

IMPLICATION DES THIONESTERS DANS LA CONSTRUCTION D'HETEROCYCLES SOUFRES

Axel Couture, Pierre Grandclaudon*

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, ESA CNRS 8009,
Université des Sciences et Technologies de Lille, USTL Bâtiment
C3(2), F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France
pierre.grandclaudon@univ-lille1.fr

SOMMAIRE:

1. Introduction

2. Préparation des thionesters

2.1. Sulphydrolyse des O-alkyl imidates

2.2. Sulphydrolyse des tétrafluoroborates de dialkoxycarbonium

2.3. Thionation des esters

2.4. Autres procédés

3. Implication des thionesters dans la construction d'hétérocycles soufrés

3.1. Réarrangement de thionesters cycliques en thioesters

3.2 Formation de thiétanes par cyclisation [3+2]

3.3. Synthèses de type Diels-Alder. Cyclisations [3+2]

3.4. Réactions avec les diazoalcanes. Synthèse de 1,2,3-thiadiazoles

3.5. Synthèse de thiazoles et de thiazolines

3.6. Synthèses d'hétérocycles soufrés à 6 chaînons

3.7. Synthèse de thiazépines

3.8. Divers

4. Conclusion

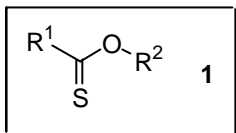
5. Références

MOTS CLÉ : *thionoesters, cyclisation, hétérocycles*

KEYWORDS: *thionesthers, cyclization, heterocycles*

1. INTRODUCTION

Les thionesters ou thionoesters ou encore *O*-alkyl thiocarboxylates **1**, assez communément appelés aussi thioesters, représentent une classe de composés de structure relativement simple.



Assez curieusement leur exploitation en synthèse reste assez rarement mise en valeur bien qu'ils représentent un réel centre d'intérêt pour l'étude de leurs propriétés qui les différencient nettement de leurs homologues oxygénés. C'est en particulier le cas pour les réactions de désulfuration quelles soient radicalaires [1] ou non [2,3].

Les thionesters aromatiques ou hétéroaromatiques présentent une franche couleur jaune alors que les thionesters aliphatiques sont très faiblement colorés. Les termes les plus simples sont liquides et possèdent une odeur légèrement ozonée [4].

Plusieurs revues, traitant de leur synthèse et de leurs principales applications, leur ont été consacrées, notamment celle de Scheithauer et Mayer qui couvre la littérature jusqu'en 1976 [5] et celle de Jones et Bradshaw qui la complète de 1977 à 1982 [6].

L'objectif essentiel de cet article est, après un bilan non exhaustif des principales méthodes de synthèse des thionesters, de décrire leur utilisation en tant que vecteurs du groupe C-S lors de la synthèse de composés hétérocycliques soufrés.

2. PREPARATION DES THIONESTERS

2.1. Sulfhydrolyse des *O*-alkyl imidates

C'est de loin la méthode la plus efficace pour la préparation de quantités importantes de thionesters. Elle a tout d'abord été proposée par Matsui [7] mais a subi par la suite plusieurs types d'améliorations.

Les iminoesters ou *O*-alkyl imidates **2** précurseurs peuvent être aisément préparés sur une large échelle, à partir des nitriles correspondants, par synthèse de type Pinner [8,9] (Schéma 1).

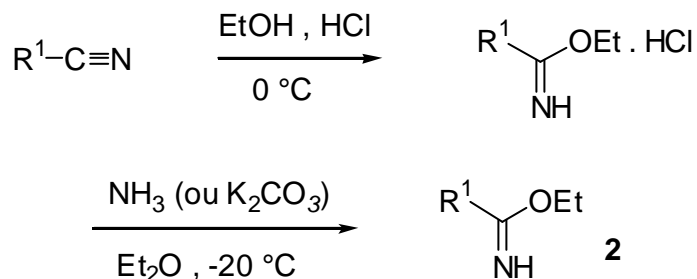


Schéma 1. Synthèse des iminoesters [9].

Traités par H₂S anhydre les iminoesters sont convertis en thionesters (Schéma 2). Moreau et coll., après une étude des paramètres de cette dernière réaction, ont montré

que l'utilisation de la pyridine en tant que solvant facilitait la réaction de sulphydrolyse [4], [10].

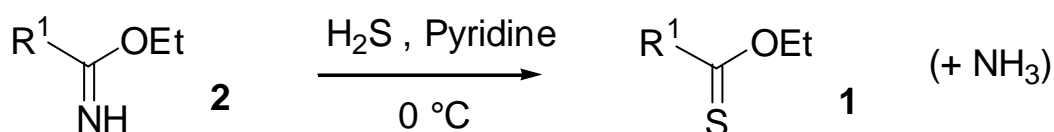


Schéma 2. Sulphydrolyse des iminoesters [4]

Le principal inconvénient de cette méthode est la formation de thionamide comme sous-produit [4]. Néanmoins ce phénomène peut être minoré par la protonation de l'ammoniac libéré au cours de la réaction. Une solution, simplifiant également le traitement du brut réactionnel, consiste à réaliser la réaction dans le méthanol anhydre en présence de résine échangeuse d'ions acide [11].

Cette technique peut également être étendue à la préparation des homologues sélénisés des thionesters, les sélénioesters **3** (Schéma 3) [12-14].

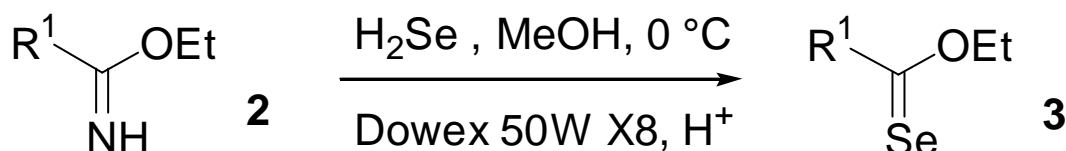


Schéma 3. Synthèse des sélénioesters **3** [13,14]

2.2. Sulphydrolyse des tétrafluoroborates de dialkoxycarbonium

Cette méthode met généralement en œuvre le traitement des tétrafluoroborates de dialkoxy-carbonium par NaSH anhydre dans l'acétonitrile [15-18] (Schéma 4).

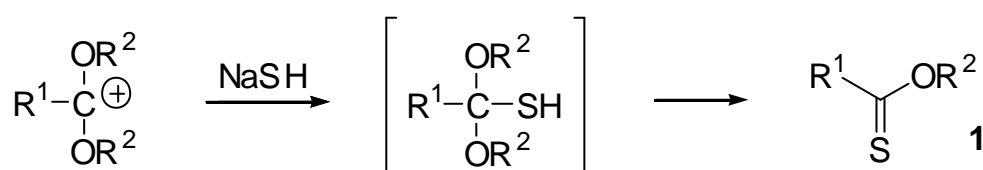


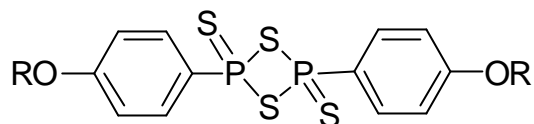
Schéma 4. Sulphydrolyse des sels de dialkoxy-carbonium.

