

SYNTHÈSE DE 2-AMINO-4-(PHOSPHONOMÉTHYL)CYCLOALCANETHIOPHÈNES

H. ZANTOUR *, S. TOUIL, M. BEN MESSAOUDA

*Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en mai 2001, accepté en mars 2002)

RESUME: La réaction des 2-(phosphonométhyl)cycloalcanones **1** avec les dérivés maloniques et le soufre, en milieu basique, conduit aux 2-amino-4-(phosphonométhyl)cycloalcanethiophènes **2**. Deux diastéréoisomères ont été obtenus dans certains cas.

Mots clés: 2-amino-4-(phosphonométhyl)cycloalcanethiophènes, 2-(phosphonométhyl)cycloalcanones

ABSTRACT: The reaction of 2-(phosphonométhyl)cycloalcanones **1** with malonic derivatives and sulfur in basic conditions, leads to 2-amino-4-(phosphonométhyl)cycloalcanethiophènes **2**. Two diastereomers were obtained in some cases.

Key words: 2-amino-4-(phosphonométhyl)cycloalcanethiophènes, 2-(phosphonométhyl)-cycloalcanones

1- INTRODUCTION

Les 2-aminothiophènes fonctionnalisés en position 3, sont des synthons particulièrement utiles pour la synthèse de molécules biologiquement actives [1-8]. La réaction de Gewald [2, 9-14] constitue une méthode de choix pour accéder à ce type de composés.

Dans le cadre de cette orientation, nous avons montré, récemment [15], que la cyclocondensation de type Gewald entre une cétone γ -phosphonotée aliphatique et un dérivé malonique en présence de soufre conduit sélectivement à des 2-amino-5-(phosphonométhyl)-thiophènes.

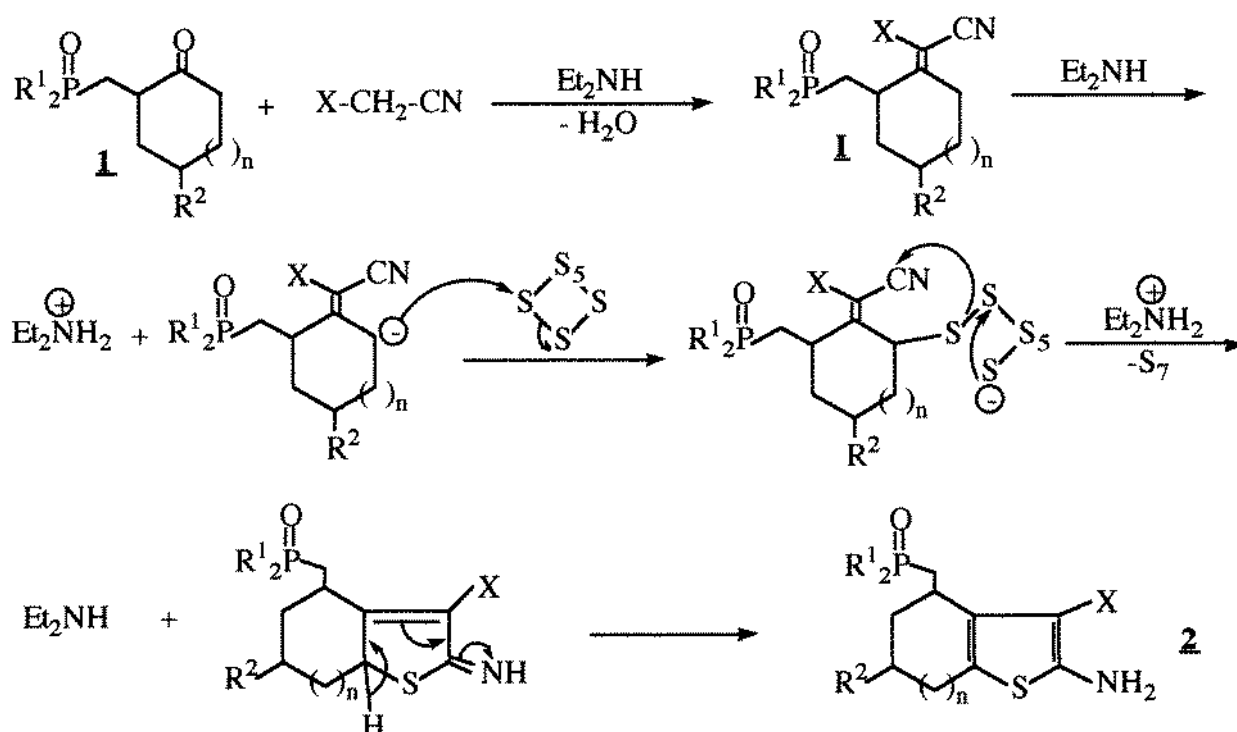
L'extention de cette réaction aux 2-(phosphonométhyl)cycloalcanones nous a permis d'accéder à des 2-amino-4-(phosphonométhyl)cycloalcanethiophènes comportant une fonction nitrile, ester ou amide en position 3 sur le cycle thiophénique.

