

6^e JOURNEES DE CHIMIE ORGANIQUE

JCO 2014

Organized by the

**Société
Chimique
de Tunisie**

&

**Société
Chimique
de France**



September, 12th – 14th 2014

Sol Azur Beach Hotel - Hammamet - Tunisia

**Abstracts of Lectures and Communications
Participants' List**

Short program of the JCO 2014

Friday, September 12th 2014	
09.00 - 09.30	Opening Ceremony
09.30 - 10.10	Plenary Lecture 1 - <u>Marc TAILLEFER</u> <i>ENSCMontpellier, France</i>
10.10 - 10.50	Plenary Lecture 2 - <u>Cyrille KOUKLOVSKY</u> <i>Université de Paris-Sud, France</i>
10.50 - 11.20	Coffee break
11.20 - 12.35	Oral Communications - First Session : OC1 - OC5 (Room A and B)
13.00	Lunch
14.30 - 15.00	Invited Lecture 1 - <u>Virginie VIDAL</u> <i>Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France</i>
15.00 - 15.30	Invited Lecture 2 - <u>Sami LAKHDAR</u> <i>ENSICAEN, Université de Caen, France</i>
15.30 - 16.45	Oral Communications - Second Session : OC6 - OC10 (Room A and B)
16.45 - 17.45	Coffee break + Poster Session 1 (P 1 - P 28)
17.45 - 19.00	Oral Communications - Third Session : OC11 - OC15 (Room A and B)
19.30	Dinner
Saturday, September 13th 2014	
08.30 - 09.10	Plenary Lecture 3 - <u>Joelle PRUNET</u> <i>University of Glasgow, Scotland</i>
09.10 - 09.50	Plenary Lecture 4 - <u>Christian BRUNEAU</u> <i>Université de Rennes, France</i>
09.50 - 10.50	Coffee break + Poster Session 2 (P 29 - P 56)
10.50 - 11.20	Invited Lecture 3 - <u>Corinne GOSMINI</u> <i>Ecole Polytechnique, Palaiseau, France</i>
11.20 - 11.50	Invited Lecture 4 - <u>Samir JEGHAM</u> <i>SANOFI, Montpellier, France</i>
11.50 - 13.05	Oral Communications - Fourth Session : OC16 - OC20 (Room A and B)
13.05	Lunch
14.00	Excursion to some touristic area
20.30	Gala Dinner
Sunday, September 14th 2014	
08.30 - 09.00	Invited Lecture 5 - <u>Emmanuel VRANCKEN</u> <i>Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France</i>
09.00 - 09.40	Plenary Lecture 5 - <u>Béchir BEN HASSINE</u> <i>Université de Monastir, Tunisie</i>
09.40 - 10.40	Coffee break + Poster Session 3 (P 57 - P 84)
10.40 - 11.55	Oral Communications - Fifth Session : OC21 - OC25 (Room A and B)
11.55 - 12.25	Invited Lecture 6 - <u>Michel BALTAS</u> <i>ENSICAEN, Université de Caen, Basse-Normandie, France</i>
12.25 - 13.05	Plenary Lecture 6 - <u>Antonio ROMEROSA</u> <i>University of Almeria, Spain</i>
13.05	Awards distribution for the 3 top poster communications and closing ceremony
13.15	Lunch and leaving the hotel

Being on time is the main factor for conference's success

FOREWORD

As chairman of the Journées de Chimie Organique de la Société Chimique de Tunisie « JCO 2014 » and on behalf of the organizing committee, I am pleased to welcome you in Hammamet for this major event held under the auspices of the Tunisian Chemical Society and the French Chemical Society.

This is the sixth edition of Franco-Tunisian Days of Organic Chemistry, the first edition was held in 2000 in Hammamet. With the dynamics of scientific and organizing committees and the support of the Professor Pierre Dixneuf we will attend three days of work to 12 plenary and invited lectures will be given by eminent professors, 50 oral communications, generally by young scientists, and 80 posters presentations. In addition three posters prizes will be awarded.

Altogether we hope to this conference will favor not only new discoveries but also the exchange of ideas for further collaborations and development. We also wish to thanks all the speakers and the participants and wish a pleasant stay for all our hosts and every success to the 6th edition of Franco-Tunisian Days of Organic Chemistry « JCO 2014 ».

Med Moncef Chaabouni

President of the SCT

SCIENTIFIC COMMITTEE

Farhat REZGUI	Université Tunis El Manar - FST / SCT
Ridha BEN SALEM	Université de Sfax - FSS / SCT
Marc TAILLEFER	ENSCMontpellier, France
Taïcir BEN AYED	Université de Carthage - INSAT / SCT
Cyrille KOUKLOVSKY	Université de Paris-Sud, France
Bechir BEN HASSINE	Université de Monastir - FSM / SCT
Mohamed Lotfi EFRIT	Université Tunis El Manar - FST
Hassen AMRI	Université Tunis El Manar - FST

ORGANIZING COMMITTEE

Mohamed Moncef CHAABOUNI	Université de Carthage - ESIAT / SCT
Hatem MAJDOUB	Université de Monastir - FSM / SCT
Halim HAMMI	CNRSM - Borj Cédria / SCT
Adel MEGRICHE	Université Tunis El Manar - FST / SCT
Mohamed Mouldi ABDELKAFI	Université Tunis El Manar - FST / SCT
Taïcir BEN AYED	Université de Carthage - INSAT / SCT
Nizar BELLAKHAL	Université de Carthage - INSAT / SCT
Farhat REZGUI	Université Tunis El Manar - FST / SCT
Imed LAAJIMI	Société Chimique de Tunisie