Son développement reste cependant limité, dans certains cas, par la formation de mélanges résultant de diverses possibilités de coupures de l'intermédiaire tétraédrique [19].

2.3. Thionation des esters

L'introduction, comme agents de thionation, du réactif de Lawesson **4** [20,21] et du réactif de Belleau **5** [22] (Schéma 5) a autorisé une conversion directe et efficace d'un large éventail d'esters en thionesters [23].

Néanmoins la présence de groupes électroattracteurs ou de fonctions sensibles sur la chaîne liée au groupe carboxyle constitue une limite à l'application de ce procédé [24,25]. D'autre part l'élimination des sous-produits dérivant des réactifs de thionation ne permet que rarement son exploitation à l'échelle préparative.



- 4** Réactif de Lawesson R = Me (xylène, reflux)
5 Réactif de Belleau R = Ph (benzène, reflux)

Schéma 5. Réactifs de thionation (conditions de réaction)

2.4. Autres procédés

Divers autres procédés de synthèse des thionesters sont répertoriés dans la littérature. Certains, parmi les plus anciens, restent difficilement exploitables compte tenu de l'instabilité des réactifs mis en œuvre. C'est notamment le cas de la synthèse de Delépine proposant la réaction d'organomagnésiens sur le thiocloroformiate d'éthyle [26] ainsi que de l'alcoolyse des halogénures de thioacyle [5], [27,28] ou des thiocétènes [29,30]. La sulfhydrolyse des orthoesters peut se substituer à celle des imidates. Elle est cependant surtout intéressante pour la préparation des thionoformiates [31]. Corey et Wright ont proposé une alternative à la thionation des esters (Schéma 6). Elle exploite la *O*-silylation des énolates d'esters complétée par leur traitement à H₂S [32]. Wright l'a ensuite étendue à la synthèse des sélénioesters [33].

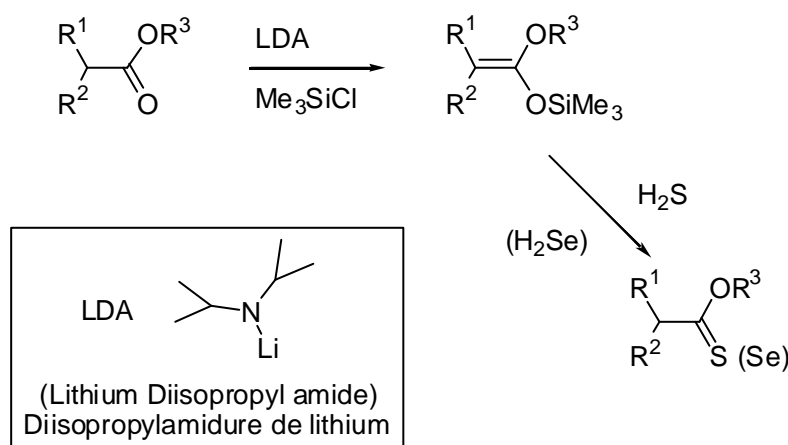


Schéma 6. Synthèse des thionesters et sélénioesters à partir des esters [32,33].

Plus récemment Shalaby et Rapoport ont décrit, à partir des acides carboxyliques, une synthèse en quatre étapes dont l'intermédiaire clé est un thionoacyl nitrobenzotriazole qui agit comme un puissant agent de thioacylation (Schéma 7) [34].

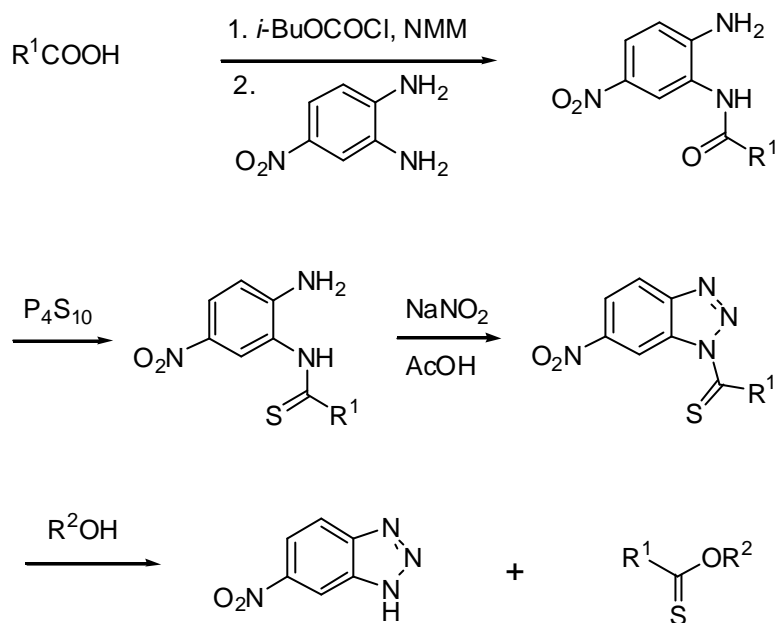


Schéma 7. Utilisation d'un thionoacyl nitrobenzotriazole comme agent de thioacylation [34]

3. IMPLICATION DES THIONESTERS DANS LA CONSTRUCTION D'HETEROCYCLES SOUFRES

3.1. Réarrangement de thionesters cycliques en thioesters

Un certain nombre de thionesters cycliques peuvent se réarranger par ouverture et recyclisation sous diverses conditions [35-39] avec intervention des atomes de soufre et d'oxygène. Cette opération ne correspond pas, à proprement parler, à la construction d'un squelette hétérocyclique.

A titre d'exemple, les thiophthalides peuvent être ouverts par alkylation et recyclisés en présence de triéthylamine [38] (Schéma 8).

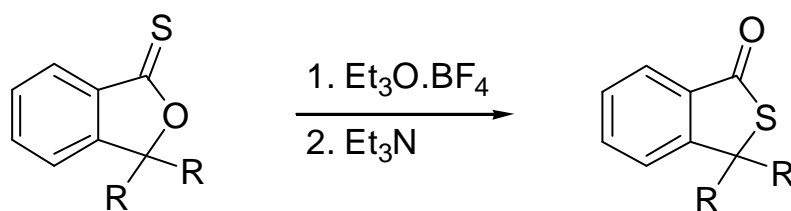


Schéma 8. Réarrangement des thiophthalides [38]

3.2. Formation de thiétanes par cyclisation [2+2] photochimique

Ces réactions n'ont pas été entreprises avec un réel objectif de synthèse mais plus dans le but de comparer la réactivité des thionesters photoexcités à celle des thiones.

Les diverses cycloadditions [2+2] du *O*-méthyl thiobenzoate sont sélectives [40] (Schéma 9), tout comme celles de la thiocoumarine [41] (Schéma 10). Certains des thiétanes formés peuvent faire l'objet de réarrangements thermiques [42].

