

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DU THIOPHENE

Boualem Oussaid^a; Leila Najem^a; Bernard Garrigues^a

^a Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées, U.R.A. au C.N.R.S. n° 454, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Oussaid, Boualem , Najem, Leila and Garrigues, Bernard(1992) 'SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DU THIOPHENE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 66: 1, 13 – 20

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208038326

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038326>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DU THIOPHENE

BOUALEM OUSSAID, LEÏLA NAJEM et BERNARD GARRIGUES*

U.R.A. au C.N.R.S. n° 454, Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

(Received October 15, 1991; in final form October 28, 1991)

New potentially active drugs derivatives of 2,5-disubstituted thiophene are synthesized by a multistep procedure. An alcohol solution of ammonia reacts with 2-formyl thiophene to form the gem-diimine **8**. The oxide of benzonitrile reacts with 2-[(methylimino)methyl] or 3-[(methylimino)methyl] thiophene to form the corresponding 1,2,4-oxadiazolines (**9** and **10**).

Key words: Functionalized thiophenes; potentially active drugs.

INTRODUCTION

Les dérivés thiophéniques présentent un certain nombre de propriétés pharmacologiques et phytosanitaires importantes. A titre d'exemple, on soulignera l'activité anti-agrégante plaquettaire¹ des arylcétones thiophéniques et les propriétés herbicides² d'isoxazoles thiophéniques.

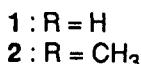
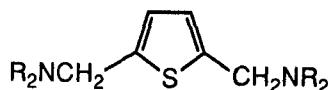
Il a fallu attendre 1975 pour trouver dans la littérature le premier exemple d'une réaction de Mannich avec des dérivés thiophéniques.³ Au préalable, l'action du thiophène, du formaldéhyde et du chlorure d'ammonium avait été décrite, mais la réaction échoua avec les amines.⁴⁻⁷

Les dérivés disubstitués par une fonction amine en position **2** et **5** présentent un grand intérêt.

Il n'existe pour cette famille de composés que deux exemples connus: le 2,5-bis(aminométhyl)thiophène **1** a été signalé par Ivanova⁸ et le 2,5-bis[(diméthylamino)méthyl] thiophène **2**, signalé par Hartough⁶ en 1948 et Zamina⁹ en 1972, fut isolé par Dowle¹⁰ en 1983, comme intermédiaire dans la synthèse d'antagonistes de l'histamine H-2.¹¹

Bien que des réactions de cycloadditions dipolaires 1,3 effectuées à partir d'oxyde de benzonitrile et de fonctions imines aient été déjà étudiées,¹² aucun exemple n'a été décrit avec les dérivés du thiophène.

Nous nous proposons dans ce travail, de réaliser la synthèse de nouveaux dérivés thiophéniques dans le but, d'en évaluer les propriétés pharmacologiques et phy-



tosanitaires, et de disposer de ligands pouvant être utilisés, soit en chimie de coordination,^{13,14} soit pour la synthèse de macrocycles.¹⁵

RESULTATS ET DISCUSSION

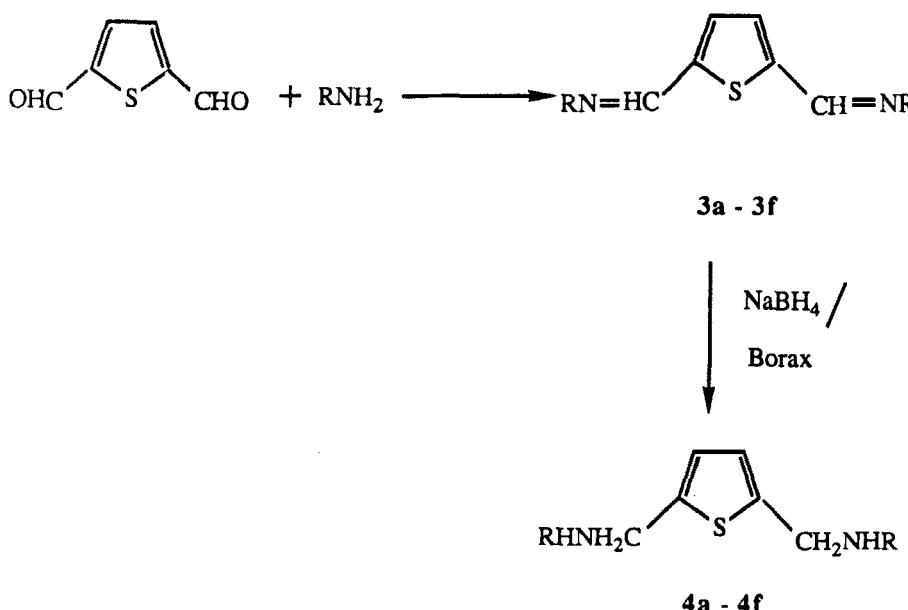
Nous avons réalisé la synthèse de 2,5-bis[(alkylamino)méthyl] thiophène (**4a-4e**), en deux étapes, suivant le schéma réactionnel (Schéma I).

