

NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION DE COMPLEXANTS DU FER^{III} ET SYNTHÈSE AMÉLIORÉE DE L'INTERMÉDIAIRE PYROCATÉCHOL MONOBENZYLÉTHER

M. ISMAÏL *, A. ZINELABIDINE *, F. MHENNI *, R. GALLO **

* *Faculté des Sciences de Monastir, Avenue de l'environnement, 5000 Monastir, Tunisie*

** *ENSSPICAM, Faculté des Sciences St Jérôme, Avenue Normandie-Niemen, 1339 7 Marseille Cedex 20, France*

(Soumis en janvier 2002, accepté en avril 2002)

RESUME : une nouvelle voie de synthèse est décrite pour des sidérophores APn qui ont des groupements pyrocatechol placés en position α de chacune des deux fonctions acide carboxylique d'un α,ω -diacide linéaire. L'emploi d'un groupe benzyle pour la protection d'une fonction phénol permet une déprotection facile par hydrogénolyse et donne de meilleurs rendements globaux pour la synthèse multiétapes. Une méthode de préparation de l'intermédiaire 2-benzyloxyphénol (monobenzylether du pyrocatechol), par catalyse par transfert de phase solide-liquide, est proposée (K_2CO_3 , Aliquat, xylène ; rdt = 75%).

Mots clés : sidérophores, groupement protecteur, hydrogénolyse, coupure d'éther, catalyse par transfert de phase (CTP)

ABSTRACT : a new synthetic route is reported for siderophores APn having pyrocatechol groups located α to each carboxylic acid of a α,ω -linear diacid. The use of a benzyl group for protecting a phenolic hydroxide allows an easy deprotection by hydrogenolysis and gives a better yield for the multistep synthesis. An improved synthetic procedure for preparing the intermediate 2-benzyloxyphenol (pyrocatechol monobenzylether), by solid-liquid phase transfer catalysis, is reported (K_2CO_3 , Aliquat, xylene; yield = 75%).

Key-words : siderophores, protecting group, hydrogenolysis, ether cleavage, Phase Transfer Catalysis (PTC)

INTRODUCTION

Le fer est un élément essentiel pour la croissance des plantes qui dépérissent en cas de carence (la chlorose ferrique)[1], mais aussi pour les êtres humains où son défaut cause l'anémie et où son excès est toxique (thalassémie). Comme le fer existe dans la biosphère sous la forme de polymères d'hydroxyde ferrique très peu solubles, des microorganismes ont produit des chélatants spécifiques pour complexer et transporter l'ion ferrique (sidérophores) dans leur environnement[2,3].

De façon intéressante, ces sidérophores naturels et leurs nombreux équivalents synthétiques permettent aussi bien l'apport de fer aux végétaux [1] que l'élimination de la surcharge en fer chez les humains (cause de la thalassémie) [4-6] ; de plus on connaît l'emploi des sidérophores, en imagerie médicale pour complexer le gallium[7] et le gadolinium[8]. En outre des travaux récents décrivent de nouvelles molécules à double fonctionnalité (sidérophore-médicament) qui utilisent la capacité de transport de la partie sidérophore de la molécule pour apporter directement à la cellule le principe actif approprié [9-11].

Il y a donc un large potentiel à l'emploi des sidérophores et nous avons abordé ce domaine en décrivant précédemment la synthèse et la modélisation de ligands du fer [12-14] désignés APn (A= Acide ; P= Pyrocatechol ; n= nombre d'unités méthylène) qui possèdent des groupes pyrocatechol placés en position α de chacune des deux fonctions acide carboxylique d'un α,ω -diacide linéaire.

L'amélioration du rendement global de la synthèse des APn nous impose que leur préparation se fasse par une voie de synthèse optimale, impliquant une protection appropriée des fonctions concernées. Cet article décrit essentiellement l'amélioration de la voie de synthèse et plus particulièrement l'amélioration des étapes concernant la protection et la déprotection des groupements phénol.

RESULTATS ET DISCUSSION

La voie générale de synthèse des APn, que nous avons décrite [12], comporte 6 étapes ; elle est présentée dans le schéma 1.