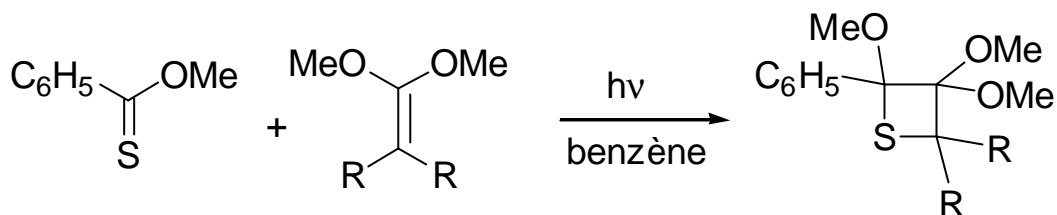


Schéma 9. Cycloadditions [2+2] du *O*-méthyl thiobenzoate.

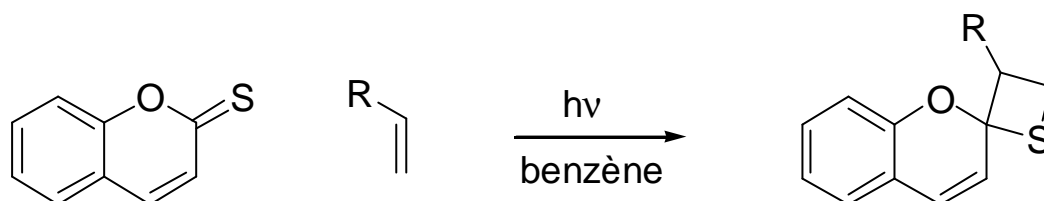


Schéma 10. Cycloadditions [2+2] de la thiocoumarine.

3.3. Synthèses de type Diels-Alder. Cyclisations [4+2]

Les dithionesters, tels les dithionoxalates, peuvent se comporter en tant que diènes dans les synthèses de type Diels-Alder (Schéma 11) [43,44].

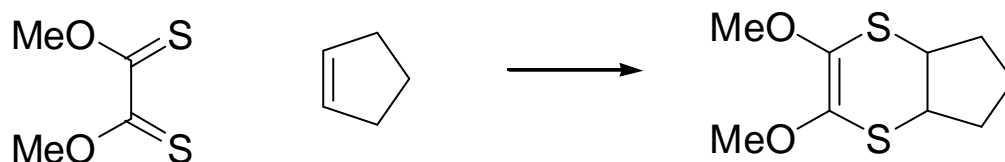


Schéma 11. Dithionester en tant que diène dans une synthèse de Diels-Alder [43].

Ils peuvent néanmoins réagir par une seule fonction thionester et être utilisés comme diénophiles pour conduire aux dihydrothiopyranes s'ils sont opposés à des diènes (Schéma 12) [43,44].

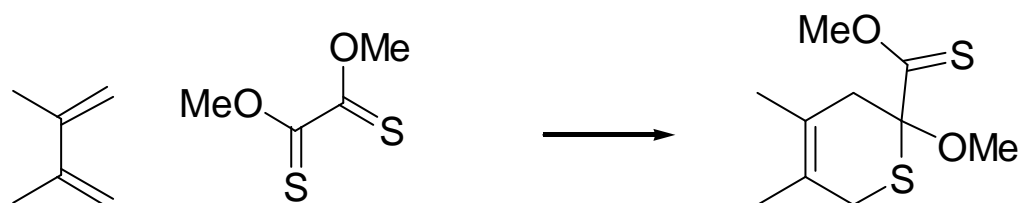


Schéma 12. Dithionester en tant que diénophile dans une synthèse de Diels-Alder [43].

Les thionesters insaturés conjugués jouent également le rôle de diènes pour la formation de thiopyranes complexes (Schéma 13) [45,46]

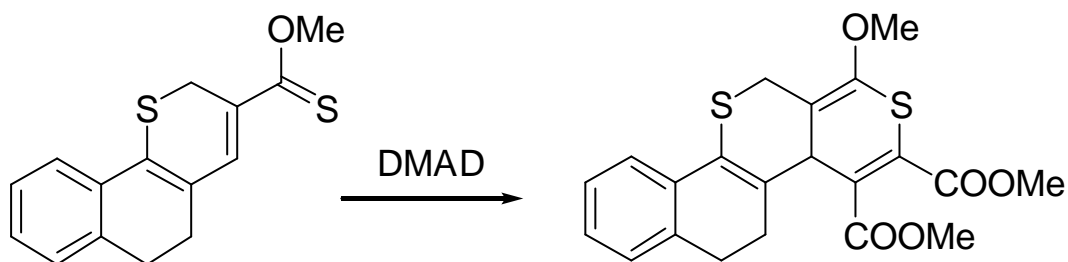


Schéma 13. Synthèse de thiopyranes [46]. (DMAD = Diméthylacétylènedicarboxylate)

3.4. Réactions avec les diazoalcanes. Synthèse de 1,2,3-thiadiazoles

La réaction avec les diazoalcanes conduit aux 1,2,3-thiadiazolines [47,48] qui peuvent s'aromatiser, notamment en milieu basique, en 1,2,3-thiadiazoles [47], [49] (Schéma 14).

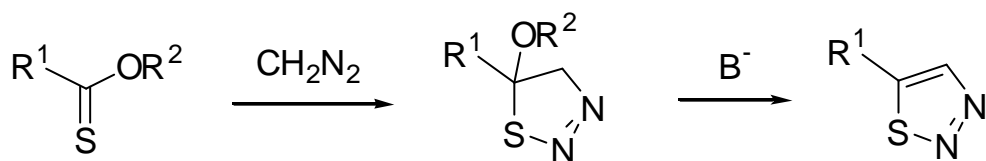


Schéma 14. Formation de thiadiazoles

La réaction de cycloaddition est rarement régiosélective [50] (Schéma 15).

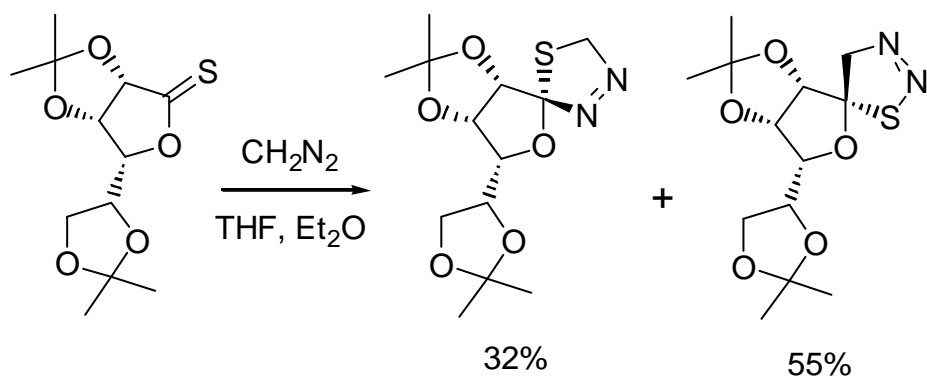


Schéma 15.

De plus elle est souvent accompagnée d'autres réactions et conduit alors à des mélanges complexes de composition variable, dépendant entre autres, de la nature de la chaîne carbonée du diazoalcanes et des conditions de réactions [47-49].

La synthèse efficace de 1,2,3-thiadiazoles substitués en position 5 peut être réalisée en substituant au diazométhane le sel de lithium du triméthylsilyldiazométhane [51] (Schéma 16).