Le 2,5-di-formyl thiophène¹⁶ réagit à température ambiante avec différentes amine ou avec la méthylhydrazine pour conduire aux 2,5-bis[(alkylimino)méthyl] thiophènes (**3a-3f**) avec un rendement compris entre 72 et 90% (Tableau I). La réduction de la fonction imine par NaBH_4 a conduit à un mélange de produits difficiles à purifier.

Nous avons été amenés à utiliser le mélange NaBH_4 /Borax qui permet d'obtenir les 2,5-bis[(alkylamino)méthyl] thiophène (**4a-4e**) recherchés, analytiquement pur sans aucune purification, avec un rendement compris entre 81 et 92% (Tableau II). Toutefois, le mélange NaBH_4 /Borax ne réagit pas avec la 2,5-bis[(diméthylhydrazono)méthyl] thiophène **3f**.

Nous avons alors utilisé les méthodes décrites dans la littérature: le borohydru de sodium,^{17,18} le diborane saturé par l'acide chlorhydrique anhydre,¹⁹ l'hydru de lithium aluminium,²⁰ et enfin l'hydrogénéation catalytique.^{21,22} Dans tous les cas, nous n'avons pas obtenu l'hydrazine recherchée **4f**.

Le 2,5-di-formyl thiophène réagit rapidement à température ordinaire avec l'ammoniac en solution alcoolique. Le produit de la réaction ne correspond pas à la



SCHEMA I

TABLEAU I

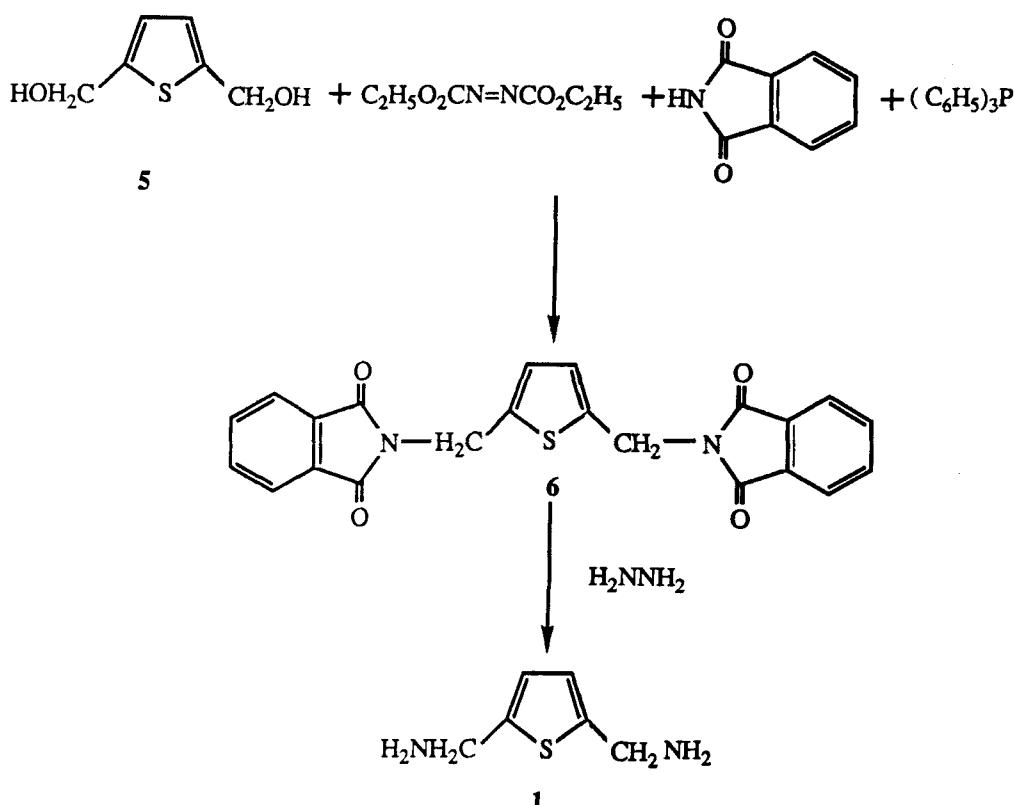
Paramètres des diimines thiophéniques préparées: 3a: spectres IR effectués à l'état solide, valeur de la bande C=N (cm⁻¹)