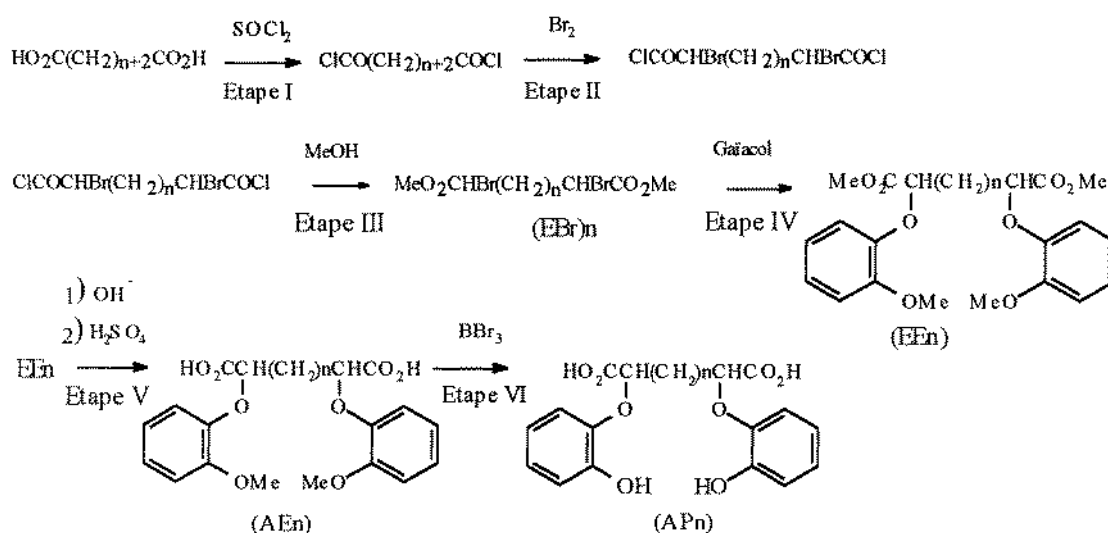


Schéma 1- Voie générale de synthèse des dérivés APn

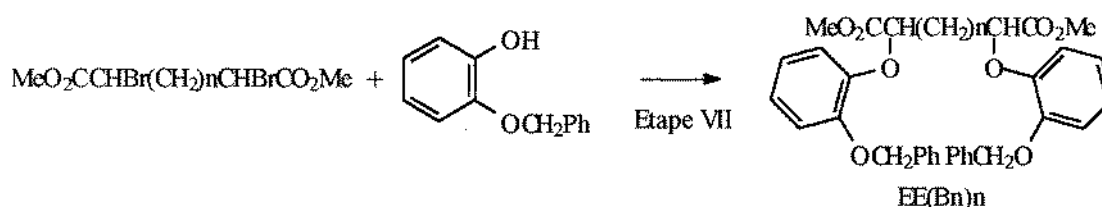
Avec : (EBR)_n = ester α bromé ; EEn = Ester-Ether ; AEn = Acide-Ether ; APn = Acide-Pyrocatechol

Dans un premier temps nous avons repris chaque étape du schéma 1 pour préparer les complexants APn pour de nouvelles études [15]. Les étapes I, II et III de la synthèse se font sans difficulté ; elles sont effectuées dans le même ballon (one pot) et c'est le rendement global qui est donné pour ces 3 étapes ; ces rendements (66-86%) sont comparables à ceux de la référence [12]. L'étape IV est effectuée dans des conditions de transfert de phase solide-liquide dans le toluène, avec du TDA₁ (tris(dioxa-3,6-heptyl)amine) comme catalyseur[16] et K₂CO₃ comme base pour éviter les réactions de saponification ; les essais que nous avons réalisés en utilisant une activation par les micro ondes n'ont pas permis d'améliorer les rendements de l'étape IV (50-82) obtenus précédemment par CTP solide-liquide [12]. L'étape V se fait simplement par saponification des EEn et ne demande pas de commentaire particulier.