* Correspondant.

2- RESULTATS ET DISCUSSION

La condensation mole à mole d'une 2-(phosphonométhyl)cycloalcanone **1** avec un dérivé malonique, réalisée dans l'éthanol, à 50°C, en présence d'un équivalent molaire de soufre et d'une quantité catalytique de diéthylamine, nous a permis d'accéder aux 2-amino-4-(phosphonométhyl)-cycloalcanethiophènes **2**. Le rendement de la réaction varie de 38 à 80% (Schéma 1).

En nous basant sur certaines données de la littérature [9, 16], nous pouvons proposer le mécanisme réactionnel du schéma 1, faisant intervenir en premier lieu une condensation catalysée par la diéthylamine du dérivé malonique sur la cétone **1**. L'intermédiaire **I** obtenu subit une deuxième condensation baso-catalysée avec le soufre pour conduire au phosphonoaminocycloalcanethiophène **2**.



	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	2j	2k	2l
R ¹	OEt	Ph	Ph	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt	Ph	OEt	OEt
R ²	H	H	H	H	H	H	H	Me	tBu	tBu	tBu	tBu
X	CN	CN	CO ₂ Et	CONH ₂	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CO ₂ Et	CONH ₂
n	1	1	1	1	2	3	7	1	1	1	1	1

SCHEMA 1

Nous avons constaté que les 2-amino-4-(phosphonométhyl)cycloalcanethiophènes présentant deux carbones asymétriques (**2h-l**) sont obtenus sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères, comme le montre les données de la RMN.

3-ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

3-1 Spectroscopie IR

Le passage des cétones **1** aux 2-amino-4-(phosphonométhyl)cycloalcanethiophènes **2**, est facilement détectable en IR. On observe en effet, la disparition de la bande relative au vibreur C=O et l'apparition d'une nouvelle absorption vers 3200-3490 cm^{-1} attribuable au motif NH_2 .

Nous relevons aussi d'autres bandes vers 2200, 1670 et 1640 cm^{-1} , correspondant respectivement aux groupements CN, CO_2Et et CONH_2 introduits par les dérivés maloniques.

3-2 RMN du ^{31}P

L'analyse des spectres de RMN du ^{31}P des composés **2h-1** présentant deux carbones asymétriques, montre un dédoublement de signaux. Un tel dédoublement peut être attribué à la coexistence de deux diastéréoisomères. Nous désignerons par l'indice 1 le majoritaire et par l'indice 2 le minoritaire. Les proportions relatives de ces deux diastéréoisomères déduits par intégration des signaux correspondants en RMN du ^{31}P sont consignées dans le Tableau I.

TABLEAU I: $\delta^{31}\text{P}$ en ppm et % des diastéréoisomères pour les composés **2**

Composé	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g
$\delta^{31}\text{P}$	32,7	30,3	27,9	30,4	28,0	27,9	31,6

Composé	2h₁	2h₂	2i₁	2i₂	2j₁	2j₂	2k₁	2k₂	2l₁	2l₂
$\delta^{31}\text{P}$	31,8	30,0	30,1	27,9	31,4	31,2	31,7	28,3	31,5	27,8
%	58	42	55	45	60	40	63	37	56	44

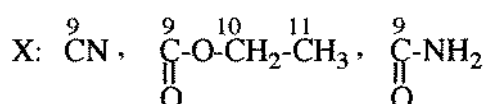
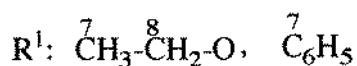
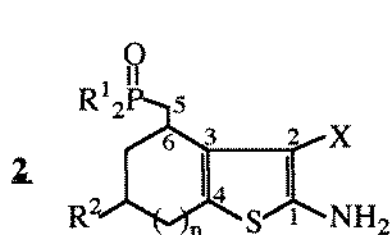
3-3 RMN du ^1H

La formation des composés **2** se traduit en RMN du ^1H par l'apparition d'un singulet large vers 5 ppm, correspondant aux protons du motif NH_2 directement lié au cycle thiophénique. On note aussi la présence de nouveaux signaux correspondants aux protons introduits par les dérivés maloniques.