Composés	R	F (°C)	Rdt (%)	IR ^a
3a	CH ₃	78	90	1628
3b	(CH ₂) ₂ CH ₃	43	85	1630
3c	CH(CH ₃) ₂	104	88	1626
3d	CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	34	90	1631
3e	CH ₂ —C ₆ H ₅	138	72	1619
3f	N(CH ₃) ₂	94	85	1638

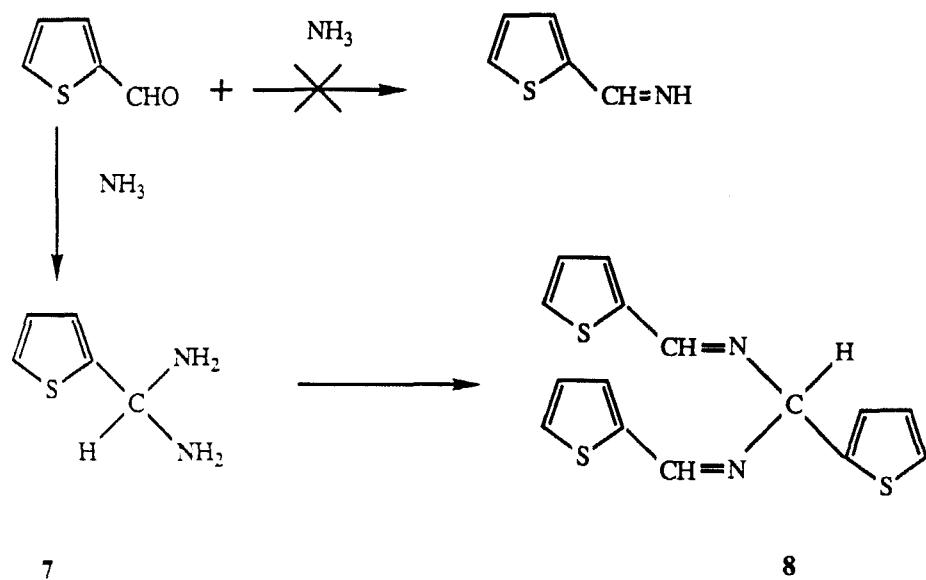
TABLEAU II

Paramètres des diimines préparées: 4a: spectres IR effectués entre lames, valeur de la bande NH (cm⁻¹)

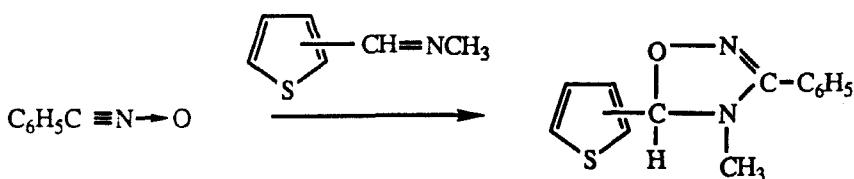
Composés	R	Rdt (%)	IR ^a
4a	CH ₃	85	3302
4b	(CH ₂) ₂ CH ₃	81	3329
4c	CH(CH ₃) ₂	92	3301
4d	CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	89	3329
4e	CH ₂ —C ₆ H ₅	86	3318
4f	N(CH ₃) ₂	0	



SCHEMA II



SCHEMA III



9 R= 2-thienyl

10 R= 3-thienyle

SCHEMA IV

diimine thiophénique attendue mais à un précipité, insoluble dans tous les solvants, qui n'a pu être identifié.

Afin de pouvoir accéder au 2,5-bis(aminométhyl) thiophène **1**, nous avons été amenés à envisager le Schéma II: à partir d'un mélange²³ de 2,5-di (hydroxyméthyl) thiophène²⁴ **5**, de phtalimide de diéthyl azodicarboxylate et de triphényl phosphine, on obtient l'intermédiaire recherché **6**. La déprotection par l'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol au reflux permet d'obtenir la diamine recherchée **1**.

