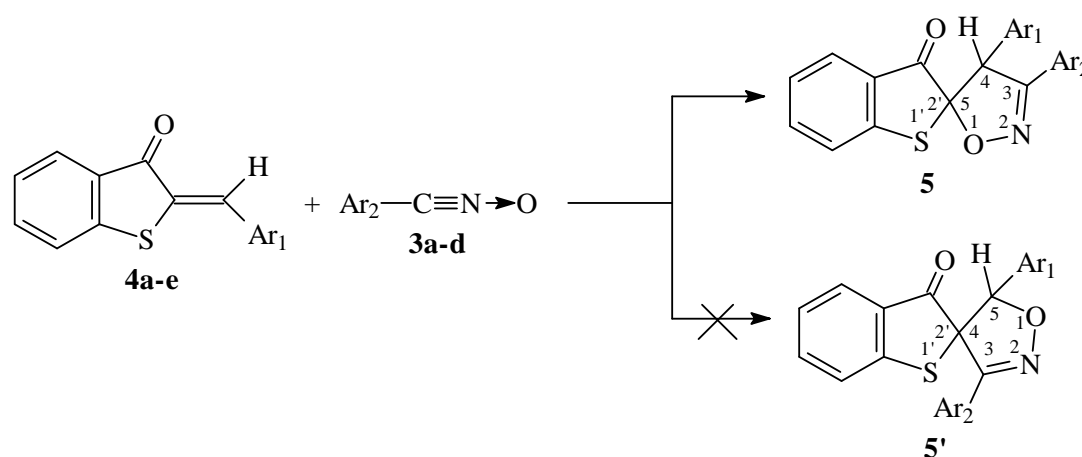


Schéma 1

L'action des oxydes de nitriles **3** sur les (Z)-2-arylidènebenzo[b]thiophèn-3-ones **4** en milieu biphasique à des températures comprises entre 0 et 5°C conduit à la formation sélective des composés spiraniques de type isoxazolinobenzothiophèn-3-one **5**. (Schéma 2).



- 4:** **a** Ar<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **b** Ar<sub>1</sub> = p(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar<sub>1</sub> = p(Cl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **d** Ar<sub>1</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, **e** Ar<sub>1</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O  
**3:** **a** Ar<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **b** Ar<sub>2</sub> = p(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar<sub>2</sub> = p(CH<sub>3</sub>O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **d** Ar<sub>2</sub> = p(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Schéma 2

L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince de silice. L'analyse spectroscopique par RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C du brut réactionnel et du produit purifié de la réaction de cycloaddition révèle la formation d'un seul régioisomère de structure **5** en l'absence de toute trace de **5'**. Cette régiosélectivité est similaire à celle observée lors de la cycloaddition dipolaire-1,3 sur une oléfine activée par des groupes électroattracteurs que l'on trouve en position 5 du spiroisoxazoline ainsi formée [28-32]. La régiochimie des différentes isoxazolinobenzothiophèn-3-ones **5** est confirmée par les résultats spectroscopiques RMN <sup>1</sup>H. Les déplacements chimiques du proton H<sub>4</sub> sont de l'ordre de 5,20 ppm alors que dans le cas de la structure **5'** on doit s'attendre à des valeurs plus élevées situées au-delà de 6 ppm pour le proton H<sub>5</sub> sous l'effet attracteur de l'oxygène [33]. Les données de la RMN <sup>13</sup>C confirment davantage la régiochimie **5**, les déplacements chimiques observés pour le carbone spiranique C<sub>5,2'</sub> qui sont de l'ordre de 100 ppm trouvent leur explication dans l'effet attracteur des deux hétéroatomes, le soufre et l'oxygène. Alors que pour la structure **5'** il faudrait s'attendre à des valeurs beaucoup plus faibles pour le carbone spiranique C<sub>4,2'</sub> de l'ordre de 60 ppm [33-35].

La cycloaddition des (Z)-2-arylidènebenzo[b]thiophèn-3-ones **4** sur les arylnitriloxydes **3** conduit à des cycloadduits énantiomères avec deux centres asymétriques, le carbone C<sub>4</sub> et le carbone spiranique C<sub>5,2'</sub> (Schéma 3). La stéréochimie relative des deux carbones est (C<sub>4</sub>(R), C<sub>5,2'</sub>(S)) et dans l'énantiomère (C<sub>4</sub>(S), C<sub>5,2'</sub>(R)). Ce résultat est dû à la stéréospécificité de la réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 dans laquelle l'approche dipôle-dipolarophile se fait dans deux plans

sensiblement parallèles avec rétention de configuration du dipolarophile. Le proton  $H_4$  se situe par conséquent du même côté que le groupe carbonyle. Cette stéréochimie est confirmée par l'effet du solvant aromatique (effet A.S.IS) sur le déplacement chimique de  $H_4$ . Ce dernier se trouve déplacé vers la zone des champs faibles dans le  $C_6D_6$ . Pour les produits **5a-d** on trouve  $\delta (H_4) / CDCl_3 = 5,20$   $\delta (H_4)/C_6D_6 = 5,24$ .

