

Synthèse de nouvelles spiro-rhodanine-pyrazolines par addition dipolaire-1,3 de la diphénylnitrilimine sur quelques 5-arylidènerhodanines en ‘milieu sec’ et sous irradiation micro-onde



Abdelkrim Ben-Alloum,^a Salem Bakkas,^a Khalid Bougrin^b et Mohamed Soufiaoui*,^b

^a Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique, Université Chouaïb Doukkali, Faculté des Sciences, B.P. 20, El Jadida, Maroc

^b Laboratoire de Chimie des Plantes et de Synthèse Organique et Bioorganique, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, B.P. 1014, R.P. Rabat, Maroc

Nous décrivons la synthèse de nouvelles spiro-rhodanine-pyrazolines par addition dipolaire-1,3 de la diphénylnitrilimine sur alumine en milieu sec sous irradiation micro-onde avec les 5-arylidènerhodanines. Ces dernières sont également préparées via une méthode plus générale par condensation des dérivés de la rhodanine avec les aldéhydes sur alumine ou montmorillonite KSF sans solvant sous champ micro-onde. Les réactions sont largement favorisées sur support inorganiques et les effets thermiques des micro-ondes sont mis en évidence par comparaison avec le chauffage conventionnel.

Synthesis of new spiro-rhodanine-pyrazolines from the 1,3-dipolar addition of diphenylnitrilimine to some 5-arylidenerhodanines on solid inorganic supports in ‘dry media’ and under microwave irradiation. We describe the synthesis of new spiro-rhodanine-pyrazolines from the 1,3-dipolar addition of diphenylnitrilimine to some 5-arylidenerhodanines on solid inorganic supports in ‘dry media’ and under microwave irradiation. The 5-arylidenerhodanines are prepared by the condensation of derivatised rhodanines with aldehydes on alumina or montmorillonite KSF support without solvent under microwave irradiation. Thermal effects of microwaves are displayed by comparison with classical heating.

La cycloaddition dipolaire-1,3 est une réaction conduisant à une grande variété d'hétérocycles à cinq chaînons.¹ Récemment, notre équipe a mis au point une nouvelle méthode de synthèse des pyrazolines par addition de la diphénylnitrilimine (DPNI)² avec quelques dipolarophiles sur KF-Al₂O₃^{3a,4} ou dans les conditions de catalyse par transfert de phase (CTP)^{3a} sous irradiation micro-onde et en l'absence de solvant.

Les pyrazolines présentent d'intéressantes propriétés fongicides, herbicides et insecticides.⁵⁻⁷ Des activités anti-inflammatoires, antivirales et antibactériennes ont été également évaluées.⁸⁻¹¹ Les spiropyrazolines ont fait l'objet de peu de travaux.¹² Dans le but de préparer de nouveaux produits spiro-rhodanine-pyrazolines, nous avons examiné la synthèse des 5-arylidènerhodanines et leur réactivité avec la diphénylnitrilimine sur supports en ‘milieu sec’ et sous champ micro-onde.

Nous examinerons l'intervention des effets thermiques inhérents aux micro-ondes sur la réactivité des réactants dans les deux modes de chauffage classique et sous irradiation micro-onde. Rappelons que les températures mesurées dans les deux types de chauffage sont des données macroscopiques purement indicatives. On peut toujours (faute de pouvoir mesurer un jour des températures microscopiques) se demander ce qu'il peut être réellement au niveau moléculaire.^{3b}

Résultats et Discussion

Préparation des 5-arylidènerhodanines en milieu sec et sous champ micro-onde

La méthode la plus utilisée pour l'obtention des composés **3** et **4** avec des rendements modestes consiste à chauffer la rhodanine **1a** ou **1b** avec l'aldéhyde **2** en milieu tamponné.¹³ Ré-

cemment, la condensation de la N-méthylrhodanine avec une variété d'aldéhydes a été réalisée sur KF-Al₂O₃¹⁴ comme support basique. Ce dernier s'est avéré inefficace dans le cas de la rhodanine.

Nous avons repris cette condensation sur d'autres supports moins basiques que KF-Al₂O₃ dans le but de dégager une méthode générale de synthèse des 5-arylidènerhodanines et dérivés. Nous rapportons les résultats obtenus avec l'alumine et la montmorillonite KSF (Schéma 1).