Par contre la coupure de l'éther méthylique, qui correspond à l'étape VI, est une opération difficile qui donne de faibles rendements (30 à 42 % dans la référence [12]). Plusieurs dérivés du silicium ont été proposés pour cette transformation parmi lesquels Cl₃SiI, Me₃SiI ou SiCl₄/NaI [17] ; les essais effectués avec SiCl₄/NaI n'ont pas conduit au produit désiré mais à un mélange

complexe difficile à séparer. Nous avons repris BBr_3 car il a été utilisé pour couper les éthers méthyliques de phénol, y compris ceux qui conduisent à des sidérophores [18,19]. Nous avons obtenu des rendements modestes de 30 à 40%, comparables à ceux obtenus précédemment [12]. De plus cette réaction manque de reproductibilité et peut donner des rendements très faibles, sans raison apparente, suivant l'origine de BBr_3 . Ces résultats sont d'autant plus pénalisants qu'ils correspondent à la dernière étape de la synthèse qui fait intervenir un produit élaboré (AEn), plus difficile à obtenir en quantité importante que les produits de départ.

Nous avons donc décidé de modifier la voie de synthèse précédente en changeant le substituant du pyrocatechol et en remplaçant le méthyle par un benzyle. En effet le groupe benzyle est souvent utilisé pour protéger la fonction hydroxy des alcools et des phénols [20]; il a été utilisé dans la synthèse de dérivés de l'entérobactine [21] et récemment dans celle d'autres sidérophores [11]. Nous avons d'abord vérifié que l'addition de l'*ortho*-benzyloxyphénol sur l'ester dibromé (EBr_n) (étape VII), dans les conditions décrites précédemment (toluène, TDA_1 , K_2CO_3), donnait de bons rendements en $\text{EE}(\text{bn})_n$ (Ester-éther benzylé- $n\text{CH}_2$).

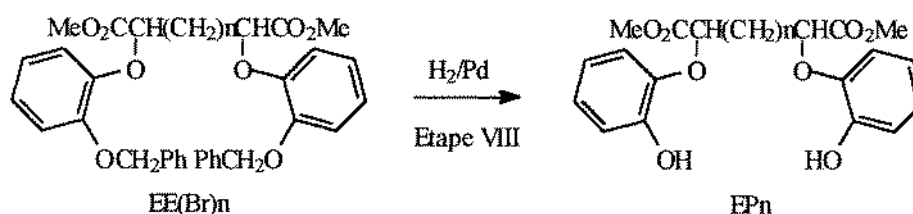


Les résultats de l'étape VII, décrits dans le tableau I, montrent des rendements légèrement supérieurs (76-86%) à ceux décrits dans la référence [12] (50-82%) pour la même réaction entre (EBr_n) et le gaiacol (étape IV).

Tableau I- Rendements en $\text{EE}(\text{bn})_n$ obtenus dans l'étape VII

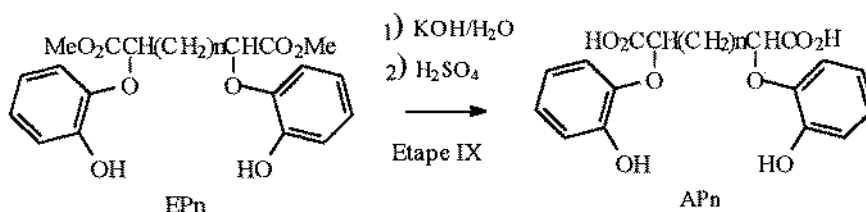
Produit obtenu	$\text{EE}(\text{bn})_2$	$\text{EE}(\text{bn})_3$	$\text{EE}(\text{bn})_4$	$\text{EE}(\text{bn})_5$	$\text{EE}(\text{bn})_6$
Rendement (%)	86	80	82	76	84

Nous avons ensuite testé l'hydrogénolyse catalytique des $\text{EE}(\text{bn})_n$ par H_2 (Etape VIII) dans l'acétate d'éthyle sur catalyseur Pd/C pour donner des EP_n (Ester-Phénol- $n\text{CH}_2$).



Les rendements obtenus en EP_2 et EP_6 sont de 80 et de 82% contre respectivement 35 et 32% qui avaient été obtenus pour la déprotection des éthers méthyliques (avec $n = 2$ et 6) dans l'étape VI du schéma 1 [12].

L'hydrolyse basique des EPn est réalisée par KOH aqueux (Etape IX) et conduit aux APn. Pour cette étape les rendements en AP2 et AP6 sont respectivement de 82 et 83%.