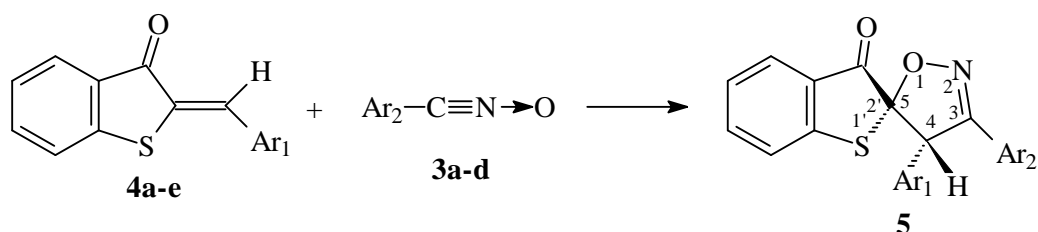


Schéma 3

Par modélisation moléculaire d'un des deux énantiomères du composé **5aa** (figure 1) on observe clairement cette stéréochimie qui met le proton et le groupe carbonyle du même côté.

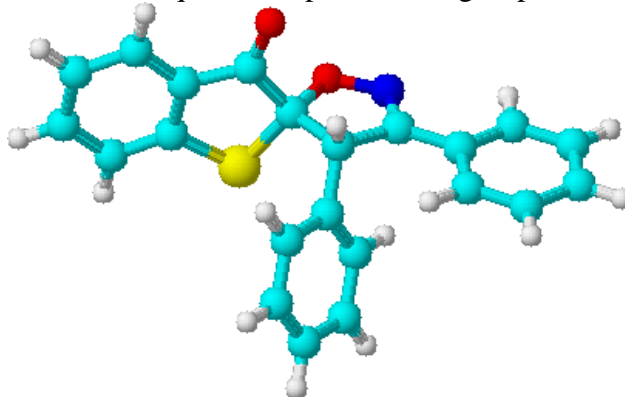


Figure 1

## CONCLUSION

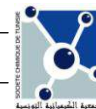
Dans ce travail nous avons synthétisé de nouvelles molécules non décrites dans la littérature, en l'occurrence des composés bicycliques spiraniques et ce via la réaction de cycloaddition dipolaire-1,3. Nous avons montré la régiochimie et la stéréochimie des cycloadduits obtenus sur la base des données spectroscopiques RMN  $^1H$  et  $^{13}C$ . La régiochimie observée est indépendante des substituants portés par le dipolarophile et le dipôle. Les différents isoxazolinobenzothiophén-3-ones peuvent être impliqués dans des synthèses d'autres composés hétérocycliques fonctionnalisés tels les aminoalcools et les hydroxycétones.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés avec incertitude de  $\pm 2^\circ C$  à l'aide d'un BANC KOFLER. Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Spectromètre IRTF vertex 70. Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil Spectromètre AVANCE 300 BRUKER, 300 MHz pour le proton et 75 MHz pour le  $^{13}C$ . La chromatographie sur couche mince a été réalisée sur des plaques prêtes à l'emploi Merck 5567-gel de silice (épaisseur 0,2 mm).

### Synthèse des arylnitriloxydes

Les arylnitriloxydes sont engendrés in situ par chloration des oximes correspondantes à l'aide d'une solution d'hypochlorite de sodium ( $NaOCl$ ). Nous avons utilisé une solution de l'eau de javel à  $24^\circ$



chlorométrique. Les chlorures d'acide hydroxamiques formés in situ se transforment par l'effet du milieu basique en oxyde de nitrile.