Méthode A: Condensation sur alumine. Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser les conditions de la condensation de la rhodanine **1a** ou **1b** avec l'aldéhyde **2** en imprégnant ces derniers sur alumine neutre et en soumettant le tout au champ micro-onde¹⁵ (Schéma 1). Nous avons obtenu les produits **3** et **4** avec des rendements meilleurs (78 à 98%). Ce protocole expérimental s'avère plus efficace dans la mesure où les temps de réaction sont très courts (5 ou 10 min) pour une puissance de 625 W (Tableau 1). La température en fin de réaction est comprise entre 105 et 120 °C.

Méthode B: Condensation sur KSF. En irradiant par micro-ondes la montmorillonite KSF imprégnée de rhodanine **1a** ou **1b** et d'aldéhyde **2**, la réaction de condensation a lieu dans des temps réduits de 2 ou 5 min avec une puissance de 625 W (Schéma 1). Les rendements en produits **3** et **4** (56-84%) sont corrects mais relativement inférieurs comparés à ceux obtenus en utilisant comme support l'alumine.

Etant donnée la faible quantité de support (3 g) utilisée, à 2,45 GHz l'alumine ou KSF n'absorbe que faiblement l'énergie micro-onde.^{16,17} Les températures macroscopiques finales observées sont du même ordre de grandeur dans les deux méthodes (A et B); elles sont dues à l'échauffement sous champ micro-onde¹⁸ des réactifs imprégnés sur alumine ou montmorillonite KSF. Cette constatation peut résulter des

* E-mail: soufiaou@frs.ac.ma et bougrin@frs.ac.ma

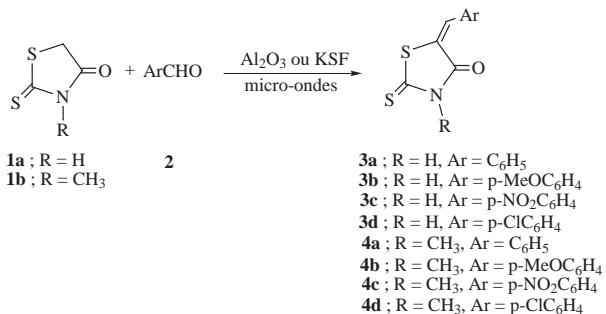
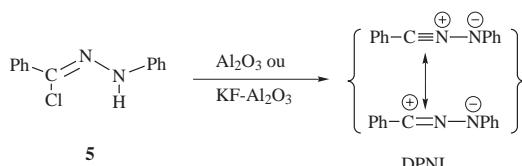


Schéma 1

interactions spécifiques accrues entre les réactifs et la surface du support. Il est bien possible que ce phénomène affecte le niveau d'absorption diélectrique (dipolaire ou de conduction) des réactifs, ce qui signifie une exaltation de leur polarité et réactivités observées suite à une absorption importante de l'énergie micro-onde. Les effets thermiques des micro-ondes sur la réactivité sont mis en évidence dans les méthodes A et B. Par chauffage conventionnel à la température finale macroscopique et pendant la même durée d'irradiation sous micro-ondes, on a relevé des traces d'adduits. Les rendements, par contre, sous irradiation micro-onde sont quasi-quantitatifs dans l'ensemble. Ces résultats expérimentaux corroborent l'importance des effets thermiques en synthèse organique.^{19–30} Ces effets se traduisent par une vitesse accrue de montée en température,²⁸ une meilleure homogénéité^{15–17} de celle-ci sous réserve d'une dimension adéquate pour le récipient, et des modifications des grandeurs d'activation,^{25,29} notamment les enthalpies et entropies d'activation.³⁰

Cycloaddition dipolaire-1,3 sans solvant et sous irradiation micro-onde

La diphenylnitrilimine (DPNI) est engendrée *in situ* par déshydrohalogénéation du chlorure d'hydrazoneyle **5** au moyen de KF-Al₂O₃ ou Al₂O₃.