6^e Journées de Chimie Organique
Hammamet, September, 12th - 14th 2014

JCO 2014's Program

	Thirsday, September 11th 2014
16.00	Welcoming the participants
19.30	Dinner

Being on time is the main factor for conference's success

Friday, September 12 th 2014 (Morning)				
09.00 - 09.30	Opening Ceremony			
09.30 - 10.10	Plenary Lecture 1 <u>Marc TAILLEFER</u> ENSCMontpellier, France Metal catalyzed arylation of nucleophiles			Chairperson: Farhat Rezgui Damien Prim
10.10 - 10.50	Plenary Lecture 2 <u>Cyrille KOUKLOVSKY</u> Université de Paris-Sud, France Heterocycloadditions in the synthesis of natural products			
10.50 - 11.20	Coffee break			
Oral Communications - First Session				
	Room A - Chairperson : Rym ABIDI		Room B - Chairperson : Ikram CHEHIDI	
	Com.	communicating	Com.	communicating
11.20 - 11.35	OC-01 A	Jacques MADDALUNO	OC-01 B	Ameur RAHMOUNI
11.35 - 11.50	OC-02 A	Khaoula HAJLAOUI	OC-02 B	Jihed BRAHMI
11.50 - 12.05	OC-03 A	Damien PRIM	OC-03 B	Maha AMEUR
12.05 - 12.20	OC-04 A	Malek MSAHEL	OC-04 B	Marwa GARDELLY
12.20 - 12.35	OC-05 A	Anis TLILI	OC-05 B	Refka GUERMAZI
13.00	Lunch			

Being on time is the main factor for conference's success

Friday, September 12 th 2014 (Afternoon)				
14.30 - 15.00	Invited Lecture 1 <u>Virginie VIDAL</u> <i>Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France</i> Metal-catalyzed reactions: Synthetic applications			Chairperson: Béchir B. Hassine Corrine Gosmini
15.00 - 15.30	Invited Lecture 2 Sami LAKHDAR <i>ENSICAEN, Université de Caen, France</i> Structures and reactivities of intermediates in organocatalytic reactions			
Oral Communications - Second Session				
	Room A - Chairperson : Souhir ABID		Room B - Chairperson : Houcine AMMAR	
	Com.	communicating	Com.	communicating
15.30 - 15.45	OC-06 A	Anissa BELADHRIA	OC-06 B	Isabelle CHATAIGNER
15.45 - 16.00	OC-07 A	Julien ROGER	OC-07 B	Kaïss AOUADI
16.00 - 16.15	OC-08 A	Mohamed Abderrahmane SANHOURY	OC-08 B	Sonia TAKTOUK
16.15 - 16.30	OC-09 A	Thouraya BARHOUMI SLIMI	OC-09 B	Abderrahmène ABDELLI
16.30 - 16.45	OC-10 A	Slim CHAABOUNI	OC-10 B	Mohamed Firas ABOUMESSAAD
16.45 - 17.45	Coffee break + Poster Session 1 (P 1 - P 28)			
Oral Communications - Third Session				
	Room A - Chairperson : Azaïez BEN AKACHA		Room B - Chairperson : Néji BESBES	
	Com.	communicating	Com.	communicating
17.45 - 18.00	OC-11 A	Soumaya GHARBI	OC-11 B	Abdelaziz SOUIZI
18.00 - 18.15	OC-12 A	Saoussen HADDAD	OC-12 B	Abderrahim BEN SAÏD
18.15- 18.30	OC-13 A	Khouloud JEBRI	OC-13 B	Bohra BEN SALAH
18.30 - 18.45	OC-14 A	Kacem KHEMAKHEM	OC-14 B	Mouna BOUKTHIR
18.45- 19.00	OC-15 A	Souha BEN MAHMOUD	OC-15 B	Maha HACHICHA
19.30	Dinner			

Being on time is the main factor for conference's success

Saturday, September 13 th 2014				
08.30 - 09.10	Plenary Lecture 3 <u>Joelle PRUNET</u> University of Glasgow, Scotland Taxol: Synthesis and metathesis			Chairperson: Hassen Amri Pierre Dixneuf
09.10 - 09.50	Plenary Lecture 4 <u>Christian BRUNEAU</u> Université de Rennes, France sp ³ C-H functionalization via metal-catalyzed hydrogen transfer processes			
09.50 - 10.50	Coffee break + Poster Session 2 (P 29 - P 56)			
10.50 - 11.20	Invited Lecture 3 <u>Corinne GOSMINI</u> Ecole Polytechnique, Palaiseau, France Cobalt-catalyzed formation of C-C and C-N bonds			Chairperson: Ridha Ben Salem Cyrille Kouklovsky
11.20 - 11.50	Invited Lecture 4 <u>Samir JEGHAM</u> SANOFI, Montpellier, France The drug discovery challenge: The right molecular entity to meet the patient's needs			
Oral Communications - Fourth Session				
	Room A - Chairperson : Abdelaziz SOUIZI		Room B - Chairperson : Moheddine ASKRI	
	Com.	communicating	Com.	communicating
11.50 - 12.05	OC-16 A	Hamida MAOUATI	OC-16 B	Salwa HAMZAOUI
12.05 - 12.20	OC-17 A	Raoudha MEDYOUNI	OC-17 B	Yakdhane KACEM
12.20 - 12.35	OC-18 A	Hassen OULYADI	OC-18 B	Chourouk MHIRI
12.35 - 12.50	OC-19 A	Ghayth RIGANE	OC-19 B	Rania OMRANI
12.50 - 13.05	OC-20 A	Marwa TAOUAI	OC-20 B	Fadwa ROUATBI
13.05	Lunch			
14.00	Afternoon off Excursion to some touristic area			
20.30	Gala Dinner			

Being on time is the main factor for conference's success

Sunday, September 14 th 2014				
08.30 - 09.00	Invited Lecture 5 <u>Emmanuel VRANCKEN</u> <i>Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France</i> Versatile transition metal-catalyzed uninterrupted multi-step sequences to di- and trisubstituted isoxazole derivatives from propargylic alcohols			Chairperson: Mohamed Lotfi Efrif Rachid El Gharbi
09.00 - 09.40	Plenary Lecture 5 <u>Béchir BEN HASSINE</u> <i>Université de Monastir, Tunisie</i> Helicoidal chiral molecules: Synthesis and chiroptical properties			
09.40 - 10.40	Coffee break + Poster Session 3 (P 57 - P 84)			
Oral Communications - Fifth Session				
	Room A - Chairperson : Rafaâ BESBES		Room B - Chairperson : Hédi M'RABET	
	Com.	communicating	Com.	communicating
10.40 - 10.55	OC-21 A	Imen ZGHAB	OC-21 B	Iyadh AOUANI
10.55 - 11.10	OC-22 A	Asma SAADAOU	OC-22 B	Soumaya SLAMA
11.10 - 11.25	OC-23 A	Ines CHNITI	OC-23 B	Tarak SAIED
11.25 - 11.40	OC-24 A	Mohamed ALI SOUSSI	OC-24 B	Mohamed Ali TABARKI
11.40 - 11.55	OC-25 A	Nejib DWADNIA	OC-25 B	Jamil KRAIEM
11.55 - 12.25	Invited Lecture 6 <u>Michel BALTAS</u> <i>ENSICAEN, Université de Caen, Basse-Normandie, France</i> Synthesis and evaluation of potential inhibitors of <i>Mycobacterium tuberculosis</i> bearing amino heterocyclic cores			Chairperson: Taïcir Ben Ayed Jacques Maddaluno
12.25 - 13.05	Plenary Lecture 6 <u>Antonio ROMEROSA</u> <i>University of Almeria, Spain</i> Isomerization of allylic-alcohols in water mediated by water soluble ruthenium complexes containing PTA derivatives PTA=1,3,5-triaza-7-phosphatricycle[3.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{3,7}]decane)			
13.05	Awards distribution for the 3 top poster communications and closing ceremony			
13.15	Lunch and leaving the hotel			