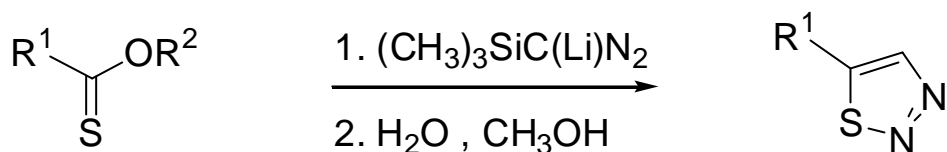


Schéma 16.

3.5. Synthèse de thiazoles et de thiazolines

Diverses méthodologies ont été employées pour accéder au squelette thiazole à partir des thionesters.

L'une d'entre elles utilise la condensation d' α -aminonitriles sur des thionesters ou des sélénioesters dérivant de squelettes de type ribose (Schéma 17) [13].

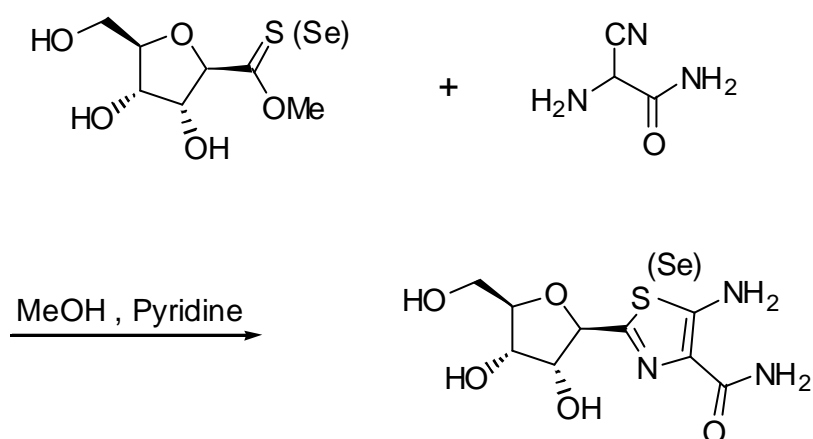


Schéma 17.

La condensation de la glycine sur le *O*-éthyle thiobenzoate, complétée par une cyclisation en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) permet la formation de phénylthiazolinone qui mise en contact avec un dérivé aromatique en présence d'acide de Lewis conduit au thiazole 2,5-disubstitué (Schéma 18) [52].

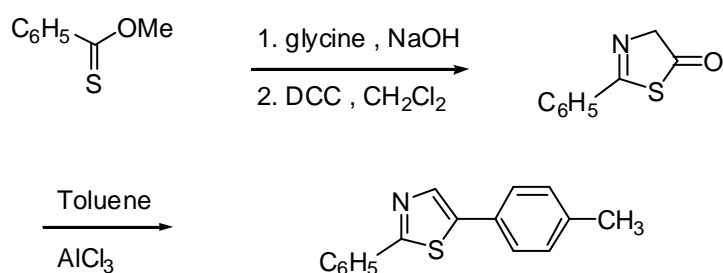


Schéma 18.

Le *O*-éthyle thiobenzoate peut être également condensé successivement sur la cyanamide et le chloroacétonitrile pour fournir des thiazoles trisubstitués (Schéma 19) [53]

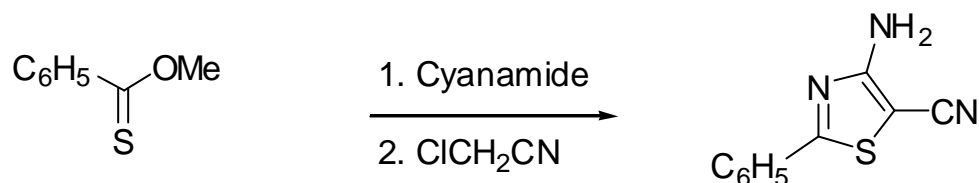


Schéma 19.

Les thionolactones peuvent être converties en thiazoles par réaction avec le lithiométhylisonitrile (Schéma 20) [54]. Cette réaction tire profit de la forte polarisation de la liaison $\text{C}=\text{S}$ avec attaque du centre carboné par le réactif nucléophile et cyclisation intramoléculaire par le biais du reste soufré nucléophile.

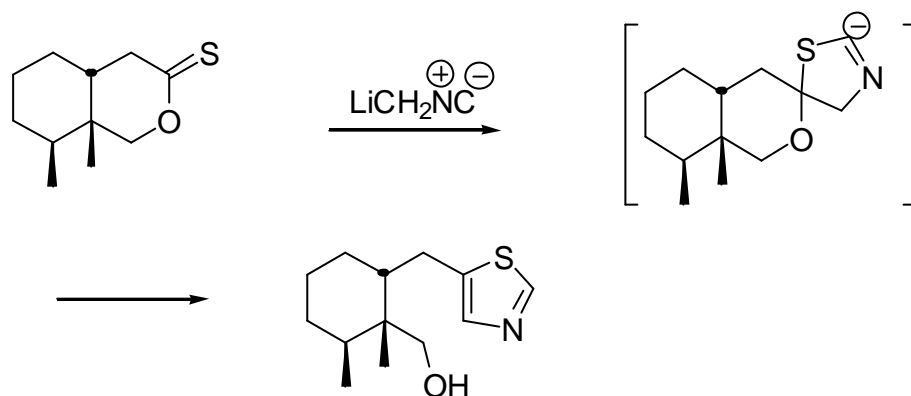


Schéma 20.

Une réaction apparentée utilise l'attaque d'un thioimide en milieu basique (DBU) sur divers thionesters (Schéma 21) [55].

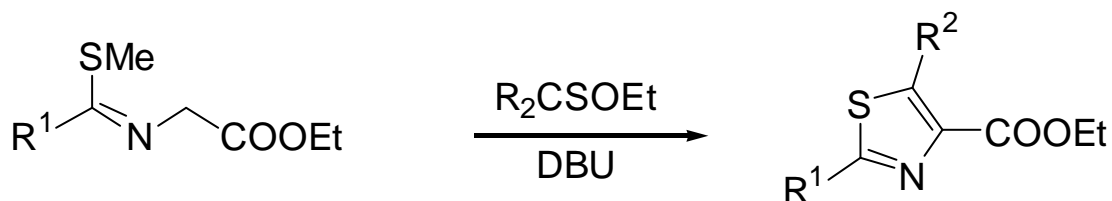


Schéma 21.

Notre groupe a développé une méthodologie permettant, en une seule réaction, l'attaque d'un thionester par un ion amidure avec génération d'un ion sulfuré transitoire capable de provoquer une réaction de type $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ intramoléculaire sur un système pyridinique (Schéma 22) [56-59].