La cycloaddition dipolaire-1,3 de **4a** avec **5** est effectuée d'abord sur KF-alumine, ensuite sur alumine seule. Le chlorure d'hydrazoneyle **5** et le dipolarophile **4a** sont imprégnés simultanément sur KF-alumine ou sur alumine seule. Le

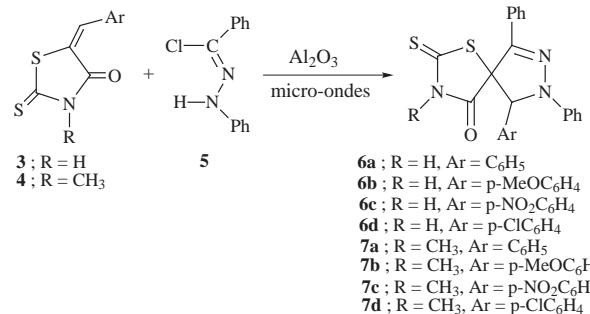


Schéma 2

solide résultant est irradié sous micro-ondes (325 W, 10 min). Les rendements en cycloadduit **7a** sont respectivement de 96% et 87%. On observe peu de différences au niveau du rendement selon le support utilisé. Le résultat obtenu sous irradiation micro-onde avec l'alumine semble être dû d'une part à l'activation du dipôle et du dipolarophile dans le champ électromagnétique et d'autre part aux interactions spécifiques entre les réactifs et la surface de l'alumine.³¹ Cette dernière est connue pour être un complexant de la fonction carbonyle du dipolarophile provoquant ainsi une assistance électrophile.³² Nous avons étendu cette réaction sur alumine aux autres dipolarophiles **3** et **4** (Schéma 2) en adoptant les mêmes conditions expérimentales (325 W, 10 min).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. Les cycloadduits sont obtenus avec des rendements variant entre 75 et 94%. Par chauffage classique à la température finale et pendant le même temps d'exposition que sous champ micro-onde, la réaction est remarquablement plus lente. En effet, des traces de **6** ou **7** sont obtenues, alors que les rendements sont quasiment quantitatifs sous irradiation micro-onde.

Les adduits ont été identifiés par leurs données spectroscopiques RMN ¹H, ¹³C, UV, IR et de masse.

Les spectres UV (dans l'éthanol) présentent les deux bandes d'absorption caractéristiques du cycle rhodaninique vers 240 et 290 nm,³³ plus une troisième bande d'absorption située vers 340 nm caractéristique des pyrazolines. On note la disparition de la bande d'absorption > 370 nm due à la double liaison exocyclique des composés **3** et **4**. La DPNI a réagi avec la double liaison C=C exocyclique pour conduire à un seul régioisomère spiro-rhodaninopyrazoline **6** ou **7** détecté par CPV. En spectrométrie de masse, on observe la fragmentation principale des cycloadduits correspondant à la réaction de rétrocycloaddition³⁴ qui régénère le dipôle (pic à *m/z* = 194) et le dipolarophile (pic à *m/z* = M⁺ – 194). Les spectres RMN ¹³C dans le DMSO-d₆ présentent un signal (de faible intensité) correspondant au carbone de jonction spiranique

Tableau 1 Réactions de condensation de **1a** et **1b** avec les aldéhydes sous irradiation micro-onde (four multimode)

| Produits | <i>T_f</i> /°C ^a | Durée/min ^b | | Rendement/% ^c | | Rendements/% ^b (<i>t</i>) _{μ0} = (<i>t</i>) _{T_f} |
|-----------|---------------------------------------|------------------------|-----|--------------------------|-----|---|
| | | Alumine | KSF | Alumine | KSF | |
| 3a | 105 | 10 | 2 | 82 | 70 | Traces |
| 3b | 115 | 10 | 2 | 78 | 84 | Traces |
| 3c | 118 | 10 | 2 | 90 | 56 | Traces |
| 3d | 110 | 10 | 2 | 86 | 79 | Traces |
| 4a | 114 | 5 | 5 | 90 | 65 | Traces |
| 4b | 112 | 5 | 5 | 94 | 71 | Traces |
| 4c | 120 | 5 | — | 98 | — | Traces |
| 4d | 113 | 5 | — | 96 | — | Traces |

^a Température finale évaluée à l'aide d'une sonde thermométrique. ^b Temps d'irradiation de la réaction à 625 W. ^c En produits isolés. ^d Rendements obtenus à la température *T_f* par chauffage classique pendant le même temps t.