Speakers' CVs & Abstracts

T
A
I
L
L
E
F
E
R

M
A
R
C

Fonction: Directeur de recherches au CNRS.
Responsable de l'équipe: *Méthodologie de synthèse moléculaire*.

Unité de recherche: Institut Charles Gerhardt Montpellier - UMR 5253 – Lab. AM₂N

Adresse : ENSCM - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

8 rue de l'Ecole Normale, 34296, Montpellier cedex 05. FRANCE

Tel. : 00 33 (4)67 14 43 52 / 06 12 86 50 57.

E.mail : marc.taillefer@enscm.fr



Education & Academic Career

- | | |
|-----------------|--|
| Thèse | Tkatchenko .I .Prof -(90-1987) Toulouse of Sabatier Paul University
.Brunet J.J &
.reactions carbonylation and arylation in systems catalytic Iron |
| Post-Doc | <i>Technische Universität München</i> (1990 - 1991). Prof. W. A. Herrmann.
Synthesis and application of rhenium complexes. |
| CNRS | <i>Centre National de la Recherche Scientifique</i> .
CNRS charges at the CNRS (<i>National Centre of the Scientific Research</i>)- (1992-2003)
Research Director at CNRS. Head of the Team: Molecular Synthesis Methodology (2003-) |
| SCF | <i>French Chemical Society (SCF)</i>
<i>Vice-president of the SCF</i> (2009-)
<i>President of the Organic Division of the SCF</i> (2012-) |

Research Interests

- Synthesis, reactivity and applications of phosphonium ylides.
- Copper and/or iron catalyzed arylation of nucleophiles (formation of C-N, C-O, C-C bonds) and applications in life sciences. Metal-free arylation of nucleophiles.
- Piria reaction, catalyzed reduction of unsaturated compounds.
- Mechanistic studies.

Awards and Honnors

- **European parliament (13 nov 2013)**. Invitation of the MEP Gutiérrez-Cortines (inter group Climate change) to present at the European Parliament the roles and challenges of the sustainable chemistry in the society.
- **European Sustainable Chemistry Award 2012** obtained for works in sustainable chemistry, from *EuCheMS* with support of *EEA*, *SusChemEurope* & *CEFIC* (European Chemical Industry Association).
- **French Academy of Sciences: Clavel-Lespiau 2010 Award**, for works in organic synthesis.
- **ADER: Awards "Innovation: Research – Industry" (2003)**.

Metal Catalyzed Arylation of Nucleophiles

Marc Taillefer

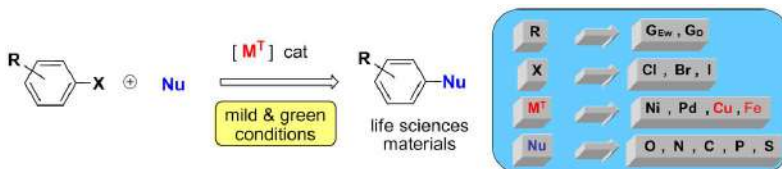
Institut Charles Gerhardt de Montpellier, ENSCM, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34096 Montpellier, France

Email: marc.taillefer@enscm.fr

Web page: <http://am2n.enscm.fr/Taillefer-group/Website/Home.html>

N-, O-, C- or S-arylation of nucleophiles from aromatic halides occurs with high yields using original Copper and/or Iron - based catalytic systems.^[1] Mildness, low cost and simplicity are features of our methodologies, which make them particularly well suited for industrial scale syntheses where financial and environmental issues are of greater concern. In 2007, the first tones of target molecules have been produced by this copper technology^[2], which will probably assert its position in the industry over the next decades.

Investigations concerning the mechanism will be also presented.^[3]



References

1. a) Cristau, H.J., Cellier, P.P., Spindler, J.-F., Taillefer, M. *Chemistry, a European Journal*, 10, **2004**, 5607. b) M. Taillefer, N. Xia, A. Ouali *Angewandte Chemie*, **2007**, 46(6), 934. c) F. Monnier, M. Taillefer *Angewandte Chemie*, **2009**, 18, 6954. d) N. Xia, M. Taillefer *Angewandte Chemie*, **2009**, 48, 337. e) G. Danoun, A. Tlili, F. Monnier, M. Taillefer *Angewandte Chemie*, **2012**, 51, 12815. f) D. Toummine, F. Ouazzani, M. Taillefer *Organic Letters*, **2013**, 15(7), 1764.
2. a) M. Taillefer, P.P. Cellier, H.-J. Cristau, J.-F. Spindler, **2001** Fr 16547 (WO 03053885). b) *ibid* **2002** US 10/159,506 (US 030171593) and **2002** US 10/159,829 (US 030236413).
3. a) Ouali, A., Spindler, J. F., Jutand, A., Taillefer, M. *Organometallics*, **2007**, 26, 65. b) Ouali, A., Spindler, J. F., Jutand, A., Taillefer, M. *Adv. Synth. Cat.*, **2007**, 349, 1906. c) Mansopur, M., Giacomazzi, R., Ouali, A., Jutand, A., Taillefer, M. *Chem. Commun.*, **2008**, 6051. d) H. Kaddouri, V. Vicente, A. Ouali, F. Ouazzani, M. Taillefer *Angewandte Chemie*, **2009**, 48, 333. e) Lefevre G., Franc G., Tlili, A., Adamo C., Taillefer M., Ciofini I., Jutand A. *Organometallics*, **2012**, 22, 7694. f) Lefèvre G., Tlili A., Taillefer M., Adamo C., Ciofini I., Jutand A. *Dalton Trans* **2013**, 42, 5348.