D'autre part, l'analyse des spectres de RMN du ^1H des composés **2h-1** montre un dédoublement de certains signaux ce qui confirme la coexistence de deux diastéréoisomères.

3-4 RMN du ^{13}C

Les données relatives à la RMN du ^{13}C (Tableau II) sont en accord avec la structure des composés obtenus. Nous retrouvons en effet les signaux des divers types de carbones et en particulier ceux correspondant au cycle thiophénique. Nous relevons aussi les signaux relatifs aux carbones introduits par les dérivés maloniques.

TABLEAU II: RMN du ^{13}C pour les composés **2**: δ en ppm (J_{CP} en Hz)

C_{12} : carbones du cycle et du groupe R^2

	2a	2b	2c	2d	2e	2f
C ₁	166,2	162,3	162,8	161,1	166,4	165,8
C ₂	88,3	95,6	118,4	118,4	91,7	85,5
C ₃	116,4	112,8	112,8	112,6	117,5	113,1
C ₄	155,3	154,7	154,1	153,4	150,8	154,7
C ₅	33,4(145,2)	30,0(65,0)	31,5(66,6)	32,1(143,6)	32,7(142,2)	31,2(144,4)
C ₆	44,2	44,6	41,2	42,5	41,1	44,6
C ₇	15,6(6,9)	128,0-130,9	129,4-131,2	15,2(7,2)	16,0(7,2)	15,3(6,6)
C ₈	66,3(6,5)	-	-	63,2(7,0)	64,1(5,8)	62,7(6,6)
C ₉	118,9	118,4	171,2	168,7	116,7	115,5
C ₁₀	-	-	60,4	-	-	-
C ₁₁	-	-	14,0	-	-	-
C ₁₂	24,0-28,5	19,5-26,3	22,8-26,6	21,2-26,4	20,2-28,3	21,9-27,0

	2g	2h	2i	2j	2k	2l
C ₁	161,4	163,4	161,4	164,5	161,9	163,4
C ₂	89,8	88,7	90,1	88,6	118,2	118,4
C ₃	113,1	114,8	113,5	115,3	112,5	112,8
C ₄	152,4	153,3	152,8	153,9	154,2	152,4
C ₅	30,8(142,4)	31,1(143,3)	32,0(143,6)	31,0(69,4)	30,1(143,9)	31,4(144,0)
C ₆	43,5	44,5	43,9	34,7	42,4	42,5
C ₇	14,9(6,8)	15,8(8,0)	16,2(7,0)	127,9-131,1	15,3(7,2)	15,3(7,2)
C ₈	61,7(7,0)	64,1(6,6)	62,3(6,9)	-	62,4(7,0)	63,3(6,8)
C ₉	118,2	117,1	119,0	120,1	170,3	169,5
C ₁₀	-	-	-	-	64,1	-
C ₁₁	-	-	-	-	14,0	-
C ₁₂	19,8-27,9	21,3-26,1	19,5-28,1	18,8-26,9	19,2-28,1	19,3-28,4

4- PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du ^1H , ^{31}P et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un spectromètre Bruker 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% comme référence externe pour le ^{31}P . Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Pour la RMN du ^1H , les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, qp: quintuplet, m: multiplet.

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl_3 sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm^{-1} dans le domaine $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

La purification des produits a été faite par chromatographie sur colonne de gel de silice 60 (Fluka).

4-1 Synthèse des 2-(phosphonométhyl)cycloalcanones **1**

Les composés **1** ont été synthétisés par des méthodes empruntées à la littérature [17, 18].

4-2 Synthèse des 2-amino-4-(phosphonométhyl)cycloalcanethiophènes **2**

A un mélange de 0,02 mole de cétone **1**, 0,02 mole de dérivé malonique et 0,022 mole de soufre dans 40 mL d'éthanol, on ajoute goutte à goutte et sous agitation une solution de 2 mL de diéthylamine dans 5 mL d'éthanol. Une fois l'addition terminée, on laisse sous agitation tout en chauffant à 50°C pendant le temps t.r. On évapore ensuite le solvant sous pression réduite et au résidu obtenu on ajoute 150 mL de chloroforme. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5% saturée en NaCl (2x75mL), séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange éther-hexane ou bien acétate d'éthyle-hexane comme éluant.