Tableau 2 Réactions de cycloaddition de **3** et **4** avec **5** sur alumine sous irradiation micro-onde (four multimode, puissance = 325 W, durée 10 min)

| Adduits | <i>T_f</i> /°C ^a | Rendement/% ^b | Rendements/% ^c (<i>t</i>) _{μ0} = (<i>t</i>) _{T_f} |
|-----------|---------------------------------------|--------------------------|---|
| 6a | 117 | 80 | Traces |
| 6b | 125 | 75 | Traces |
| 6c | 130 | 86 | Traces |
| 6d | 126 | 84 | Traces |
| 7a | 120 | 87 | Traces |
| 7b | 126 | 82 | Traces |
| 7c | 128 | 94 | Traces |
| 7d | 125 | 90 | Traces |

^a Température finale évaluée à l'aide d'une sonde thermométrique.

^b En produits isolés. ^c Rendements obtenus à la température *T_f* par chauffage classique pendant le même temps (10 min).

sp^3 entre 97 et 105 ppm. Le pic entre 57 et 63 ppm est caractéristique du carbone secondaire dans l'arrangement Ar—CH—N.^{3a} L'atome d'hydrogène dans ce même motif apparaît en RMN ^1H sous forme d'un singulett vers 5,20 ppm.⁴

En conclusion, nous avons décrit dans cet article la synthèse de nouvelles structures spiro-rhodanine-pyrazolines selon un protocole opératoire simple, efficace, propre et rentable. Les réactions sous irradiation micro-onde conduisent à des résultats meilleurs en 5-arylidènerhodanines et en adduits avec une pureté nettement accrue par comparaison avec les méthodes synthétiques classiques. La comparaison des résultats dans les deux modes d'énergie met en exergue les effets thermiques plausibles des micro-ondes accompagnés vraisemblablement 'd'effets autre que thermiques' dont l'inexistence n'a pas été, à ce jour, établie.

Partie expérimentale

Réaction de condensation de **1a** et **1b** avec les aldéhydes sur alumine ou KSF sous irradiation micro-onde

Mode opératoire général. A une solution de la rhodanine (5 mmoles) ou le dérivé *N*-méthylé et l'aldéhyde (5 mmoles) dans le chlorure de méthylène, on ajoute l'alumine ou la montmorillonite KSF (3 g). Le solvant est évaporé et le solide obtenu est irradié par micro-ondes pendant le temps indiqué dans le Tableau 1 à 625 W. Les produits sont extraits avec du chlorure de méthylène (100 ml). Le support est ensuite éliminé par filtration et lavé deux fois avec le même solvant (20 ml). Les produits sont purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

Notons que dans le four domestique multimode (Samsung Classic Collection RE-720 D; puissance incidente maximale $P_{\text{i max}} = 625 \text{ W}$), la réaction se fait dans des tubes de verre en Pyrex de 2 cm de diamètre qui sont placés dans les zones chaudes. Ces dernières ont été déterminées à l'aide d'une cartographie.³⁵

La chromatographie en phase gazeuse a été réalisée sur colonne capillaire OV-1 12 m, gaz vecteur hélium, sur un appareil EL 980 de Fisons Instruments, GC 9000 séries. Les composés **3a** à **3d** et **4a** à **4d** sont identifiés par comparaison avec les données de la littérature.^{13b,14,36}

Réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 de **3** ou **4** avec DPNI sur Al_2O_3 et sous irradiation micro-onde

Mode opératoire général. Le chlorure d'hydrazoneyle **5** (2,5 mmoles) est ajouté à un mélange de **3** ou **4** (2,5 mmoles) et d'alumine (3 g) dans le chlorure de méthylène (25 ml). Après évaporation du solvant, le solide résultant est exposé à l'irradiation micro-onde (325 W, 10 min). Le produit est extrait avec du chlorure de méthylène (60 ml). Le support est ensuite éliminé par filtration et lavé trois fois avec du chlorure de méthylène (10 ml). Le solvant est évaporé et le solide obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

1',3',5'-Triphénylrhodanine-5-spiro-4'- Δ^2 'pyrazoline, **6a.** $F = 198^\circ\text{C}$ (éthanol); $C_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}_2$; MM = 415. RMN ^{13}C (DMSO-d₆) δ: 57,15 (C_{5'}); 97,11 (C_{spir}); 145,20 (C₂); 164,85 (C₄). UV (éthanol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ε): 246 (4,12); 294 (4,22); 338 (4,34). IR (KBr) v/cm⁻¹: 1710 (v_{C=O}); 1610 (v_{C=N}); 1450 et 1080 (v_{C=S}). SM (IP) m/z: 417 ([M + 2]⁺, 2,02); 416 ([M + 1]⁺, 2,92); 415 ([M]⁺, 4,76); 221 (5,44); 194 (30,61); 134 (10,20); 103 (6,12); 91 (100).