### Synthèse des cycloadduits

Dans un ballon de 100 ml, on dissout 2 mmoles de la 2-benzylidènebenzo[b]thiophén-3(2H)-one et 2,2 mmoles de l'oxime dans 20 ml de chloroforme. La solution est placée dans un bain de glace, sous agitation magnétique. 15 ml d'eau de javel à 24° chlorométrique sont ajoutés par petites portions et cela sans que la température dépasse 5°C. Après l'addition, le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure à la température ambiante. Après élimination de la phase aqueuse, la phase organique est lavée avec de l'eau jusqu'à pH neutre puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est chassé à l'évaporateur rotatif et le résidu huileux est repris dans l'éthanol où il cristallise. Le cycloadduit est ensuite recristallisé dans l'éthanol.

**5aa** : solide jaune, Rdt = 92 % , Pf : 240 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1584  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 5.25 (1H, s), 7.15-7.62 (13H, m), 7.77 (1H, d), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 59.0, 103.9, 124.1, 125.8, 127.0, 127.7, 128.0, 128.6, 128.7, 128.8, 129.3, 129.4, 130.4, 135.8, 137.0, 149.6, 159.9, 196.9.

**5ab** : solide jaune, Rdt = 82 % , Pf : 232 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1711  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 2.23 (3H, s), 5.25 (1H, s), 7.10-7.77 (12H, m), 7.79 (1H, d), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 21.4, 59.1, 103.8, 124.1, 125.2, 125.8, 127.1, 127.7, 128.6, 128.7, 129.3, 129.4, 134.8, 136.0, 136.9, 140.7, 149.7, 159.8, 196.9.

**5ac** : solide jaune, Rdt = 80 % , Pf : 220 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1585  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 3.79 (3H, s), 5.23 (1H, s), 6.82 (2H, dd), 7.16-7.59 (10H, m), 7.79 (1H, dd), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 55.3, 59.2, 103.8, 114.1, 120.5, 124.1, 125.7, 127.1, 127.7, 128.7, 128.9, 129.4, 130.1, 136.0, 136.9, 149.7, 159.5, 161.2, 196.9.

**5ad** : solide orange, Rdt = 70 % , Pf : 160 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1712  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 5.23 (1H, s), 7.17-8.44 (13H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 58.5, 104.5, 123.9, 124.1, 125.6, 126.0, 127.8, 128.6, 129.3, 131.0, 133.6, 134.9, 135.3, 137.2, 148.5, 149.4, 158.2, 197.5.

**5ba** : solide jaune, Rdt = 86 % , Pf : 228 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1584  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 2.22 (3H, s), 5.25 (1H, s), 7.12-7.82 (13H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 21.5, 58.9, 103.6, 123.8, 125.1, 125.7, 126.8, 127.6, 128.4, 128.9, 129.5, 129.4, 134.7, 135.8, 136.7, 140.7, 149.8, 159.9, 196.9.

**5bb** : solide jaune, Rdt = 73 % , Pf : 180 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1700  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1588  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 2.30 (3H, s), 2.32 (3H, s), 5.20 (1H, s), 7.08-7.52 (11H, m), 7.75 (1H, d), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 21.3, 21.5, 58.8, 103.9, 124.1, 125.3, 125.7, 127.1, 127.7, 128.4, 129.4, 130.0, 133.0, 134.2, 136.9, 138.6, 140.6, 149.7, 160.0, 197.0.

**5bc** : solide jaune, Rdt = 70 % , Pf : 192 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1708  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1587  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 2.30 (3H, s), 3.66 (3H, s), 5.22 (1H, s), 7.18-7.56 (11H, m), 7.80 (1H, d), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 21.5, 55.2, 59.2, 103.7, 124.3, 125.5, 125.9, 126.8, 127.9, 128.6, 129.4, 130.2, 132.8, 134.2, 137.0, 138.4, 144.5, 159.8, 160.0, 197.0.

**5bd** : solide jaune, Rdt = 68 % , Pf : 186 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1712  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1584  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 2.31 (3H, s), 5.24 (1H, s), 7.26-8.65 (12H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 21.4, 59.2, 104.2, 124.5, 124.7, 125.7, 126.3, 127.9, 128.8, 129.6, 131.2, 134.0, 135.1, 135.7, 137.3, 149.2, 149.9, 159.0, 197.7.

**5ca** : solide jaune, Rdt = 86 % , Pf : 234 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1709  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 5.26 (1H, s), 7.22-7.82 (12H, m), 7.99 (1H, d), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 58.9, 103.7, 124.4, 125.7, 127.2, 127.9, 129.1, 129.4, 129.7, 129.9, 130.3, 130.5, 131.4, 135.8, 137.2, 150.6, 160.6, 196.9.