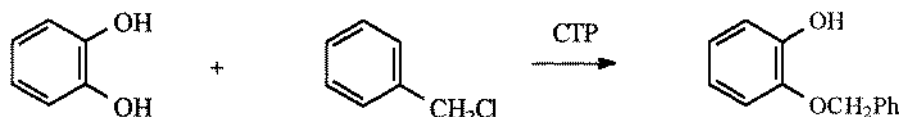
La comparaison du rendement de la voie de synthèse utilisant une protection du groupement phénol par la fonction éther méthylique [12], avec celle mettant en jeu une protection par la fonction éther benzylque, montre que la transformation de (EBr)n en APn (pour n = 2 et 6) se fait avec un rendement global nettement supérieur en passant par les étapes VII, VIII et IX, plutôt que par les étapes IV, V et VI.

Tableau II- Rendement global (en %) de transformation de (EBr)n en APn
Via la déméthylation ou la débenzylation

n	IV + V + VI (voie déméthylation) référence [12]	VII + VIII + IX (voie débenzylation) cette étude
2	50x55x35 = 9,5%	86x80x82 = 56,4%
6	82x53x32 = 14%	84x82x83 = 57,1%

Par contre la nouvelle voie de synthèse suppose l'emploi de 2-benzyloxyphénol, qui doit être préparé à partir de pyrocatechol, à la place de 2-méthoxyphénol (guaïacol) qui est un produit commercial. Les publications qui décrivent la préparation de 2-benzyloxyphénol, à partir de pyrocatechol, reprennent le plus souvent le protocole expérimental de Young (avec Na + EtOH) [22], qui donne un rendement maximum de 42%. Les synthèses effectuées par d'autres auteurs, avec KOH méthanolique [23], ou avec MeONa [24] ne donnent pas de meilleurs rendements.

Un article de Loupy [25] montre que la monométhylation (avec Me₂SO₄) du pyrocatechol, dans les conditions de catalyse par transfert de phase sans solvant (avec KHCO₃ et Aliquat 336), se fait avec un rendement de 68%. Nous avons transposé ces conditions à la benzylation du catéchol pour préparer le 2-benzyloxyphénol.



Nous n'avons obtenu dans ces conditions qu'un rendement brut de 17% (estimé par CPG). Nous avons alors essayé d'améliorer le rendement de cette synthèse en modifiant les paramètres chimiques et physiques de la réaction. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III. Les essais 1 à 3, sans solvant, donnent des rendements faibles (14-20%) qui sont peu modifiés par le changement de catalyseur ou par le rapport des réactifs. L'emploi de toluène et de xylène (essais 4 et 5), qui sont des solvant de base en CTP dans des conditions solide-liquide [26], donne des rendements un peu améliorés. Les essais 6 et 7 avec NaHCO₃, au lieu de KHCO₃, donnent d'assez

bons résultats (58 et 60% de rendement). L'essai 8 avec Na_2CO_3 n'apporte pas d'amélioration (50% de rendement). Le meilleur résultat est obtenu dans l'essai 9 avec l'emploi de K_2CO_3 (75% de rendement). K_2CO_3 qui sert à former l'ion phénate, avant son activation par CTP, est la base choisie dans certaines réactions de catalyse par transfert de phase [26] ; ce choix est confirmé par notre étude. Finalement les conditions que nous recommandons pour la préparation de 2-benzyloxyphénol sont celles de l'essai 9. Une interrogation actualisée du Beilstein (CrossFire), en janvier 2002, indique une référence très récente [27] qui décrit une monobenzoylation de pyrocatechol réalisée dans du DMF en présence de KOH. Le rendement obtenu alors est de 56% (au lieu de 75% que nous avons obtenu) ce qui confirme l'intérêt des conditions que nous avons mises au point.

Tableau III- Monobenzoylation de l'orthocatéchol par le chlorure de benzyle dans des conditions de catalyse par transfert de phase solide-liquide.