L'ammoniac en solution dans l'alcool en présence de 2-formyl thiophène ne conduit pas à l'imine attendue mais à la formation de la gem diimine **8** qui a été isolée et caractérisée à partir des spectres d'IR, RMN, masse (Schéma III).

Il est raisonnable de penser que l'intermédiaire de la réaction est l'aminal 7. Il existe en effet des exemples stables pour ce type de composé.^{25,26}

Enfin, nous avons pu synthétiser deux nouveaux 1,2,4-oxadiazolines thiophéniques **9** et **10**. Pour cela, nous avons fait réagir l'oxyde de benzonitrile, préparé

à partir du chlorure de l'acide phénol hydroximique,²⁷ avec soit la 2-[(méthylimino)méthyl] thiophène²⁸ soit la 3-[(méthylimino)méthyl] thiophène.²⁹ Dans le premier cas on obtient l'oxadiazoline **9** et dans le second l'oxadiazoline **10**. La réaction est régiospécifique par suite de l'attaque de l'oxygène sur l'atome de carbone de l'imine (Schéma IV).

En conclusion, nous avons pu préparer un certain nombre de 2,5-bis[(alkylimino)méthyl] thiophène nouveaux à partir du 2,5-di-formyl thiophène et d'amines primaires. La réduction de la fonction imine en amine a été réalisée à partir d'un mélange NaBH₄/Borax. L'ammoniac, en solution alcoolique, réagit avec le 2-formyl thiophène pour former la gem-diimine **8** et avec le 2,5-di-formyl thiophène, on n'obtient pas le 2,5-bis(aminométhyl) thiophène **1**, déjà signalé dans la littérature. Ce dernier composé a été préparé, en deux étapes, à partir du 2,5-bis(hydroxyméthyl)thiophène **5**. Enfin, nous avons pu synthétiser par cycloaddition 1,3 des oxadiazolines contenant un reste thiophène.

Les propriétés pharmacologiques et phytosanitaires sont en cours d'évaluation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités

Points de fusion, non corrigés, en capillaires (appareil Tottoli, Büchi). Spectres IR: en suspension dans le nujol ou sous forme de film, entre lames CaF₂, enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 257. Spectres de RMN ¹H: déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS; constantes de couplage en Hz; appareil Bruker AC 250. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. En outre, les chromatographies analytiques sont effectuées sur plaque de silice Merck réf. 5549.

Composé 1: 2,5-bis(aminométhyl) thiophène. 0,01 mole de **6** est dissous dans 50 ml d'éthanol à 60°C puis on ajoute 0,02 mole d'hydrate d'hydrazine. Le milieu réactionnel, maintenu à 60°C pendant 4 heures, est ensuite évaporé à sec. Le solide blanc formé est repris par 70 ml de HCl 0,5 N. Après filtration du précipité de phthaloylhydrazide, la phase aqueuse, évaporée à sec, conduit à une huile. L'amine libre est libérée après addition de 10 ml de soude 1N, puis extraite au chloroforme. On obtient. Le chlorhydrate a été préparé: il s'est avéré très hygroscopique.

RMN ¹H (CDCl₃): 6,64 (s, 1H, HC=C); 4,0 (s, 2H, CH₂); 1,20 (s, 2H, NH₂).

Rdt = 71%

C₆H₁₀N₂S (MM = 142,22)

Calc. %: C 50,66 H 7,08 N 19,70

Tr. %: 50,42 6,95 19,53

Composés 3a-3f.

Méthode générale. On mélange à température ordinaire 0,01 mole de 2,5-di-formyl thiophène¹⁶ et 0,05 mole d'amine (ou de diméthylhydrazine pour **3f**) en solution dans 30 ml de méthanol. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation de 24 à 72 heures, l'évolution de la réaction étant suivie par CCM. Lorsque la réaction est terminée, le mélange est évaporé à sec puis purifié sur colonne de silice (éluant acétate d'éthyle) ou recristallisé dans le pentane.

3a: 2,5-bis[(méthylimino)méthyl] thiophène.