Professor of Organic Chemistry

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay,
Université de Paris-Sud, F-91405 Orsay, France
 Tel. : 33 1 69 15 73 91 ; Fax : 33 1 69 15 46 79 ;
 cyrille.kouklovsky@u-psud.fr



Current Research Projects

- Synthetic Methodology: heterocycloaddition reactions
- Total synthesis of natural products: alkaloids, polyketides, peptides
- Asymmetric synthesis of aminoacids

Experience

Professor of Organic Chemistry, Université de Paris-Sud	Since 2003
Chargé de Recherches CNRS	1995-2003
Director: Prof. Y. Langlois, Université de Paris-Sud	
Postdoctoral Studies	1991-1994
Director: Prof. S. V. Ley, University of Cambridge, UK; Project: "Total Synthesis of Rapamycin"	

Diploma

Habilitation (HDR)	19/05/2000
Thesis	14/11/1989
Director: Dr. Y. Langlois, ICSN, CNRS, Gif-sur-Yvette, France; Project: "Asymmetric cationic Diels-Alder reactions with chiral α -unsaturated oxazolines"	

Responsibilities

- Head of Research team
- Secretary of the Division of Organic Chemistry of the French Chemical Society
- Head of post-Graduate Studies in Organic Chemistry at Paris-Sud University.

Recent Publications (total of 66):

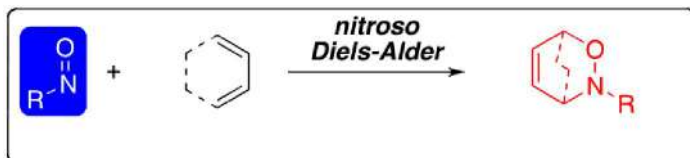
1. "Stereodivergent synthesis of piperidine alkaloids by ring-rearrangement metathesis/reductive lactam alkylation of nitroso-Diels-Alder cycloadducts" V incent,G.; Karila,D.; Khalil,G.; Sancier,P.; Gori,D.; Kouklovsky,C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9358-9365.
2. "Stereoselective Synthesis of Oxaspirannic Building Blocks by Regioselective Nitroso Diels-Alder Reaction" Sancier,P.; Gori,D.; Kouklovsky,C.; V incent,G. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5557-5560.
3. "Original β , γ -diamino acid as an inducer of a γ -turn mimic in short peptides" Thétiot-Laurent,S.; Bouillière,F.; Baltaze,J.P.; B risset,F.; Feytens,D.; Kouklovsky,C.; M iclet,E.; A léria,V. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9660-9663.
4. "FeCl₃-Mediated Friedel-Crafts Hydroarylation with Electrophilic N-Acetyl Indoles for the Synthesis of Benzofuroindolines" Beaud,R.; Guillot,R.; Kouklovsky,C.; V incent,G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12546-12550.
5. "Memory of Chirality of Tertiary Aromatic Amide: Application to the Asymmetric Synthesis of (S) α -MethylDOPA" M ai,T.T.; V iswanbharan,B.; Gori,D.; Kouklovsky,C.; A léria,V. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8797-8801.
6. "Absolute Asymmetric Synthesis of Tertiary α -Amino Acids" M ai,T.T.; B ranca,M.; Gori,D.; Guillot,R.; Kouklovsky,C.; A léria,V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4981-4984.
7. "Constrained α /gamma-peptides: a new stable extended structure in solution without any hydrogen bond and characterized by a four-fold symmetry" Bouillière,F.; Feytens,D.; Gori,D.; Guillot,R.; M iclet,E.; Kouklovsky,C.; A léria,V. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1982-1984.
8. "Ring-rearrangement metathesis of Nitroso Diels-Alder cycloadducts" V incent,G.; Kouklovsky,C. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2972-2980.
9. "Access to beta,gamma-diamino acids. Application to the synthesis of 3-deoxyaminostatine" Bouillière,F.; Guillot,R.; Kouklovsky,C.; A léria,V. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 394-399.
10. "Stereodivergent Synthesis of Substituted N,O-Containing Bicyclic Compounds by Sequential Addition of Nucleophiles to N-Alkoxybicyclocetams" V incent,G.; Guillot,R.; Kouklovsky,C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1350-1353.

HETEROCYCLOADDITIONS IN THE SYNTHESIS OF NATURAL PRODUCTS

Cyrille Kouklovsky

*Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR CNRS n°8182)
Université de Paris-Sud, Orsay*

Heterocycloadditions are valuable tools for heterocycle synthesis or for the selective functionalisation of acyclic systems. For many years, we have been interested in the development of nitroso Diels-Alder reaction for regio- and stereoselective an inhydroxylation of dienes. In this presentation, we will focus on the synthesis of alkaloids or polyketide natural products using the nitroso Diels-Alder reaction as the key-step for the selective synthesis of highly functionalized building blocks.



References:

1. "Regio- and Stereochemical Studies on the Nitroso Diels-Alder Reaction with 1,2-Disubstituted Dienes" Galvani, G.; Lett, R.; Kouklovsky, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15604.
2. "Stereodivergent synthesis of piperidine alkaloids by ring-rearrangement metathesis/reductive lactam alkylation of nitroso-Diels-Alder cycloadducts" Vincent, G.; Karila, D.; Khalil, G.; Sancibrao, P.; Gori, D.; Kouklovsky, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9358-9365.
3. "Stereoselective Synthesis of Oxaspirannic Building Blocks by Regioselective Nitroso Diels-Alder Reaction" Sancibrao, P.; Gori, D.; Kouklovsky, C.; Vincent, G. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5557-5560.
4. "Ring-rearrangement metathesis of Nitroso Diels-Alder cycloadducts" Vincent, G.; Kouklovsky, C. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2972-2980.
5. "Stereodivergent Synthesis of Substituted N,O-Containing Bicyclic Compounds by Sequential Addition of Nucleophiles to N-Alkoxybicyclic lactams" Vincent, G.; Guillot, R.; Kouklovsky, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1350-1353.