5'-p-Méthoxyphényle-1',3'-diphénylrhodanine-5-spiro-4'- Δ^2 'pyrazoline, **6b.** $F = 194^\circ\text{C}$ (éthanol); $C_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$; MM = 445. RMN ^{13}C (DMSO-d₆) δ: 59,30 (C_{5'}); 61,91 (CH₃O); 101,25 (C_{spir}); 144,28 (C₂); 165,05 (C₄). UV (éthanol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ε): 242 (3,95); 292 (4,04); 346 (4,11). IR (KBr)

v/cm⁻¹: 1700 (v_{C=O}); 1600 (v_{C=N}); 1470 et 1060 (v_{C=S}). SM (IP) m/z: 447 ([M + 2]⁺, 4,48); 446 ([M + 1]⁺, 6,06); 445 ([M]⁺, 10,13); 251 (11,39); 194 (30,38); 164 (15,19); 121 (25,32); 103 (5,64); 91 (100).

5'-p-Nitrophényle-1',3'-diphénylrhodanine-5-spiro-4'- Δ^2 'pyrazoline, **6c.** $F = 236^\circ\text{C}$ (éthanol); $C_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$; MM = 460. RMN ^{13}C (DMSO-d₆) δ: 55,13 (C_{5'}); 101,25 (C_{spir}); 144,75 (C₂); 162,23 (C₄). UV (éthanol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ε): 248 (4,16); 290 (4,26); 342 (4,38). IR (KBr) v/cm⁻¹: 1715 (v_{C=O}); 1615 (v_{C=N}); 1485 et 1070 (v_{C=S}). SM (IP) m/z: 462 ([M + 2]⁺, 1,73); 461 ([M + 1]⁺, 2,30); 460 ([M]⁺, 4,16); 266 (5,02); 194 (37,85); 179 (8,43); 135 (4,25); 103 (7,15); 91 (100).

5'-p-Chlorophényle-1',3'-diphénylrhodanine-5-spiro-4'- Δ^2 'pyrazoline, **6d.** $F = 200^\circ\text{C}$ (éthanol); $C_{23}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{OS}_2$; MM = 449. RMN ^{13}C (DMSO-d₆) δ: 61,91 (C_{5'}); 104,73 (C_{spir}); 143,37 (C₂); 164,65 (C₄). UV (éthanol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ε): 248 (4,03); 299 (4,14); 344 (4,29). IR (KBr) v/cm⁻¹: 1710 (v_{C=O}); 1615 (v_{C=N}); 1480 et 1070 (v_{C=S}). SM (IP) m/z: 451 ([M + 2]⁺, 5,61); 450 ([M + 1]⁺, 4,59); 449 ([M]⁺, 7,14); 255 (8,75); 194 (48,47); 168 (6,63); 124 (12,76); 103 (9,18); 91 (100).

3-Méthyl-1',3',5'-triphenyle-5-spiro-4'- Δ^2 'pyrazoline, **7a.** $F = 138^\circ\text{C}$ (éthanol); $C_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}_2$; MM = 429. RMN ^{13}C (DMSO-d₆) δ: 27,78 (CH₃N); 61,71 (C_{5'}); 105,43 (C_{spir}); 142,65 (C₂); 162,77 (C₄). UV (éthanol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ε): 244 (3,85); 290 (4,08); 340 (4,21). IR (KBr) v/cm⁻¹: 1725 (v_{C=O}); 1620 (v_{C=N}); 1480 et 1070 (v_{C=S}). SM (IP) m/z: 431 ([M + 2]⁺, 1,28); 430 ([M + 1]⁺, 1,83); 429 ([M]⁺, 3,03); 235 (5,44); 194 (50,64); 134 (9,87); 103 (9,09); 91 (100).