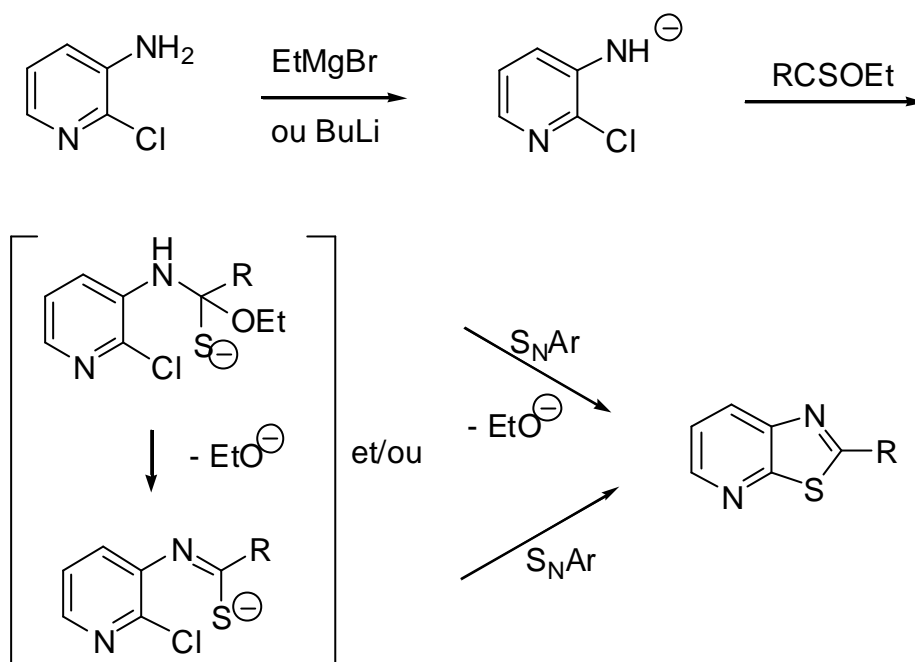


Schéma 22. Synthèse de thiazolo[5,4-*b*]pyridines [56]

Les différents types de thiazolopyridines peuvent être obtenus par ce procédé. L'efficacité de la cyclisation intramoléculaire terminale est essentiellement gouvernée par la réaction de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$. Dans certains cas la condensation s'arrête au thionamide intermédiaire et la synthèse doit alors être complétée par cyclisation en milieu basique à température plus élevée ou par électrocyclisation photoinduite (Schéma 23) [58]

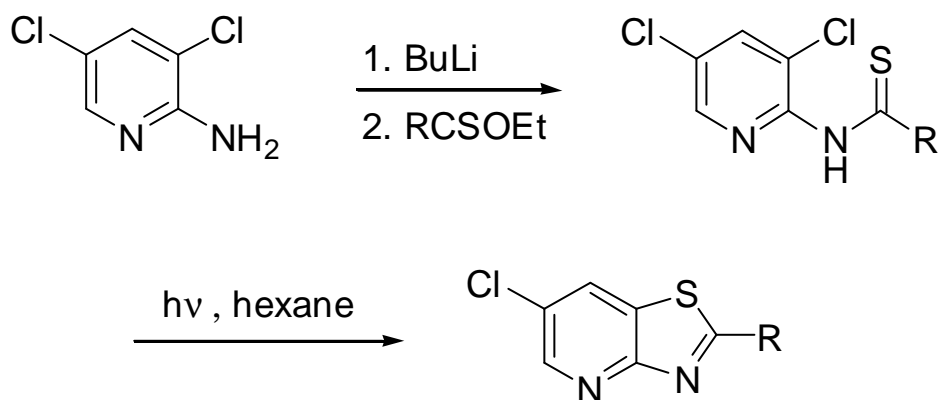


Schéma 23.

La méthodologie a été étendue aux dérivés quinoléiniques [60] et il a été établi que les sélénioesters se comportaient comme leurs homologues soufrés [14]. Un développement exploitant la poly-fonctionnalité des anions 2-azaallyliques conduit à des thiazolines avec, en étape ultime, une addition de l'anion sulfuré transitoire sur leur double liaison polarisée (Schéma 24) [60].

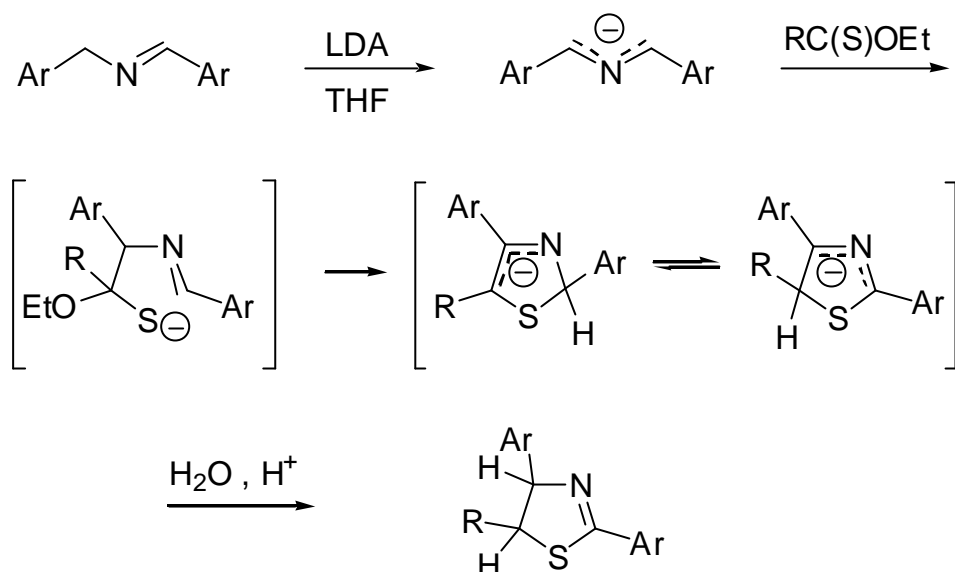


Schéma 24.

3.6. Synthèses d'hétérocycles soufrés à 6 chaînons

En diversifiant et en éloignant la partie anionique du cycle pyridinique, la stratégie de synthèse mise au point pour les thiazolopyridines a été aisément étendue à la construction de divers types d'hétérocycles à six chaînons (Schéma 25) [61-63]. Le thionester reste dans tous ces cas le vecteur du segment S-C= inséré pour boucler l'hétérocycle.

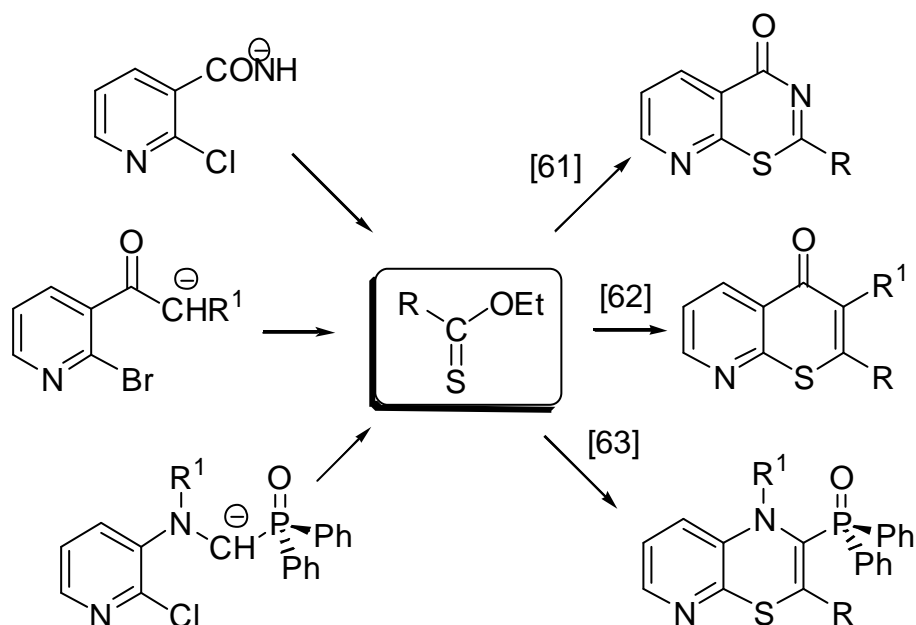


Schéma 25.