V
I
D
A
L

V
I
R
G
I
N
I
E

Virginie Vidal was born in Paris, France.

She received her undergraduate education and a M.Sc. in Organic Chemistry from Paris-Sud University.

She obtained her PhD in 1988 under the supervision of Prof. H.P. Husson and Dr. J. Royer (Gif, France).

She then pursued postdoctoral appointments with Prof. S. Hanessian (University of Montreal, 1989-1990), Prof. P. Potier and Dr. R.H. Dodd (Gif, 1991).

She was appointed as a CNRS Associate Researcher with Prof. J.P. Genet at Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

She is currently Research Director at Chimie ParisTech (Paris, France).

Her research interests focus on transition-metal catalysis and metallo-organocatalysis for atom- and step-economical reactions and the design of atropisomeric ligands (Synphos and Difluorophos) for asymmetric catalysis. The synthesis of biorelevant targets is also a focus in her group.

She was Chair of the Division of Organic Chemistry of the French Chemical Society (2009-2012).

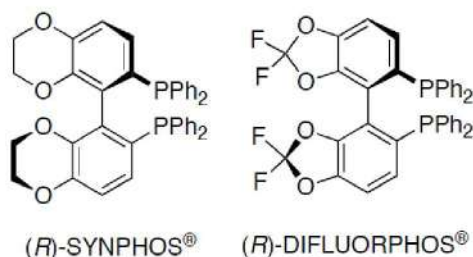


Metal-Catalyzed Reactions: Synthetic Applications

Virginie DAL

*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – Chimie ParisTech
Institut de Recherche de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris cedex 05, France
virginie.dal@chimie-paristech.fr*

Over the past few years, significant research has been directed toward the development of new methods for synthetic efficiency and atom economical processes. Among them, the potential of transition metal catalyzed reactions has been steadily demonstrated, as they provide a direct and selective way toward the synthesis of highly valuable products. We have been engaged in a project dedicated to the development of catalytic methods for the synthesis of bio-relevant targets. More specifically, we have been interested in hydrogenation and transfer hydrogenation reactions, which provide important catalytic approaches to fine chemicals. There is no doubt that chiral ligands are at the heart of any enantioselective homogeneous process. In this context, our contribution to this field is the development of atropisomeric diphosphanes named SYNPHOS and DIFLUORPHOS with complementary stereoelectronic properties. Some recent applications in this field will be presented.



L
A
K
H
D
A
R

S
A
M
I

Doctor

LCMT Caen
6, Boulevard Maréchal Juin 14050
Caen-France



RESEARCH INTERESTS

Physical Organic Chemistry, Phosphine Borane Chemistry, and Organocatalysis

PROFESSIONAL EXPERIENCES

01/2013 – Assistant Professor of Organic Chemistry ("chargé de recherche CNRS" (CR1)) at ENSI Caen (France) ; CALIPSO-Group (Director : Prof. Annie-Claude Gaumont);

01/2007–12/2012 Postdoctoral research associate with Prof. Herbert Mayr (Ludwig-Maximilians-Universität München) ;

2003–2006 PhD with Prof. François Terrier and Prof. Taoufik Boubaker, University of Versailles, France) and (University of Monastir, Tunisia).

AWARDS & DISTINCTIONS

- Thieme Chemistry Journal Award 2013;
- Römer Award for postdoctoral research of the Dr. Klaus Römer Foundation;
- Alexander von Humboldt Fellowship;
- Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) Fellowship.

PUBLICATIONS

29 publications + 4 invited lectures

Structures and Reactivities of Intermediates in Organocatalytic Reactions

Sam i Lakhdar

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique
UMR CNRS 6507, ENSICAEN-Université de Caen Basse-Normandie
6 Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen
sam.i.lakhda@ensicaen.fr

In previous work, Mayr et al. have shown that the rates of various electrophile–nucleophile combinations can be described by the linear free energy relationship, in which an electrophile is characterized by one parameter (E°) and a nucleophile by a nucleophile specific parameter (N°) and a solvent dependent parameters s_N .

$$\lg k_2 (20^\circ\text{C}) = s_N (N^\circ + E^\circ) \quad (1)$$

As most organocatalytic processes involve nucleophile–electrophile combinations as key steps,^[1] we have started, in collaboration with Professor Herbert Mayr (LMU–Munich), a research program isolating reactive intermediates and studying their reactivities towards electrophiles or nucleophiles.



In this lecture we report on the structures and reactivities of various iminium ions and enamines derived from chiral secondary amines. Scope and limitations of the use of various organocatalysts in iminium– as well as enamine-activated reactions will be discussed.^[2]

References

1. Erkkila, A.; Majander, I.; Pihko, P. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5416–5470.
2. a) F. An, S. Paul, J. Ammer, A. R. O'Fial, P. Mayer, S. Lakhdar, H. Mayr *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 550–555; b) S. Lakhdar, B. Maji, H. Mayr *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5739–5742; c) S. Lakhdar, H. Mayr *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1866–1868. d) S. Lakhdar, R. Appel, H. Mayr *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5034–5037. e) T. Kanzian, S. Lakhdar, H. Mayr *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9526–9529.

P R U n E t J O Ë L L E

Date of birth: October 20, 1964, one child.
5 Beech Avenue Bearsden G61 3EU, UK
tel : +44 141 569 9410 (home)

WesCHEM

School of Chemistry, University of Glasgow,
Joseph Black Building, University Avenue
Glasgow G12 8QQ, UK
tel : +44 141 330 8774 (work)
joelle.prune@glasgow.ac.uk



DIPLOMAS

- 1999: **Habilitation à Diriger les Recherches, Université Paris X1 (Orsay).**
- 1987-1993: **Ph.D., Harvard University**, with Professor David A. Evans.
Studies directed towards the synthesis of polyacetate-derived natural products.
- 1984-1987: **Ecole Normale Supérieure.**
Master of Chemistry.
Research in the laboratory of Professor Marc Julia at Ecole Normale Supérieure:
synthesis of the spiroketal portion of antihelmintic Avermectin.