**5cb** : solide jaune, Rdt = 78 % , Pf : 224 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1712  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1584  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 2.21 (3H, s), 5.24 (1H, s), 7.25-8.55 (12H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm)

: 21.5, 59.2, 103.9, 124.3, 125.8, 126.4, 127.2, 127.7, 128.5, 128.7, 129.3, 129.8, 134.7, 136.0, 137.5, 140.4, 149.3, 160.1, 197.0.

**5cc** : solide jaune, Rdt = 72 % , Pf : 210 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 3.80 (3H, s), 5.24 (1H, s), 6.88-8.32 (12H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 56.2, 59.3, 103.9, 114.4, 120.8, 124.4, 126.1, 127.2, 127.9, 128.6, 128.9, 129.5, 130.3, 136.2, 137.5, 150.7, 159.8, 161.4, 197.1.

**5cd** : solide orange, Rdt = 82 % , Pf : 218 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1712  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 5.25 (1H, s), 6.82-8.64 (12H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 58.9, 103.7, 124.2, 126.2, 127.1, 127.9, 128.4, 128.9, 129.2, 129.8, 130.4, 130.8, 131.6, 134.9, 138.2, 150.6, 160.5, 197.2.

**5da** : solide jaune, Rdt = 84 % , Pf : 210 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1711  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 5.52 (1H, s), 6.20-7.80 (12H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 54.2, 102.8, 110.6, 116.6, 119.5, 124.7, 125.8, 127.6, 127.9, 130.6, 137.1, 141.7, 143.9, 149.4, 150.1, 150.5, 156.8, 197.0.

**5db** : solide jaune, Rdt = 82 % , Pf : 215 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 2.35 (3H, s), 5.52 (1H, s), 6.30-7.85 (11H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 21.5, 54.2, 102.8, 110.6, 116.4, 119.2, 124.3, 125.5, 126.7, 127.9, 129.6, 136.5, 140.6, 143.3, 148.4, 149.6, 150.1, 156.8, 196.9.

**5dc** : solide jaune, Rdt = 80 % , Pf : 220 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1588  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 3.80 (3H, s), 5.52 (1H, s), 6.28-7.85 (11H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 54.2, 55.5, 102.8, 110.6, 116.8, 119.3, 124.6, 125.7, 127.3, 128.5, 130.6, 137.6, 141.8, 143.7, 149.2, 150.7, 157.7, 159.2, 197.0.

**5dd** : solide rouge, Rdt = 78 % , Pf : 212 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1711  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 5.52 (1H, s), 6.55-8.35 (11H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 54.2, 102.8, 110.8, 116.9, 120.2, 125.1, 126.1, 127.8, 128.8, 131.5, 137.7, 142.6, 144.5, 149.4, 150.2, 152.5, 156.8, 197.0.

**5ea** : solide jaune, Rdt = 80 % , Pf : 210 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1585  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 5.52 (1H, s), 6.18-7.78 (12H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 54.3, 102.8, 110.5, 116.4, 119.2, 124.5, 125.6, 127.2, 127.9, 130.4, 136.8, 141.6, 143.8, 149.2, 149.8, 150.4, 156.7, 196.8.

**5eb** : solide jaune, Rdt = 76 % , Pf : 215 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1586  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 2.36 (3H, s), 5.53 (1H, s), 6.28-7.80 (11H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 21.5, 54.2, 102.8, 110.6, 116.2, 119.0, 124.2, 125.3, 126.6, 127.7, 129.7, 136.4, 140.8, 143.2, 148.5, 149.5, 150.0, 156.7, 196.8.

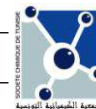
**5ec** : solide jaune, Rdt = 74 % , Pf : 220 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1588  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 3.78 (3H, s), 5.52 (1H, s), 6.30-7.82 (11H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 54.2, 55.5, 102.8, 110.4, 116.6, 119.2, 124.8, 125.5, 126.9, 128.3, 130.2, 137.4, 141.2, 143.7, 148.9, 150.3, 157.3, 159.2, 197.0.

**5ed** : solide orange, Rdt = 80 % , Pf : 200 °C; IR (KBr),  $\nu_{(C=O)}$ :1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=N)}$ :1584  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 5.52 (1H, s), 6.50-8.28 (11H, m), RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  /ppm) : 54.2, 102.7, 110.6, 116.7, 119.5, 124.8, 126.1, 127.5, 128.5, 130.6, 137.3, 142.1, 144.4, 149.2, 149.8, 152.4, 156.7, 196.8.