RMN ¹H (CDCl₃): 8,28 (s, 1H, HC=N); 7,20 (s, 1H, HC=C); 3,46 (s, 3H, CH₃)

C₈H₁₀N₂S (MM = 166,24)

Calc. %: C 57,79 H 6,06 N 16,85

Tr. %: 58,07 6,12 16,67

3b: 2,5-bis[(propylimino)méthyl] thiophène.

RMN ¹H (CDCl₃): 8,40 (s, 1H, HC=N); 7,41 (s, 1H, HC=C); 3,40 (t, *J* = 6,7, 2H, CH₂-N); 1,63 (m, 2H, CH₂CH₃); 0,87 (t, *J* = 7,6, 3H, CH₃).

C₁₂H₁₈N₂S (MM = 222,34)

Calc. %: C 64,82 H 8,16 N 12,60

Tr. %: 64,42 8,02 12,49

3c: 2,5-bis[(isopropylimino)méthyl] thiophène.

RMN ^1H (CDCl_3): 8,41 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{N}$); 7,40 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 3,57 (hep, $J = 6,3$, 1H, HCN); 1,14 (d, $J = 6,3$, 6H, CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (MM = 222,34)

Calc. %: C 64,81 H 8,15 N 12,6

Tr. %: 63,91 8,15 12,33

3d: 2,5-bis[(isobutylimino)méthyl] thiophène.

RMN ^1H (CDCl_3): 8,36 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{N}$), 7,40 (s, 2H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 3,33 (d, $J = 6,4$, 2H, CH_2); 1,94 (m, 1H, HC); 0,88 (d, $J = 6,4$, 6H, CH_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$ (MM = 250,40)

Calc. %: C 67,14 H 8,85 N 11,19

Tr. %: 67,24 8,92 11,08

3e: 2,5-bis[(benzylimino)méthyl] thiophène.

RMN ^1H (CDCl_3): 8,38 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{N}$); 7,30 (m, 6H, C_6H_5 et $\text{HC}\equiv\text{C}$); 4,81 (s, 2H, CH_2)

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (MM = 318,42)

Calc. %: C 75,43 H 5,69 N 8,79

Tr. %: 75,40 5,65 8,80

3f: 2,5-bis[(diméthylhydrazono)méthyl] thiophène.

RMN ^1H (CDCl_3): 7,35 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{N}$); 6,82 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2,90 (s, 6H, CH_3)

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (MM = 224,42)

Calc. %: C 53,51 H 7,18 N 24,96

Tr. %: 53,02 7,04 24,24

Composés 4a–4e.

Méthode générale. On dissout 0,01 mole de **3a–3e** dans 20 cm³ de méthanol et 30 cm³ de chloroforme. Le milieu réactionnel est refroidi à –20°C puis on ajoute 0,04 mole de borohydrure de sodium et 0,017 mole de borax. On laisse progressivement revenir la température à 20°C et on laisse sous agitation 24 heures. On filtre le précipité et on évapore à sec le filtrat. On obtient un produit sous forme d'huile, analytiquement pur sans autre purification. Dans certains cas, le chlorhydrate du produit recherché a été obtenu par addition goutte à goutte d'une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther; il se présente sous forme d'un solide blanc **4b** (F > 300°C); **4c** (F = 260°C); **4e** (F > 300°C). Le composé **4d** a été préparé à l'état d'oxalate (F = 268°C).

4a: 2,5-bis[(methylamino)méthyl] thiophène.

RMN ^1H (CDCl_3): 6,71 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 3,83 (s, 2H, CH_2); 2,41 (s, 3H, CH_3); 1,86 (s, 1H, NH).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ (MM = 222,34)

Calc. %: C 56,42 H 8,28 N 16,45

Tr. %: 56,82 8,17 14,89

4b: 2,5-bis [(propylamino)méthyl] thiophène.

RMN ^1H (CDCl_3): 6,72 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 3,90 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{—C—S}$); 2,61 (*t*, $J = 6,8$, 2H, CH_2N); 1,63 (s, 1H, NH); 1,54 (m, 2H, CH_2CH_3); 0,89 (*t*, $J = 6,7$, 3H, CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$ (MM = 226,38)

Calc. %: C 63,66 H 9,79 H 12,37

Tr. %: 63,78 9,46 12,10

4c: 2,5-bis[(isopropylamino)méthyl] thiophène.