RESEARCH

- 1993-2003: **CNRS** (Centre National de la Recherche Scientifique)
Chargée de Recherche,
Ecole Polytechnique, Laboratory of Organic Synthesis (DCSO).
- 2003-2009: Promoted as Directrice de Recherche, **CNRS**.
Synthesis of biologically active natural products such as Taxol, Dolabelide, and Hexacyclinic Acid. Study of the ring-closing and cross metathesis. New methodologies for the synthesis of chiral 1,3-diols.
- 2009-Present: Senior Lecturer, **University of Glasgow**, Head of Organic Chemistry.

TEACHING

- 1998-2013: Professeur Chargée de Cours, **Ecole Polytechnique**.
- 2009-Present: Senior Lecturer, **University of Glasgow**, Head of Organic Chemistry.

MISCELLANEOUS

- Bronze medalist of the CNRS, 2002.
- Member of the Board of the Organic Division of the French Chemical Society (2003-2011).
- Member of the Board of the French-Japanese Society of Fine and Medicinal Chemistry.
- Japanese Society for the Promotion of Science Fellowship, 2010.

PUBLICATIONS AND LECTURES

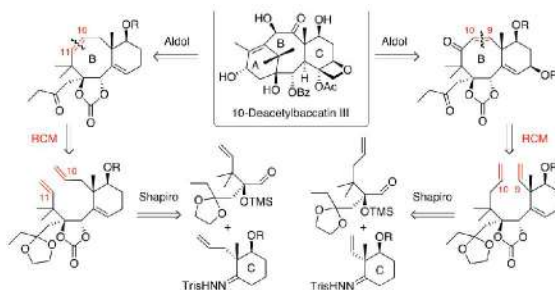
- 48 publications, 3 book chapters.
- 106 invited lectures, 3 communications.

TAXOL: SYNTHESIS AND METATHESIS

Joelle Prunet

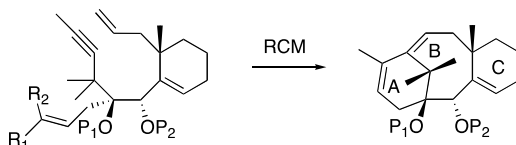
School of Chemistry, University of Glasgow
Joseph Black Building, University Avenue, Glasgow G12 8QQ, UK

Taxol and taxotere are powerful antitumor agents which have been approved by the FDA in the United States in 1992 and 1996 respectively, and which are used against a number of important human cancers. These two compounds can be prepared by hemisynthesis from 10-deacetylbaccatin III. We envisioned two retrosyntheses for this product, involving a ring-closing metathesis (RCM) to close the eight-membered B ring between C9 and C10 or C10 and C11, and a Shapiro coupling to synthesise the RCM precursors.



A diastereoselective synthesis of RCM precursors will be shown, as well as the formation of cyclooctenes encompassing the BC-ring system of taxol. Emphasis will be put on influence of the diol protecting group on the outcome of the RCM step.

Finally, an ene-yne-ene RCM cascade directly forming the ABC tricycle of taxol will be presented.



References

1. (a) Bourgeois, D.; Pancrazi, A.; Ricard, L.; Prunet, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 725-728.
(b) Bourgeois, D.; Mahuteau, J.; Pancrazi, A.; Nolan, S. P.; Prunet, J. *Synthesis* **2000**, 869-882.
2. a) Schiltz, S.; Ma, C.; Ricard, L.; Prunet, J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5438-5443.
(b) Ma, C.; Schiltz, S.; LeGoff, Xavier F.; Prunet, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7314-7323.
3. Letort, A.; Aouzal, R.; Ma, C.; Long, D. L.; Prunet, J. *Org. Lett. in press*.

B
R
U
N
E
A
U

C
H
R
I
S
T
I
A
N

Doctor
Born: September 26, 1951

**Professional situation :**

Researcher at C N R S.
Head of the "Organometallic Catalysis & Fine Chemistry Laboratory"
UMR 6226 : Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Campus de Beaulieu
35042 RENNES CEDEX, France
Phone : +33 2 23 23 62 83 ; Fax : +33 2 23 23 69 39
e-mail: christian.bruneau@univ-rennes1.fr
<http://scienceschimiques.univ-rennes1.fr/catalyse/personnels/interface/CB.htm>

Formation :

- 1991 Habilitation for direction of research, Rennes
- 1979 Doctorate, Rennes (Organic and environmental chemistry)
- 1976 Master degree in Environmental Chemistry, Rennes
- 1974 Engineer in Chemistry, Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen

Career :

- 2012: director of the Centre for Catalysis and Green Chemistry (Rennes)
- 2006-2011: Director of the "Catalysis & Organometallics laboratory" within the Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226
- 2000-2005: Director of the research laboratory UMR 6509 "Organometallics and Catalysis"
- 1986: Mobility to the University of Rennes with topic mobility
- 1980: Recruited at CNRS at the National School of Chemistry in Rennes

Scientific activities :

- > 280 publications, including 27 book chapters and 18 review articles, co-editor of 3 books, 8 patents, H index: 45; >7000 citations (web of knowledge)
- 67 invited conferences (universities and industry)
- 30 invited lectures in international conferences
- 65 communications at international conferences
- 110 co-signed participations in conferences
- supervisions and co-supervisions : 35 theses, 4 post-doctors
- member of 96 thesis juries
- co-organizer of about ten international symposia and scientific meetings
- international cooperation with European partners, Russia, India, China, Tunisia, Algeria

Research topics :

- Homogeneous catalysis with transition metal complexes / clean processes / atom economy
- Selective transformations with ruthenium catalysts – Olefin and enyne metathesis, selective formation of C-C and C-O bonds, allylation
- Metathesis for biomass transformations (unsaturated amino acid derivatives, terpenes and fatty acid derivatives)
- Directed activation and functionalization of aromatic sp^2 C-H bonds
- Functionalization of inert sp^3 C-H bond involving catalytic hydrogen transfer sequences
- Cascade catalytic reactions
- Enantioselective catalysis and optically active compounds (hydrogenation and allylation, Ru, Ir & Rh catalysts)

Awards :