Essai	rapport $\text{PhCH}_2\text{Cl}/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	base	catalyseur ^{c,d}	solvant	T°C	t(h)	Rdt en %
1	1	KHCO_3	Aliquat	sans	100	2	17 ^a
2	1	KHCO_3	TDA1	sans	100	2	14 ^a
3	1,5	KHCO_3	Aliquat	sans	100	2	20 ^a
4	1,5	KHCO_3	Aliquat	toluène	110	16	45 ^b
5	1,5	KHCO_3	Aliquat	xylène	130	16	30 ^b
6	1,5	NaHCO_3	Aliquat	toluène	110	16	58 ^b
7	1,5	NaHCO_3	Aliquat	xylène	130	16	60 ^b
8	1,5	Na_2CO_3	Aliquat	xylène	130	16	50 ^b
9	1,5	K_2CO_3	Aliquat	xylène	130	16	75 ^b

a- rendement déterminé par CPG

b- rendement en produit distillé

c- Aliquat 336 = chlorure de tricaprylméthylammonium

d- TDA1 = tris(dioxa-3,6-heptyl)amine

En conclusion nous avons décrit une nouvelle voie de synthèse des sidérophores APn en utilisant un groupement protecteur benzyle à la place d'un groupement méthyle ; l'éther benzyloxy est facilement coupé par hydrogénolyse ce qui simplifie notablement l'étape de déprotection de la nouvelle synthèse et qui donne un rendement nettement amélioré pour la synthèse multiétapes. Cette stratégie de synthèse est généralisable à la préparation de sidérophores contenant des groupements pyrocatechol. Nous avons également proposé une méthode améliorée de synthèse de 2-benzyloxyphénol, dans des conditions de catalyse par transfert de phase solide-liquide, que nous recommandons pour la préparation de ce produit.

Ces résultats vont nous permettre un accès plus direct aux sidérophores APn, entre autres pour leur utilisation comme monomères pour la préparation de polymères fonctionnels dont les études sont en cours [15].

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

Les points de fusion ont été mesurés sur un banc de Kofler Heinzbank type WME ; les températures sont données en °C.

Les spectres RMN ont été réalisés sur un BRUKER AM-200. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de l'université d'Aix-Marseille 3 à St Jérôme sur un appareil Tecnicon.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil SHIMADZU GC-14A muni d'un détecteur à ionisation de flamme et équipé d'un intégrateur-calculateur SHIMADZU C-R6A.

Préparation des esters α bromés

La procédure de préparation et les caractéristiques de esters α bromés (EBr) $_n$ sont données dans la référence 12.

Préparation du benzyloxyphénol

Dans un réacteur de 500mL muni d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et d'une ampoule à brome, on place 33 g de catéchol (0,3 mol), 41,1 g de K_2CO_3 finement broyé, 200 mL de xylène et 8 g de catalyseur (Aliquat 336). Le mélange réactionnel est vigoureusement agité à température ambiante pendant 5 mn puis chauffé à 60-70°C pendant 10 mn. 57,5 mL de chlorure de benzyle (0,45 mol) sont ensuite ajoutés goutte à goutte et la solution est portée à reflux pendant 16 h. Ensuite le mélange réactionnel est refroidi, filtré puis distillé dans un premier temps à température ambiante pour éliminer le xylène et l'excès de chlorure de benzyle, puis sous vide (0,1 mbar) pour éliminer le catéchol. On obtient ainsi le benzyloxyphénol, avec un rendement de 75%, sous la forme d'un liquide incolore visqueux Eb (0,1 mbar)= 130°C, RMN 1H ($CDCl_3$) δ 4,8 (s, 2H, CH_2), 5,9 (s, H, PhOH), 7,2 (s, 4H, C_6H_4) ; analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{12}O_2$: %C = 77,98 %H = 6,04 ; trouvé %C = 77,89 %H = 6,16.

Préparation des esters-ethers benzylés EE(Bn) $_n$

Dans un tricol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant muni d'un tube desséchant de $CaCl_2$, équipé d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome contenant 0,04 mol d'ester dibromé solide((EBr) $_n$) dissous dans 50 mL de toluène, on introduit 200 mL de toluène, 20 g de benzyloxyphénol (0,1 mol), 13,7 g de K_2CO_3 (0,1 mol) et 2 g de TDA1. Le mélange réactionnel est agité pendant 5 min à température ambiante puis 10 min à 60°C. L'ester dibromé est alors ajouté goutte à goutte et le mélange est porté à reflux pendant 16 h. A la fin de la réaction le mélange est refroidi puis filtré sous vide. Le filtrat est évaporé puis distillé sous vide pour éliminer l'excès de benzyloxyphénol. On récupère le dérivé EE(Bn) $_n$ avec le rendement et les caractéristiques suivantes :