Ce type de procédé représente également une voie de synthèse concise permettant de passer des *ortho*-toluamides aux 3-aryl-1*H*-benzothiopyrane-1-ones (Schéma 26) [64].

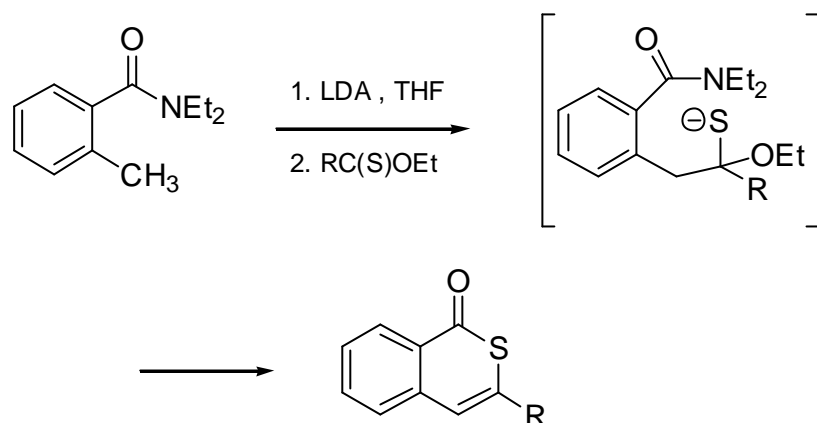


Schéma 26. Synthèse de benzothiopyranones [64]

Dans un tout autre registre, le réarrangement thermique sigmatropique de 4-(4-aryloxybut-2-ynyloxy)[1]benzopyrane-2-thiones accompagné d'une électrocyclisation conduit à la fermeture de cycles thiopyraniques (Schéma 27) [65].

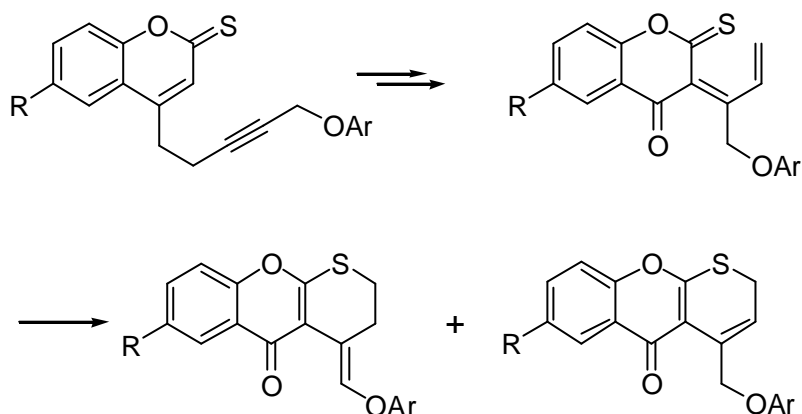


Schéma 27.

3.7. Synthèse de pyridothiazépines

C'est une nouvelle extension de la méthodologie déjà décrite. Elle permet un accès à divers types de squelette pyridothiazépine selon les systèmes anioniques utilisés (Schéma 28) [65-68].

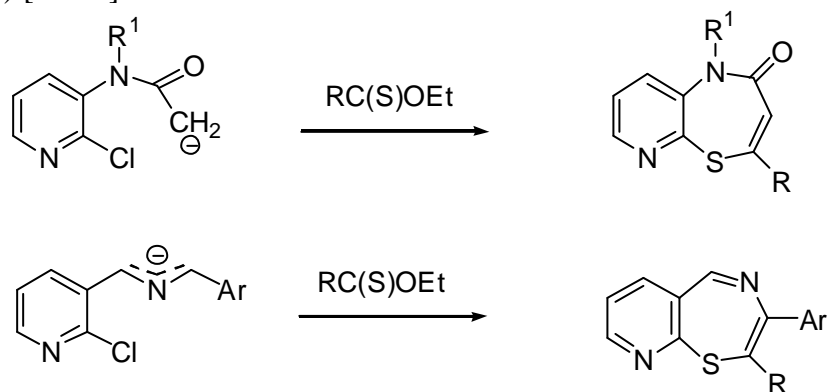


Schéma 28.

Dans le cas d'anions dérivant d'imines, la nature du groupement provenant du système cétoiminique influence fortement la stabilité de la pyridothiazépine formée. Des groupements cycliques en perturbant la planéité du système induisent une extrusion de soufre conduisant à la formation finale de naphtyridines (Schéma 29) [67,68].

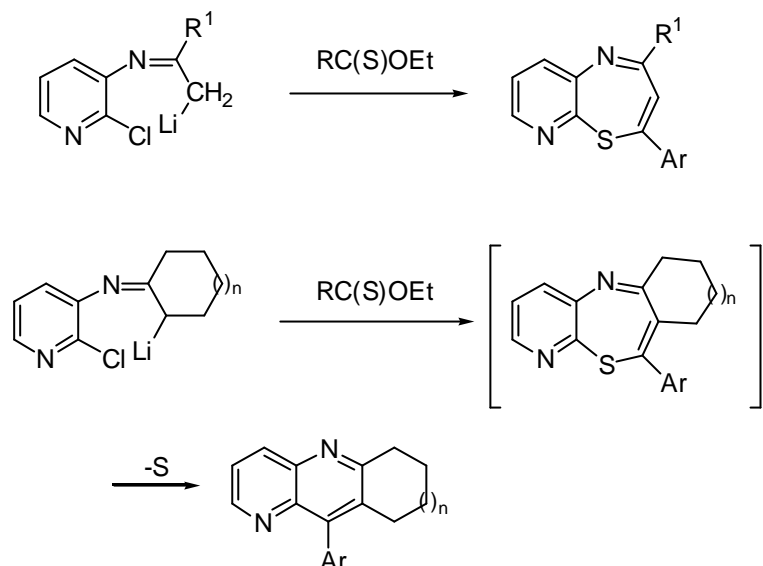


Schéma 29.

3.8. Divers

Diverses réactions ont été également exploitées parmi lesquelles on peut citer notamment les additions dipolaires-1,3 avec les oxydes de nitriles (Schéma 30) [69] ou les sulfures de nitriles (Schéma 31) [70,71].

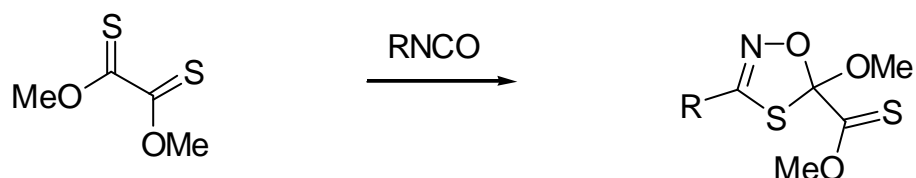


Schéma 30.