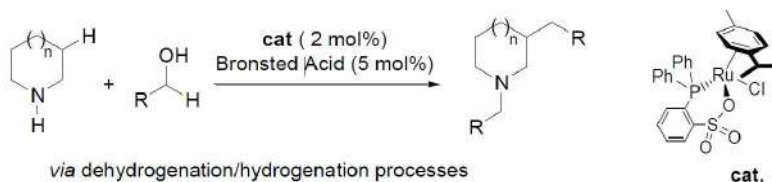
- Award from the Coordination Chemistry Division of the **French Chemical Society** 2008
- Paul Langevin Prize 2012, **French Academy of Sciences**

sp³C-H FUNCTIONALIZATION VIA METAL-CATALYZED HYDROGEN TRANSFER PROCESSES

Christian Bruneau, Mathieu Achard, Basker Sundararaju, Zhou Tang,
Zeyneb Sahli, Gangavaram V. M. Sharma, Fan Jiang

*a) UMR 6226: CNRS – Université de Rennes, Institut des Sciences Chimiques de Rennes,
Organométalliques: Matériaux et Catalyse, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)
Email: christian.bruneau@univ-rennes1.fr*

Due to their relevance in the synthesis of pharmaceuticals and fine chemicals, the search for efficient and environmentally benign protocols to prepare functionalized amines is a highly active research area in catalysis. Among these protocols, N-alkylation via hydrogen (auto)transfer processes fulfills the criteria of sustainability and green chemistry with the generation of water as only side product [1,2]. Recently, we have developed a new class of ruthenium and iridium complexes featuring phosphinesulfonate ligands and demonstrated their high efficiency in catalytic transformations involving hydrogen transfer processes [2,3]. Taking advantage of this reactivity, we have developed catalytic tandem processes to functionalize the C(3)-H bond of cyclic amines in order to get access to various C(3)-alkylated amines [4,5]. We have also shown their efficiency in enantioselective hydrogenation of non-functional aromatic ketones [6]. Details of these transformations, especially the crucial role of the bifunctional phosphinesulfonate ligand will be discussed.



Keywords: ruthenium catalysis, iridium catalysis sp³C-H bond functionalization, hydrogen transfer

References

- [1] G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 2010, 110, 681.
- [2] B. Sundararaju, Z. Tang, M. Achard, G. V. M. Sharma, L. Toupet, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* 2010, 352, 3141.
- [3] B. Sundararaju, M. Achard, G. V. M. Sharma, C. Bruneau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 103401.
- [4] K. Yuan K., F. Jiang, Z. Sahli, M. Achard, T. Roisnel, C. Bruneau, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8876.
- [5] Z. Sahli, B. Sundararaju, M. Achard, C. Bruneau, *Green Chem.* 2013, 15, 775.
- [6] F. Jiang, K. Yuan, M. Achard, C. Bruneau, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 10343

CNRS research Director
Head of the "Laboratoire de Chimie Moléculaire"
Ecole Polytechnique UMR9168
Route de Saclay
F-91128 Palaiseau
Tel: 01.69.33.44.12
E-mail: corinne.gosmini@polytechnique.edu
Website: www.dcp.h.polytechnique.fr



Research

C-C and C-N bond formations reaction catalyzed by cobalt salts involving either the cobalta-catalyzed in situ formation of organozinc derivatives or reductive coupling.

Diploma

- 1992 : PhD Université P. et M. Curie (Paris VI)
- «Chiral fluoroepoxyalcohols : synthesis and reactivity» PhD director : Pr. J. Normant
- 2001 : Habilitation (Université Paris XII)

Career :

- Oct. 1993- : CNRS researcher « Laboratoire Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique » à Thiais directed by Pr. Périchon .
- 2004- : leader of her own team after the departure of Pr. Périchon
- 2005 : CNRS Research Director
- 2007 : Transfer to « Laboratoire Hétéroéléments et Coordination », Ecole Polytechnique, Palaiseau
- 2013: Direction of UMR7653
- Since January 2014: Direction of UMR9168

Scientific production

- 70 papers in international peer-reviewed journals among which 4 chapters in synthetic chemistry books, 9 patents
- 15 invited conferences

Teaching

2000-2010: Teaching organic Chemistry in IUT Vitry s/ Seine
2010- : Co-director for the teaching of experimental chemistry at the Ecole Polytechnique.

Administrative duties

Member of the direction and treasurer of the organic chemistry division of the French Chemical Society

Conference Organization

- Member of the organizing comity of JCO 2010 and 2013 (Palaiseau)
- Member of the organizing comity of the day dedicated to the memory of P. Le Floch, may 2011
- Member of the organizing comity of Journées de Chimie de Coordination 2010, Palaiseau
- Member of the organizing comity of GECOM CONCOORD 2008, Dourdan, Essonne

Cobalt-catalyzed formation of C-C and C-N bonds

Corinne GOSMINI

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Ecole Polytechnique, CNRS, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex, France.

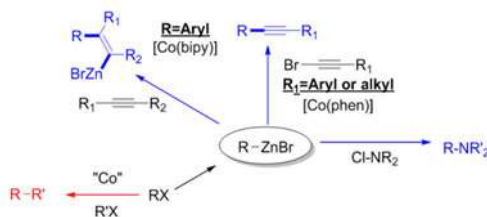
corinne.gosmini@polytechnique.edu

The role of Cobalt as a transition-metal catalyst for organic reactions has long been confined to cyclisation reactions, eg. [2 + 2 + 2] cyclisations or Pauson-Khand reaction. In the last few decades, however, a new type of reactivity was discovered in carbon-carbon or carbon-nitrogen bond forming reactions. Our group in particular used cobalt salts for a variety of reactions, from arylzinc halides synthesis to direct reductive cross-coupling reactions.

In situ generated cobalt complexes can be used to catalyze the cross-coupling between organozinc halides and various organic halides in order to form C-C bonds. These arylzinc bromides are prepared using cobalt-catalysis and no additional catalyst is needed for the subsequent cross-coupling reaction. An efficient cobalt catalyzed electrophilic amination of arylzinc species has also been achieved to form C-N bonds.

However, the preliminary preparation of organometallic reagents can be challenging. consequently, our group has developed chemical processes that avoid the stoichiometric organometallic formation step by directly activating the organic halide. Some examples will be shown in this presentation.

These reactions are highly functional-group tolerant, and a variety of compounds, were easily obtained in very simple operating conditions.