EE(Bn)2 : solide blanc, F = 156°C, rdt = 86% , RMN 1H ($CDCl_3$) δ 1-2 (m, 4H, $(CH_2)_2$), 3,4 (s, 6H, OCH_3), 4,6 (t, 2H, CH), 5 (s, 4H, CH_2Ph), 6,8 (m, 10H, C_6H_5), 7,4 (m, 8H, C_6H_4) ; analyse élémentaire calculée pour $C_{34}H_{34}O_8$: C = 71,56% H = 6,01% ; trouvée C = 71,50% H = 5,59%.

EE(Bn)3 : solide blanc, rdt = 80%, RMN 1H ($CDCl_3$) δ 1-2 (m, 6H, $(CH_2)_3$), 3,4 (s, 6H, OCH_3), 4,6 (t, 2H, CH), 5 (s, 4H, CH_2Ph), 6,8 (m, 10H, C_6H_5), 7,4 (m, 8H, C_6H_4) ; analyse élémentaire calculée pour $C_{35}H_{36}O_8$: C = 71,90 % H = 6,21% ; trouvée C = 71,85% H = 5,95%.

EE(Bn)4 : solide blanc, rdt = 82%, RMN 1H ($CDCl_3$) δ 1,2-2,1 (m, 8H, $(CH_2)_4$), 3,4 (s, 6H, OCH_3), 4,6 (t, 2H, CH), 5 (s, 4H, CH_2Ph), 6,8 (m, 10H, C_6H_5), 7,4 (m, 8H, C_6H_4) ; analyse élémentaire calculée pour $C_{36}H_{38}O_8$: C = 72,22% H = 6,40% ; trouvée C = 71,20% H = 6,37%.

EE(Bn)5 : solide blanc, rdt = 76%, RMN 1H ($CDCl_3$) δ 1,3-2,4 (m, 10H, $(CH_2)_5$), 3,4 (s, 6H, OCH_3), 4,6 (t, 2H, CH), 5 (s, 4H, CH_2Ph), 6,8 (m, 10H, C_6H_5), 7,4 (m, 8H, C_6H_4) ; analyse élémentaire calculée pour $C_{37}H_{40}O_8$: C = 72,53% H = 6,58% ; trouvée C = 72,49% H = 6,54%.

EE(Bn)₆ : solide marron, F = 88°C, rdt = 84%, RMN ¹H (CDCl₃) δ 1,2-2,1 (m, 12H, (CH₂)₆), 3,4 (s, 6H, OCH₃), 4,6 (t, 2H, CH), 5 (s, 4H, CH₂Ph), 6,8 (s, 10H, C₆H₅), 7,4 (s, 8H, C₆H₄) ; analyse élémentaire calculée pour C₃₈H₄₂O₈ : C = 72,82% H = 6,75% ; trouvée C = 72,70 H = 6,69%.

Préparation des EPn par hydrogénolyse

Dans un réacteur de 100 mL on introduit 0,50 mmol de EE(Bn)_n, 0,04 g de catalyseur (10% Pd/C) et 20mL d'acétate d'éthyle. La pression d'hydrogène est fixée en début de réaction à 3 bars et la température à 29°C. Après consommation totale de l'hydrogène la réaction est stoppée et le mélange réactionnel est filtré. L'évaporation du solvant donne l'ester-phénol EPn.

EP₂ : solide blanc, F = 128°C, rdt = 80%, RMN ¹H (CDCl₃) δ 1-2 (m, 4H, (CH₂)₂), 3,4 (s, 6H, OCH₃), 4,4 (t, 2H, CH), 7 (m, 8H, C₆H₄).

EP₆ : solide marron, F = 140°C, rdt = 82%, RMN ¹H (CDCl₃) δ 1,2-2,1 (m, 12H, (CH₂)₆), 3,4 (s, 6H, OCH₃), 4,4 (t, 2H, CH), 7 (m, 8H, C₆H₄).