2a: Huile; Rdt = 65%; t.r.= 4h; RMN ^1H : $\delta = 1,3(\text{t}; 6\text{H}; ^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $1,1\text{-}3,4(\text{m}; 9\text{H}; \text{H cycle à 6 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,0(\text{qp}; 4\text{H}; ^3\text{J}_{\text{HH}} = ^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $5,7(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3383\text{-}3465\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2194\text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1614\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1260\text{ cm}^{-1}$.

2b: F $^\circ\text{C} = 135$; Rdt = 49%; t.r.= 5h; RMN ^1H : $\delta = 1,4\text{-}2,7(\text{m}; 9\text{H}; \text{H cycle à 6 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,7(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; $7,2\text{-}7,8(\text{m}; 10\text{H}; \text{H arom.})$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3396\text{-}3486\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2206\text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1618\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1278\text{ cm}^{-1}$.

2c: Huile; Rdt = 43%; t.r.= 5h; RMN ^1H : $\delta = 1,3(\text{t}; 3\text{H}; ^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,1; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $1,1\text{-}3,1(\text{m}; 9\text{H}; \text{H cycle à 6 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,1(\text{q}; 2\text{H}; ^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,1; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $5,4(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; $7,2\text{-}7,8(\text{m}; 10\text{H}; \text{H arom.})$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3388\text{-}3467\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1672\text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1616\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1265\text{ cm}^{-1}$.

2d: Huile; Rdt = 39%; t.r.= 5h; RMN ^1H : $\delta = 1,3(\text{t}; 6\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,1; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $1,1\text{-}3,3(\text{m}; 9\text{H}; \text{H cycle à 6 et CH}_2\text{-P=O})$; $3,0(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2\text{-C=O})$; $4,1(\text{qp}; 4\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = {}^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,1; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $5,6(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3218\text{-}3465 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1643 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1620 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1263 \text{ cm}^{-1}$.

2e: Huile; Rdt = 38%; t.r.= 4h; RMN ^1H : $\delta = 1,3(\text{t}; 6\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $1,2\text{-}3,2(\text{m}; 11\text{H}; \text{H cycle à 7 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,0(\text{qp}; 4\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = {}^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $5,4(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3402\text{-}3469 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2220 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1619 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1277 \text{ cm}^{-1}$.

2f: Huile; Rdt = 78%; t.r.= 4h; RMN ^1H : $\delta = 1,3(\text{t}; 6\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $1,2\text{-}3,4(\text{m}; 13\text{H}; \text{H cycle à 8 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,1(\text{qp}; 4\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = {}^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $5,3(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3397\text{-}3462 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2202 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1616 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$.

2g: Huile; Rdt = 45%; t.r.= 6h; RMN ^1H : $\delta = 1,3(\text{t}; 6\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,0; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $1,1\text{-}3,3(\text{m}; 21\text{H}; \text{H cycle à 12 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,1(\text{qp}; 4\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = {}^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,0; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $5,7(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3403\text{-}3475 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2212 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1623 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1273 \text{ cm}^{-1}$.

2h: Huile; Rdt = 53%; t.r.= 4h; RMN ^1H : $\delta = 1,0(\text{d}; 3\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,3; \text{CH}_3)$; $1,3(\text{t}; 6\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $1,1\text{-}3,3(\text{m}; 8\text{H}; \text{H cycle à 6 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,0(\text{qp}; 4\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = {}^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $6,0(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3386\text{-}3452 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2207 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1616 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1265 \text{ cm}^{-1}$.

2i: Huile; Rdt = 45%; t.r.= 4h; RMN ^1H : $\delta = 0,9(\text{s}; 9\text{H}; (\text{CH}_3)_3)$; $1,3(\text{t}; 6\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $1,2\text{-}3,2(\text{m}; 8\text{H}; \text{H cycle à 6 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,1(\text{qp}; 4\text{H}; {}^3\text{J}_{\text{HH}} = {}^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,2; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$; $5,6(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2)$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3402\text{-}3488 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2205 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1613 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1264 \text{ cm}^{-1}$.