5'-p-Méthoxyphényle-3-méthyl-1',3'-diphénylrhodanine-5-spiro-4'- Δ^2 'pyrazoline, **7b.** $F = 126^\circ\text{C}$ (éthanol); $C_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$; MM = 459. RMN ^{13}C (DMSO-d₆) δ: 27,68 (CH₃N); 55,33 (CH₃O); 55,57 (C_{5'}); 105,55 (C_{spir}); 142,14 (C₂); 163,10 (C₄). UV (éthanol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ε): 246 (3,82); 296 (4,02); 338 (4,15). IR (KBr) v/cm⁻¹: 1715 (v_{C=O}); 1625 (v_{C=N}); 1485 et 1100 (v_{C=S}). SM (IP) m/z: 461 ([M + 2]⁺, 3,68); 460 ([M + 1]⁺, 4,91); 459 ([M]⁺, 8,41); 265 (12,44); 194 (43,93); 164 (4,74); 121 (6,54); 103 (8,74); 91 (100).

3-Méthyl-5'-p-nitrophényle-1',3'-diphénylrhodanine-5-spiro-4'- Δ^2 'pyrazoline, **7c.** $F = 196^\circ\text{C}$ (éthanol); $C_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$; MM = 474. RMN ^{13}C (DMSO-d₆) δ: 28,15 (CH₃N); 61,87 (C_{5'}); 103,14 (C_{spir}); 142,83 (C₂); 164,14 (C₄). UV (éthanol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ε): 248 (3,98); 293 (4,04); 342 (4,18). IR (KBr) v/cm⁻¹: 1720 (v_{C=O}); 1625 (v_{C=N}); 1490 et 1075 (v_{C=S}). SM (IP) m/z: 476 ([M + 2]⁺, 1,32); 475 ([M + 1]⁺, 1,69); 474 ([M]⁺, 2,82); 280 (2,94); 194 (38,61); 179 (6,12); 135 (2,07); 103 (5,84); 91 (100).

5'-p-Chlorophényle-3-méthyl-1',3'-diphénylrhodanine-5-spiro-4'- Δ^2 'pyrazoline, **7d.** $F = 156^\circ\text{C}$ (éthanol); $C_{24}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}_2$; MM = 463. RMN ^{13}C (DMSO-d₆) δ: 27,94 (CH₃N); 62,15 (C_{5'}); 105,18 (C_{spir}); 143,28 (C₂); 163,12 (C₄). UV (éthanol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ε): 250 (3,87); 294 (4,08); 341 (4,18). IR (KBr) v/cm⁻¹: 1720 (v_{C=O}); 1615 (v_{C=N}); 1495 et 1100 (v_{C=S}). SM (IP) m/z: 465 ([M + 2]⁺, 1,56); 464 ([M + 1]⁺, 1,25); 463 ([M]⁺, 3,11); 269 (6,26); 194 (50,64); 168 (13,23); 121 (18,06); 103 (8,43); 91 (100).

Remerciements

Nous tenons à remercier le Dr. André Loupy, Directeur de Recherche au Laboratoire des Réactions Sélectives sur Supports de l'Université Paris-Sud d'Orsay, pour l'enregistrement des spectres RMN ^1H , ^{13}C et SM.