RMN ^1H (CDCl_3): 6,64 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 3,81 (s, 2H, CH_2); 2,87 (hep, $J = 6,2$, 1H, HC); 1,99 (s, 1H, NH); 0,98 (d, $J = 6,2$, 6H, CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$ (MM = 226,38)

Calc. %: C 63,66 H 9,79 N 12,37

Tr. %: 63,55 9,86 11,90

4d: 2,5-bis[(isobutylamino)méthyl] thiophène.

RMN ^1H (CDCl_3): 6,70 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 3,88 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{—C—S}$); 2,44 (d, $J = 6,8$, 2H, $\text{CH}_2\text{—CH}$); 1,74 (m, 1H, CH); 1,42 (s, 1H, NH); 0,88 (d, $J = 6,3$, 6H, CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$ (MM = 254,42)

Calc. %: C 66,08 H 10,30 N 11,01

Tr. %: 65,40 10,11 10,87

4e: 2,5-bis[(benzylamino)méthyl] thiophène.

RMN ¹H (CDCl₃): 7,29 (s, 5H, Ar); 6,73 (s, 1H, HC=C); 3,92 (s, 2H, CH₂); 3,81 (s, 2H, CH₂); 1,64 (s, 1H, NH).

C₂₀H₂₂N₂S (MM = 322,46)

Calc. %: C 74,48 H 6,87 N 8,68

Tr. %: 73,50 6,90 9,36

Composé 6: 2,5-bis(pthalimidométhyl) thiophène. On ajoute à température ordinaire, dans 20 ml de THF anhydre: 0,01 mole du diol 5,²⁴ 0,02 mole de phtalimide, 0,02 mole de diéthyl azodicarboxylate et 0,02 mole de triphényl phospine. Le mélange est laissé sous agitation huit jours à température ordinaire, puis isolé par séparation sur colonne de silice (éluant CH₂Cl₂; R_f = 0,32).

RMN ¹H (DMSO d₆): 7,91 (m, 4H, Ar); 6,95 (s, 1H, HC=C); 4,96 (s, 2H, CH₂)

IR (KBr): 1768 cm⁻¹ (C=O) et 1715 cm⁻¹ (C=O)

Rdt = 43%

C₂₂H₁₄N₂O₂S (MM = 402,42)

Calc. %: C 65,65 H 3,50 N 6,96

Tr. %: 64,66 3,40 6,44

Composé 8: 2,4-diaza-1,3,5-tri(2-thiényl)penta-1,4-diène. On mélange, à température ambiante, 0,01 mole de 2-formyl thiophène à 10 ml d'une solution contenant 0,83 g d'ammoniac. On laisse sous agitation pendant quatre jours. Un abondant précipité est filtré, puis séché et recristallisé dans un mélange hexane, chloroforme (F = 107°C). Le filtrat, évaporé à sec, conduit aussi au produit recherché impur, qui est purifié par séparation sur colonne de silice (éluant: acétate d'éthyle, F = 108°C).

RMN ¹H (CDCl₃): 8,61 (s, 2H, HC=N); 7,47-6,95 (m, 9H, thiophène); 6,20 (s, 1H, HC)

IR (KBr): 1617 cm⁻¹ (C≡N)

ionisation chimique: [M + H]⁺ = 317 (28,8%)

Rdt = 71%

C₁₅H₁₂N₂S₃ (MM = 316,46)

Calc. %: C 56,92 H 3,82 N 8,89

Tr. %: 56,82 3,80 8,81

Composés 9 et 10.

Méthode générale. Sous atmosphère d'argon, on mélange soit 0,01 mole de 2-[(méthylimino)méthyl] thiophène,²⁸ soit 0,01 mole de 3-[(méthylimino)méthyl] thiophène,²⁹ avec 0,01 mole de C₆H₅C(Cl) = NOH²⁷ dans 20 ml de CCl₄ anhydre. On ajoute goutte à goutte une solution de 0,02 mole de triéthylamine dans 5 ml de CCl₄. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant six jours, puis, le précipité de chlorhydrate de triéthylamine est filtré. Le filtrat évaporé à sec est purifié par chromatographie sur colonne de silice:

pour 9: R_f = 0,82, éluant: chloroforme/acétate d'éthyle (1,1)

pour 10: R_f = 0,47, éluant: acétate d'éthyle/cyclohexane (1,9)

9: 4-méthyl, 3-phényl, 5-(2-thiényl)-1,2,4 oxadiazoline.