2j: F °C = 145; Rdt = 72%; t.r.= 5h; RMN ^1H : $\delta = 0,9(\text{s}; 9\text{H}; (\text{CH}_3)_3)$; $1,1\text{-}3,1(\text{m}; 8\text{H}; \text{H cycle à 6 et CH}_2\text{-P=O})$; $4,8(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2; \mathbf{2j}_1)$; $5,6(\text{s large}; 2\text{H}; \text{NH}_2; \mathbf{2j}_2)$; $7,4\text{-}7,8(\text{m}; 10\text{H}; \text{H arom.})$; IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3389\text{-}3465 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2201 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1616 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1281 \text{ cm}^{-1}$.

2k: Huile; Rdt = 70%; t.r.= 5h; RMN ^1H : $\delta = 0,9(\text{s}; 9\text{H}; (\text{CH}_3)_3)$; $1,2\text{-}1,4(\text{m}; 9\text{H}; \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})$;

1,0-3,1(m; 8H; H cycle à 6 et CH₂-P=O); 4,0-4,2(m; 6H; CH₃-CH₂-O); 4,9(s large; 2H; NH₂); IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3385\text{-}3474\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1665\text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1613\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1277\text{ cm}^{-1}$.

2l: Huile; Rdt = 38%; t.r.= 4h; RMN ¹H: $\delta = 0,9$ (s; 9H; (CH₃)₃); 1,3(t; 6H; ³J_{HH} = 7,2; CH₃-CH₂-O); 1,0-3,1(m; 8H; H cycle à 6 et CH₂-P=O); 2,9(s large; 2H; NH₂-C=O); 4,0(qp; 4H; ³J_{HH} = ³J_{PH} = 7,2; CH₃-CH₂-O); 5,7(s large; 2H; NH₂); IR: $\nu_{\text{NH}_2} = 3182\text{-}3480\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1636\text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{NH}_2} = 1616\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1260\text{ cm}^{-1}$.

REFERENCES

- [1] C. E. Stephens, T. M. Felder, J. W. Sowell, G. Andrei, J. Balzarini, R. Snoeck, E. De Clercq, *Bioorg. Med. Chem.*, **2001**, 9, 1123.
- [2] R. W. Sabnis, D. W. Rangnekar, N. D. Sonawane, *J. Heterocyclic Chem.*, **1999**, 36, 333.
- [3] M. Guetschow, U. Neumann, *J. Med. Chem.*, **1998**, 41, 1729.
- [4] P. Nussbaumer, G. Petranyi, A. Stutz, *J. Med. Chem.*, **1991**, 34, 65.
- [5] J. K. Chakrabarti, L. Horsman, J. M. Hotten, I. A. Pullar, D. E. Tupper, F. C. Wright, *J. Med. Chem.*, **1980**, 23, 878.
- [6] I. A. Kharizomenova, A. N. Grinev, N. V. Samsonova, E. K. Parrisheva, N. V. Kaplina, I. S. Nikolaeva, T. V. Pushkina, G. N. Pershin, *Khim. Farm. Zh.*, **1981**, 15, 40.
- [7] V. P. Litvinov, Y. A. Sharinin, F. S. Babichev, *Sulfur Reports*, **1986**, 6, 97.
- [8] V. J. Ram, H. K. Pandey, A. J. Vlietinck, *J. Heterocyclic Chem.*, **1981**, 18, 1277.
- [9] K. Gewald, E. Schinke, H. Bottcher, *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 94.
- [10] K. Gewald, *Sert. Heterocycl. chem.*, **1982**, 6, 121.
- [11] W. O. Foye, J. Mickles, G. M. Boyce, *J. Pharm.Sci.*, **1970**, 59, 1348.
- [12] E. F. Elslager, P. Jacob, L. M. Werbel, *J. Heterocyclic Chem.*, **1972**, 9, 775.
- [13] R. P. Kreher, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Heterene I, Teil 1, **1994**, p. 220.
- [14] G. M. Castanedo, D. P. Sutherlin, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 7181.
- [15] L. Ben Gaïed, S. Touil, H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2001** (sous presse).
- [16] N. P. Peet, S. Sunder, R. J. Barbuch, *J. Heterocyclic Chem.*, **1986**, 23, 129.
- [17] T. C. Myers, R. G. Harvey, E. V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3101.
- [18] S. Touil, E. Kremp, B. Baccar, H. Zantour, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1997**, 4, 85.