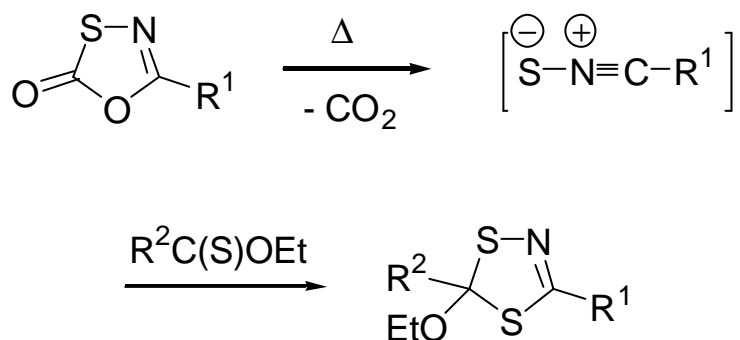


Schéma 31.

Une réaction originale du nitrosobenzène avec la pyranethione a également été décrite (Schéma 32) [72,73].

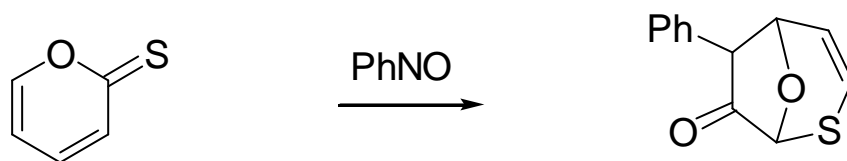


Schéma 32.

Un certain nombre de réactions utilisent indirectement des thionesters pour générer des intermédiaires qui interviennent ensuite dans une étape de cyclisation. A titre d'exemple, deux illustrations récentes [74,75], dont une exploitant une coupure photochimique des thionesters[75], sont décrites sur les schémas 33 et 34.

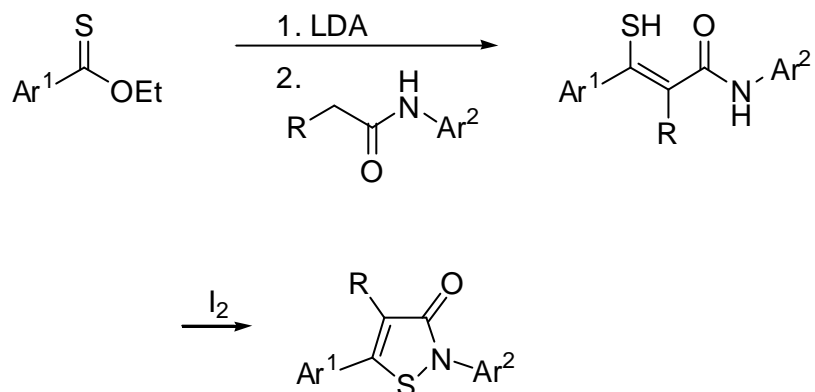


Schéma 33.

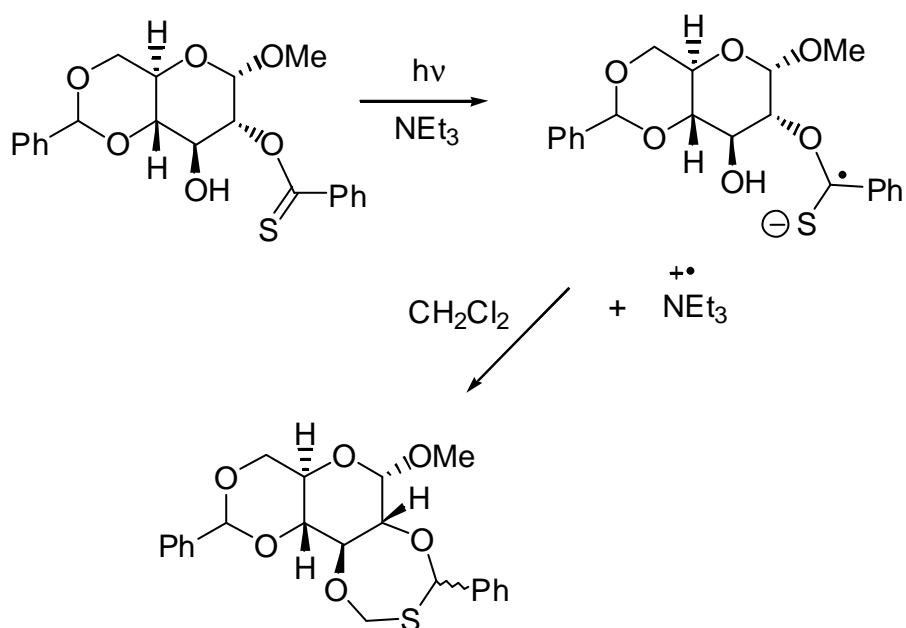


Schéma 34.

4. CONCLUSION

Les quelques exemples assez représentatifs qui apparaissent dans cette revue, qui n'a pas la prétention d'être exhaustive, démontrent bien toute la potentialité synthétique des thionesters. Il s'agit d'une classe de composés un peu négligés mais qui restent aisément accessibles par quelques séquences réactionnelles courtes et efficaces et ceci quelle que soit la série: aliphatique, aromatique, linéaire ou cyclique. Surtout, la variété des exemples décrits démontre que ces thionesters constituent d'excellents vecteurs de l'unité C-S et qu'ils représentent de remarquables outils de synthèse. Ils permettent notamment l'insertion de l'atome de soufre dans tout un éventail de composés polyhétérocycliques dont la nature, le nombre, la position et l'agencement des divers hétéroatomes dans des modèles de taille contrôlée pourront être totalement maîtrisés.