**Remerciements** : Nous remercions vivement le Centre Universitaire régional d'interface (C.U.R.I) de l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah pour la réalisation des analyses Spectroscopiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.K. Howe, B.R. Shelton, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4603.
- [2] M. De Amici, C. De Micheli, V. Misani, *Tetrahedron.*, **1990**, *46*, 1975.
- [3] M. Smietana, V. Gouverneur, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *40*, 1291.



- [4] T. Ichiba, P.J. Scheuer, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 4149.
- [5] S. Liu, X.Fu, F.J. Scheuer, P.J. Kelly-Borges, *J. Nat. Prod.*, **1997**, 60, 614.
- [6] C. Lacy, P.J. Scheuer, *J. Nat. Prod.*, **2000**, 63, 119.
- [7] A. P. Kozikowski, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 410.
- [8] S. Kanemasa, O. Tsuge, *Heterocycles.*, **1990**, 30, 719.
- [9] A. K.Bennani, M.Soufiaoui, A.Kerbal, S.Fkih.Tetouani, N.Bitit, *Tetrahedron.*, **1995**, 51,10923.
- [10] T. Seki, T.Tamaki, T.Yamaguchi, K.Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 657.
- [11] B. Hallgas, T. Patonay, A. Kiss-Szikszai, Zs. Dobosa, F. Hollósy, D. Ero 's, L. Ó'rfic, Gy. Kéri, M. Idei, *Journal of Chromatography B.*, **2004**, 801, 229–235
- [12] Somogyi, L. *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 1159.
- [13] M.G.Cabiddu, S.Cabiddu, E.Cadoni, S.De Montis, C.Fattuoni, S.Melis, M.Usai, *Synthesis.*, **2002**, 875.
- [14] M.T.Konieczny, W. Konieczny, S.Okabe, H. Tsujimoto, Y. Suda, K.Wierzba, *Chem. Pharm. Bul.*, **2006**, 54, 350 -353
- [15] A.Boughaleb, G.Alhouari, B.Bennani, M.Daoudi, B.Garrigues, A.Kerbal, M. El yazidi., *J. Soc. Chim. Tunisie.*, **2010**, 12, 109-115.
- [16] C.Grundman, P.Grünanger "The Nitrile Oxydes" Springer-Verlag, Berlin, **1971**.
- [17] F.De Sarlo, A. Guarna, *J.Chem.Soc.Perkin.*, **1996**, 1825 et 1827
- [18] P.Paramella, A.Corsaro, A.Compagnini, F.M.Albini, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 4377.
- [19]W.J.Middleton, *J.Org.Chem.*, **1984**, 49, 919.
- [20] W.J.Mitechell, R.M.Paton, *J.Chem.Res.(S).*, **1984**, 58.
- [21] C.Grundman, J.M.Dean, *J.Org.Chem.*, **1965**, 30, 2809.
- [22] C.Grundman, R.ichte, *J.Org.Chem.*, **1967**, 32, 2308.
- [23] C.Grundman, S.K.Datta, *J.Org.Chem.*, **1969**, 34, 2016.
- [24] G.A.Lee, *Synthesis.*, **1982**, 508.
- [25] C.Grundman, W.R.Kochs, *Angew.Chem.*, **1970**, 82, 637.
- [26] C.Grundman, W.R.Kochs, J.R.Boal, *Liebigs Ann.*, **1972**, 162.
- [27] P.Caramella, P.Grünanger, A.Padwa, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Interscience, New York., 1984, vol 1 p 291-300.
- [28] S. Boudriga, M. Askri, R. Gharbi, M. Rammah, K. Ciamala, *J. Chem. Research (S)*, **2003**, 204.
- [29] M. Askri, N. Jgham, M. Rammah, K. Ciamala, K. Monnier-Jobé, J. Vebrel, *Heterocycle.*, **2007**, 71, 289.
- [30] S. Manikandan, M. Shanmugasundaram, R. Raghunathan, J. Padma Malar, *Heterocycles*, **2000**, 53, 579.
- [31] M. Elyazidi, K. Bourgin, B. Daou, M. Soufiaoui, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2003**, 5, 25.
- [32] R. Fihi, K. Ciamala, J. Vebrel, N. Rodier, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1995**, 104, 55.
- [33] G. Lo Vecchio, G. Grassi, F. Risitano, F. Foti, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3777.
- [34] A. Kerbal, T. Ciamala, E. Cerutti, B. Laude, J. Vebrel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1990**, 127, 252.
- [35] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy, VCH, Weinheim*, **1987**, p 80, 107 et 119.