Références

- 1 R. Huisgen, *Angew. Chem., Ind. Ed. Engl.*, 1963, **2**, 633; R. Huisgen, *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 2192; B. Laude, M. Soufiaoui and J. Arriaud, *J. Heterocycl. Chem.*, 1977, **14**, 1183; M. Jazouli, S. Baba, B. Carboni, R. Carrié and M. Soufiaoui, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **498**, 229; A. Loupy, A. Petit and D. Bonnet-Delpon, *J. Fluorine Chem.*, 1995, **75**, 215.
- 2 R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich and H. Knupfer, *Tetrahedron*, 1962, **17**, 3.
- 3 (a) K. Bougrin, M. Soufiaoui, A. Loupy and P. Jacquault, *New J. Chem.*, 1995, **19**, 213 et références citées. (b) S. C. Jullien, M. Delmotte, A. Loupy and H. Jullien, *International Conference Microwave and High Frequency*, 1991, vol. II, pp. 654–746.
- 4 K. Bougrin, M. El Yazidi, B. Daou and M. Soufiaoui, *J. Soc. Marocaine Chim.*, 1994, **3**, 31.
- 5 A. Chene, R. Peignier, J. P. Vors, J. Mortier, R. Cantegril and D. Croisat, *Eur. Pat. Appl.* 538, 156 (CI. C07D231/16), 1993 et *Fr. Pat. Appl.* 91/12, 647, 1991.
- 6 U. Dave, K. Ladva and H. Parekh, *J. Inst. Chem.*, 1992, **64**, 107.
- 7 Y. Parekh, T. Mabuchi, M. Kajioka and I. Yanai, *Eur. Pat. Appl.* 361, 11, (CI. C07D231/18), 1990 et *Jap. Pat. Appl.* 88/217, 164, 1988.
- 8 K. Hashimoto, T. Tomoyasu, M. Inoe and M. Inai, Jpn. Kokai Tokkyo Koho *Jap. Pat.* 05 17,470 [93 17 470] (CI. 07 D401/04), 1993, *Jap. Pat. Appl.* 90/233,622, 1990.
- 9 B. K. Bhattacharya, R. K. Robin and G. R. Revankar, *J. Heterocycl. Chem.*, 1990, **27**, 795.
- 10 L. V. G. Nargund, V. Hariprasad and G. R. Reddy, *Indian J. Pharm. Sci.*, 1993, **55**, 1.
- 11 F. Wilkinson, G. Kelly, C. Michael and D. Oelkrug, *J. Photochem. Photobiol.*, 1990, **52**, 309.
- 12 D. N. Dhar and R. Ragunathan, *Tetrahedron*, 1984, **40**, 1585; S. Papadopoulos and J. Stephanidou-Stephanatou, *J. Heterocyc. Chem.*, 1987, **24**, 309; N. Baba and M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 1709.
- 13 (a) C. Granacher and A. Mahal, *Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 467. (b) M. L. Girard and C. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 3461.
- 14 D. Villemain and A. Ben Alloum, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 1993, **79**, 33 et références citées.
- 15 A. Ben Alloum, B. Labiad and D. Villemain, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 386.
- 16 G. Bram, A. Loupy, M. Majdoub, E. Gutierrez and E. Ruitz-Hitzky, *Tetrahedron*, 1990, **46**, 5167.
- 17 E. Gutierrez, A. Loupy, G. Bram and E. Ruitz-Hitzky, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 945.
- 18 K. Bougrin and M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 3683.
- 19 R. N. Gedye, F. E. Smith and K. C. Westaway, *Can. J. Chem.*, 1988, **66**, 17.
- 20 E. G. E. Jahngen, R. R. Lentz, P. S. Pescheck and P. H. Sackett, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 3406.
- 21 S. D. Pollington, G. Bond, R. B. Moyes, D. A. Whan, J. P. Candlin and J. R. Jennings, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 1313.
- 22 R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac, J. Berlan, S. Lefevre and M. Audhuy, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 7099.
- 23 F. Texier-Boullet, R. Latouche and J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 2123.
- 24 D. Stuerga and P. Gaillard, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 5505.
- 25 B. Garrigues, R. Laurent, C. Laporte, A. Laporterie and J. Dubac, *Liebigs Ann. Chem.*, 1996, 743.
- 26 S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, 1997, **26**, 233.
- 27 B. Garrigues and F. Gonzaga, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 4880.
- 28 D. Stuerga, K. Gonon and M. Lallement, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 6229.
- 29 S. C. Jullien, M. Delmotte, A. Loupy and H. Jullien, *International Conference Microwave and High Frequency*, 1991, vol. II, p. 397.
- 30 D. A. Lewis, J. D. Jummers, T. C. Ward and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., A*, 1992, **30**, 1647.
- 31 H. Ogawa, T. Chihara and K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 1365; M. Kodomari, T. Sakamoto and S. Yoshitomi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 701.
- 32 R. M. Pagni, G. W. Kalabka, G. Hondrogiannis, S. Bains, P. Anosike and R. Kurt, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 6743.
- 33 M. L. Girard and C. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 3477.
- 34 J. Daunnis, M. Soufiaoui and B. Laude, *Org. Mass Spectrom.*, 1979, **14**, 121.
- 35 D. Villemain and F. Thibault-Starzyk, *J. Chem. Educ.*, 1991, 346.
- 36 H. Behring, E. Dillinger, H. Suter and K. Kohl, *Chem. Ber.*, 1958, **91**, 2773.

*Received in Montpellier, France, 10th February 1998;
Paper 8/03447H*