Préparation des APn par hydrolyse des EPn

Dans un ballon monocol de 100mL muni d'un réfrigérant on introduit 1 mmol de EPn et une solution de 0,14 g de KOH (2,5 mmol) dans 25ml d'eau distillée. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 36 h, refroidi puis lavé avec de l'éther. La phase aqueuse est acidifiée avec une solution de H₂SO₄. Après plusieurs extractions à l'éther les phases étherées sont réunies puis séchées sur Na₂SO₄. L'évaporation de l'éther laisse précipiter le dérivé APn.

AP₂ : solide blanc, F = 87°C, rdt = 82%, RMN ¹H (CDCl₃) δ 1,7 (m, 4H, (CH₂)₂), 4,6 (m, 2H, CH), 6,9 (m, 8H, C₆H₄) ; analyse élémentaire calculée pour C₁₈H₁₈O₈ : C = 60,02% H = 5,01% ; trouvée C = 60,01% H = 4,99%.

AP₆ : solide blanc, F = 132°C, rdt = 80%, RMN ¹H (CDCl₃) δ 1,5-2,1 (2m, 12H, (CH₂)₆), 4,7 (m, 2H, CH), 6,8 (m, 8H, C₆H₄) ; analyse élémentaire calculée pour C₂₂H₂₆O₈ : C = 63,15% H = 6,26% ; trouvée C = 63,14% H = 6,35%.

REFERENCES

- [1] J-L Pierre et M. Fontcave, *L'actualité Chimique*, **1992** juil-août, 297.
- [2] R. C. Hider, *Struct. Bonding*, **1984**, 58, 25.
- [3] J-B. Neilands, *J. Biol. Chem.*, **1995**, 270, 26723.
- [4] R. J. Bergeron et J. S. Mc Manis, dans « The development of iron chelators for chemical use », R. J. Bergeron et G. M. Brittenham Eds, CRC Press, Boca Raton, FL, **1994**.
- [5] P. S. Dobbin et R. C. Hider, *Chem. Br.*, **1990**, 565.
- [6] K. N. Raymond, G. Muller et B. F. Matzanke, *Topics in Current Chem.*, **1984**, 123, 49.
- [7] F. L. Otsuka et M. J. Welch, *J. Nucl. Med. Biol.*, **1987**, 14, 243.
- [8] R. B. Lauffer, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 901.
- [9] M. J. Miller et F. Malouin, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 241.
- [10] M. G. Stocksdale, S. Ramurthy et M. J. Miller, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1221.
- [11] J. M. Rosenberg et M. J. Miller, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 4833.
- [12] F. Mhenni, A. Bouraoui, Z. Mighri et R. Gallo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, 824.
- [13] A. Bouraoui, M. Fathallah, B. Blaive, R. Gallo et F. Mhenni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1990**, 1211.

- [14] A. Zinelabidine, A. Bouraoui, F. Mhenni, B. Blaive et R. Gallo, *J. Mol. Struct (Theochem)*, **1993**, 286, 267.
- [15] M. Ismaïl, F. Mhenni, R. Gallo et A. Périchaud, *Polymer International*, **2001**, 50, 1294.
- [16] G. Soula, *J. Org. Chem*, **1985**, 50, 3717.
- [17] M. V. Bhatt et S. U. Kulkarni, *Synthesis*, **1983**, 249.
- [18] V. L. Pecoraro, F. L. Weitl, et K. N. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc*, **1981**, 103, 5133.
- [19] B. Kersting, J-R. Telford, M. Meyer et K. N. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc*, **1996**, 118, 5712.
- [20] P. J. Kocienski, « Protecting Groups », Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [21] Y. Tor, J. Libman, A. Shanzer, C. E. Felder et S. Lifson, *J. Amer. Chem. Soc*, **1992**, 114, 6661.
- [22] J. H. Jones et G. T. Young, *J. Chem. Soc*, **1968**, 436.
- [23] G. Berti, *Gazz. Chim. Ital*, **1957**, 87, 659.
- [24] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme et D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1985**, 607.
- [25] A. Loupy, J. Sansoulet et F. Vaziri-Zand, *Bull. Soc. Chim. Fr*, **1987**, 1028.
- [26] C. M. Starks, C. L. Liotta et M. Halpern, *Phase-Transfer Catalysis*, Chapman, New York, **1994**.
- [27] T. Maekelae, J. Matikainen, K. Waehaelae et T. Hase, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 1873.