5. REFERENCES

- [1] Nicolaou, K. C.; Sato, M.; Theodorakis, E. A.; Miller, N. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1583.
- [2] Voir par exemple: Bunnelle, W. H.; McKinnis, B. R.; Narayanan, B. A. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 768 et les références citées.
- [3] Baxter, S. L.; Bradshaw, J. S. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 831.
- [4] Reynaud, P.; Moreau, R. C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2999.
- [5] Scheithauer, S.; Mayer, R. *Thio- and Dithiocarboxylic Acid and Their Derivatives In Topics in Sulfur Chemistry*; Senning, A., Ed.; Thieme: Stuttgart, 1979; vol. 4.
- [6] Jones, B. A.; Bradshaw, J. S. *Chem. Rev.* **1984**, 84, 17.
- [7] Matsui, M. *Zentralbl.* **1909**, 3, 423.
- [8] Nielson, D. G. In *The Chemistry of Amidines and Imidates*; Patai, S. Ed.; Wiley: New York, **1975**; pp. 365-489.
- [9] Reynaud, P.; Moreau, R. C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2997.
- [10] Reynaud, P.; Moreau, R. C.; Samana, J.-L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 3628.
- [11] Couture, A.; Grandclaude, P.; Huguerre, E. *Tetrahedron* **1989**, 45, 4153.
- [12] Cohen, V. I. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 2645.
- [13] Hennen, W. J.; Hinshaw, B. C.; Riley, T. A.; Wood, S. G.; Robins, R. K. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1741.
- [14] Couture, A.; Grandclaude, P.; Huguerre, E. *Synthesis* **1987**, 363.
- [15] Hoffmann, R.; Hartke, K. *Chem. Ber.* **1980**, 113, 919.
- [16] Nader, R. B.; Kaloustian, M. K.; Nader, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 1477.
- [17] Kaloustian, M. K.; Khoury, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7579.
- [18] Kaloustian, M. K.; Nader, R. B. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5050.
- [19] Kaloustian, M. K.; Khoury, F. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 413.
- [20] Pedersen, B. S.; Scheibye, S.; Nilsson, N. H.; Lawesson, S.-O. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, 87, 223.
- [21] Cava, M. P.; Levinson, M. I. *Tetrahedron* **1985**, 41, 5061.
- [22] Lajoie, G.; Lepine, F.; Maziak, L.; Belleau, B. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3815.
- [23] Pederson, B. S.; Scheibye, S.; Clausen, K.; Lawesson, S.-O. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, 87, 293.
- [24] Baxter, S. L.; Bradshaw, J. S. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 831.
- [25] Sato, M.; Ban, H.; Uehara, F.; Kaneko, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 775.
- [26] Delépine, M. C. *R. Acad. Sci.* **1911**, 153, 281.
- [27] Lithgoe, B.; Waterhouse, I. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4223.
- [28] Voss, J.; Günther, H. *Phosphorus, Sulfur* **1981**, 10, 213.
- [29] Bühl, H.; Seitz, B.; Meier, H. *Tetrahedron* **1977**, 33, 449.
- [30] Seybold, G.; Heibl, C. *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1225.
- [31] Mayer, R.; Berthold, H. *Z. Chem.* **1963**, 3, 410.
- [32] Corey, E. J.; Wright, S. W. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2639.
- [33] Wright, S. W. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1331.

- [34] Shalaby, M. A.; Rapoport, H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1065.
- [35] Roedig, A.; Fleischmann, K. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2921.
- [36] El-Kholy, I. E.S.; Mishrikey, M. M.; Feid-Allah, H. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 105.
- [37] Obrecht, D.; Heimgartner, H. *Chimia* **1982**, *36*, 78.
- [38] Oparin, D. A.; Kuznetsova, A. S. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1991**, 172.
- [39] Lakshmikantham, M. V.; Chen, W.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4746.
- [40] Ooms, P.; Hartman, W. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2701.
- [41] Devanathan, S.; Ramamurthy, V. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 741.
- [42] Nishio, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 561.
- [43] Hartke, K.; Kissel, T.; Quante, J.; Henssen, G. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 1016.
- [44] Hartke, K.; Henssen, G.; Kissel, T. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1665.
- [45] Goldmann, S.; Thomas, G.; Schramm, M. Ger. Offen. 3212737, 1983; *Chem. Abstr.* **1983**, vvv,
- [46] Moriyama, S.; Mochizuki, T.; Ohshima, Y.; Saito, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2876.
- [47] Beiner, J. M.; Lecadet, D.; Paquer, D.; Thuillier, A.; Vialle, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1979.
- [48] Hartke, K.; Kumar, A.; Koester, J.; Henssen, G.; Kissel, T.; Kaempchen, T. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3096.
- [49] Nyitrai, J.; Domany, G.; Simig, G.; Fetter, J.; Zauer, K.; Lempert, K. *Acta Chm. Acad. Sci. Hung.* **1978**, *97*, 91.
- [50] Huerzeler, M.; Bernet, B.; Maeder, T.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1779.
- [51] Aoyama, T.; Iwamoto, Y.; Shiori, T. *Heterocycles* **1986**, *24*, 589.
- [52] Schiketanz, I.; Stefanescu, A.; Balaban, M. C.; Schiketanz, A.; Gheorghiu, M. D.; Balaban, A. T. *Rev. Roum. Chim.* **1987**, *32*, 1175.
- [53] Seybold, G.; Eilingsfeld, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1271.
- [54] Jacobi, P. A.; Frechette, R. F. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2937.
- [55] Yokoyama, M.; Menjo, Y.; Watanabe, M.; Togo, H. *Synthesis* **1994**, 1467.
- [56] Couture, A.; Grandclaudon, P. *Synthesis* **1985**, 533.
- [57] Couture, A.; Grandclaudon, P. Fr 2 581 067, 1986; *Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 39798.
- [58] Couture, A.; Grandclaudon, P.; Huguerre, E. *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, *24*, 1765.
- [59] Couture, A.; Grandclaudon, P.; Huguerre, E. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 713.
- [60] Couture, A.; Grandclaudon, P.; Ionescu, D.; Ivan, L. *Phosphorus, Sulfur* **1995**, *101*, 173.
- [60] Couture, A.; Deniau, E.; Simion, C.; Grandclaudon, P. *Synlett* **1995**, 809.
- [61] Couture, A.; Grandclaudon, P.; Huguerre, E. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4153.
- [62] Couture, A.; Grandclaudon, P.; Huguerre, E. *Synthesis* **1989**, 456.
- [63] Couture, A.; Deniau, E.; Grandclaudon, P. *Phosphorus, Sulfur* **1992**, *68*, 91.
- [64] Couture, A.; Cornet, H.; Grandclaudon, P. *Synthesis* **1990**, 1133.
- [65] Couture, A.; Grandclaudon, P.; Huguerre, E. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4337.
- [66] Couture, A.; Deniau, E.; Grandclaudon, P.; Simion, C. *Synthesis* **1996**, 986.
- [67] Couture, A.; Deniau, E.; Grandclaudon, P.; Simion, C. *Synthesis* **1993**, 1227.
- [68] Couture, A.; Grandclaudon, P.; Simion, C. *Phosphorus, Sulfur* **1997**, *122*, 59.
- [69] Hartke, K.; Gillmann. *Chem.-Ztg.* **1986**, *110*, 338.
- [70] Wai, K. F.; Sammes, M. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 852.
- [71] Wai, K. F.; Sammes, M. P. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* **1991**, 183.
- [72] Angelmann, G.; Fritz, H.; Rihs, G.; Streith, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1112.
- [73] Defoin, A.; Angelmann, G.; Fritz, H.; Geffroy, G.; Schmidlin, C.; Streith, J. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1998.
- [74] Wright, S. W.; Petraitis, J. J.; Freimark, B.; Giannaras, J. V.; Pratta, M. A.; Sherk, S. R.; Williams, J. M.; Magolda, R. L.; Arner, E. C. *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 851.
- [75] Schreiber, A. L.; Fashing, M. A.; Abelt, C. J. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **2000**, 953.

Auteurs: Dr. Axel COUTURE, Directeur de Recherches au CNRS.

Pr. dr. Pierre GRANDCLAUDON, Professeur à l'ENSCL.

Le groupe de recherche "Synthèse Organique, Réactivité, Fonctionnalisation" est une composante du Laboratoire de Chimie Organique Physique (LCOP), membre de l'ESA CNRS 8009 "Chimie Organique et Macromoléculaire" ESA CNRS 8009: <http://www.ensc-lille.fr/recherche/lcom.htm>

Received: 11.10.2002