RMN ¹H (CDCl₃): 7,54-7,34 (m, 8H, Ar et thio); 6,18 (s, 1H, HCO); 2,68 (s, 3H, CH₃)

Rdt = 61%

C₁₃H₁₂N₂OS (MM = 244,31)

Calc. %: C 63,90 H 4,95 N 11,46

Tr. %: 64,21 5,31 11,65

10: 4-méthyl, 3-phényl, 5-(3-thiényl)-1,2,4 oxadiazoline.

RMN ¹H (CDCl₃): 7,78-7,36 (m, 7H, Ar et 2H thio); 7,10 (m, 1H, thio); 6,35 (s, 1H, HCO); 2,70 (s, 3H, CH₃)

Rdt = 46%

ionisation chimique [M + H]⁺ = 245 (100%)

C₁₃H₁₂N₂OS (MM = 244,31)

Calc. %: C 63,90 H 4,95 N 11,46

Tr. %: 62,48 4,90 10,99

REMERCIEMENTS

Nous remercions A. Colomer et G. Pelletier pour l'enregistrement respectif des spectres IR et de RMN protonique.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Varache-Beranger, A. Nuhrich et G. Devaux, *Eur. J. Med. Chem.*, **23**, 501 (1988).
2. R. Shapiro et M. Rores, *Eur. Pat. Appl. E. P.*, 165, 753 (1985).
3. J. M. Barker, P. R. Huddleston et M. L. Wood, *Synth. Comm.*, **5**, 59 (1975).
4. H. D. Hartough, S. J. Lukasiewicz et E. H. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1390 (1946).
5. H. D. Hartough, S. J. Lukasiewicz et E. H. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1146 (1948).
6. H. D. Hartough, S. L. Meisel, E. Koft et J. W. Schick, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4013 (1948).
7. H. D. Hartough et S. L. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4018 (1948).
8. I. Ivanova, S. E. Smirnova-Zamkova et G. F. Bogdanova, *Vysokomol Soedin Ser. B.*, **9**, 224 (1967).
9. A. S. Zamina, G. N. Khabibulina, V. V. Legkoderya et I. L. Kotlyarevskii, *Zh. Org. Khim.*, **8**, 1527 (1972).
10. M. D. Dowle, R. Hayes, D. B. Judd et C. N. Williams, *Synthesis*, 73 (1983).
11. R. T. Brittain, D. Jack et B. J. Price, *Trends in Pharmacological Sciences*, **2**, 310 (1981).
12. K. R. Rao, Y. V. Nageswar, A. Gangadhar et P. B. Sattur, *Synthesis*, 994 (1988).
13. R. J. Angelici, *Coordination Chem. Rev.*, **105**, 61 (1990).
14. J. Chen, L. M. Daniels et R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2544 (1991).
15. B. Oussaid, B. Garrigues, A. M. Caminade et J. P. Majoral à paraître.
16. B. L. Feringa, R. Hulst, R. Rikers et L. Brandsma, *Synthesis*, 316 (1988).
17. L. Caglioti et P. Grasselli, *Chem. Ind. (London)*, 153 (1964).
18. J. R. Nulu et J. Nematollahi, *Tetrahedron Lett.*, 1321 (1969).
19. J. A. Blair et R. J. Gardner, *J. Chem. Soc. (C)*, 1714 (1970).
20. L. Spialter, D. H. O'Brien, G. L. Untereiner et W. A. Rush, *J. Org. Chem.*, **30**, 3278 (1965).
21. H. Rohnert, *Z. Chem.*, **5**, 302 (1965).
22. H. Rohnert, *Arch. Pharm.*, **296**, 296 (1963).
23. O. Mitsunobu, M. Wada et T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 679 (1972).
24. J. H. Griffing et L. F. Salisbury, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3416 (1948).
25. L. Geita et I. Dalberga, *SU*, 449039 (1974).
26. A. N. Ratov, *Plaste Kautsch.*, **25**, 248 (1978). *Chem. Ab.*, **89**, 45097 (1978).
27. S. S. Ghabrial, I. Thomsen et K. B. Torssell, *Acta Chem. Scand.*, **41**(B), 426 (1987).
28. Y. Hoshika, *J. Chromatogr.*, **136**, 253 (1977).
29. L. L. Martin, J. F. Payack et S. Brucato, *U.S. Pat.*, 87-129820 (1987).