- (a) Fillon, H.; Gosmini, C.; Périchon, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3867–3870; (b) Kazmierski, I.; Gosmini, C.; Paris, J.M.; Périchon, J. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 6417; (c) Gosmini, C.; Amatore, M.; Claudel, S.; Périchon, J. *Synlett*, **2005**, 2171.
- Knappke, C. E. I.; Grupe, S.; Gärtner, D.; Corpet, M.; Gosmini, C.; Jacobi von Wangelin, A. *Chem. Eur. J.* **2014** DOI: 10.1002/chem.201402302
- Corpet, M.; Bai, X.; Gosmini, C. Submitted
- Qian, X.; Yu, Z.; Auffrant, A.; Gosmini, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6225
- For a recent example, see : Qian, X.; Auffrant, A.; Fellouat, A.; Gosmini, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10402

Head of LG Medicinal Chemistry

LGCR SCP
Sanofi R&D Montpellier



EDUCATION:

- B.S. degree from the University of Monastir in Tunisia
- Ph.D. in Organic chemistry from Orsay University / ICSN Gif sur Yvette under the supervision of B. C DAS.

PROFESSIONAL CONTRIBUTIONS:

25 years at Sanofi Group:

- 10 years in CNS field, Former Synthélabo in Paris Area:
 - Alzheimer / Cognition disorder and Parkinson diseases
 - Depression.
- 10 years in
 - Immuno-Oncology at Sanofi-synthélabo 2000-2005 and Oncology at Sanofi-Aventis 2005-2010 (Montpellier)
 - Chemokine and inflammation
 - Phenotypic Drug discovery
 - Epigenetic.
 - Cancer Metabolism
 - Kinases.
- Since 2010 at Sanofi LGCR in charge of Medicinal Chemistry in Montpellier in support to Therapeutic units:
 - Aging and pain research
 - Therapeutic vaccination in collaboration with Boston Hub.

CONTRIBUTION TO THE ACADEMIC WORLD:

- Expert at the French Research Agency (ANR). Comité d'évaluation SIMI7
- Member of the "Organic Chemistry Division Bureau" of the French Chemical Society
- Member of Scientific Advisory board of the Société de chimie Thérapeutique
- Member of the scientific Board of Institut Carnot Montpellier.
- Member of the American Chemical Society

PATENTS-PUBLICATIONS:

80 International publications including 58 patents

AWARD:

2011 Industrial Prize from the "Société chimique de France"

PERSONAL:

Married, 3 Daughters

THE DRUG DISCOVERY CHALLENGE: The right molecular entity to meet the patient's needs

Samir JEGHAM, Sanofi R&D / LGCR

371, Rue du Pr. J. Blayac 34184 MONTPELLIER
Samir.jegham@sanofi.com

A better understanding of the biological processes underlying the diseases coupled to the complexity of these processes, led the medicinal chemist to think and practice drug discovery differently. Indeed, the classical and linear approaches from the High Throughput Screening (HTS) of corporate collections to lead optimization using a classical med. chem. tool box is not sufficient to meet the need of disease complexity, safety and Intellectual property (I.P.) concerns.

During the recent years, many alternative approaches have been followed to enhance drug discovery:

- Tools for target validation-identification, or in-vivo proof of concept.
- Pharmaceutical criteria enhancement, like absorption, solubility, non-oral delivery (topical, inhalation, ocular and otic delivery).
- Tissue-specific delivery (brain penetration, tumour cell delivery)
- Secure I.P. position
- Etc...

The Medicinal Chemistry Swiss Army Knife is more and more diversified.

In this lecture, I will highlight the major advancements in these areas and others, by considering their benefits and drawbacks, the rationale/processes for their selection/consideration, current status & perspective.

Né le 02/04/1971
MCF

ENSCM- Institut Charles Gerhardt UMR5253
Equipe AM2N
8 Rue de l'Ecole Normale, 34000 Montpellier.
Emmanuel.vrancken@enscm.fr
Tel 04 67 14 72 21



Parcours professionnel

Sept 2009-	Mutation à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.
Sept 2001-Aout 09	MCF à l'Université Pierre et Marie Curie.
Oct 2000-Sept 01	Chercheur Post-Doctoral à l'Université de l'Indiana (IU - USA ; Pr. D. R. Williams)

Titres et diplômes

Juillet 2007	Habilitation à Diriger des Recherches UPMC.
Oct 2000	Thèse de Doctorat de l'UPMC (Pr. A. Alexakis, Dr. P. Mangeney).
1997	DEA chimie organique fine, UPMC.

Thème de recherche et mots clés :

Chimie organométallique, catalyse, fer, or, cuivre, synthèse d'hétérocycles polyfonctionnels, synthèse asymétrique, études mécanistiques (en collaboration avec des théoriciens (Pr. H Gérard, UPMC) et des spécialistes de la RMN (Dr. J. Maddaluno, Pr Assan Oulyadi, IRCOF, Rouen)

Activités en matière d'administration et autres responsabilités collectives :

Délégué à la formation doctorale à l'ENSCM, délégué à la formation continue, référent du Pole Entrepreneuriat Etudiant LR pour l'ENSCM, président de la commission formation de ce PEE.

Nombre de publications/brevets:

3 chapitres de livre (2 patai, 1 Comprehensive Organic Synthesis II)), 28 publications, h index = 14

Publications représentatives

- "1,3-Li/H shift of 1-Aryl-1,2-alkadienyl reagents: an experimental and theoretical study" Alouane, N.; Bentayeb, K.; Vrancken, E.; Gérard, H.; Mangeney, P. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 45-48.
- "A dual gold-iron catalysis for a one-pot synthesis of 2,3-dihydroisoxazoles from propargylic alcohols and N-protectedhydroxylamines" Debleds, O.; DalZotto, C.; Vrancken, E.; Campagne, J.-M.; Retaillieu, P. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1991-1998.
- "A Versatile Iron-Catalyzed Protocol for the One-Pot Synthesis of Isoxazoles or Isoxazolines from the Same Propargylic Alcohols" Debleds O.; Gayon E.; Ostaszuk E.; Vrancken, E.; Campagne, J.M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12207-12213
- "Diastereodivergent Behavior of Alkyl versus Cyano Allenylcuprates toward Aldehydes: A Key Role for Lithium" Vrancken, E.; Gerard, H.; Linder, D.; Ouizem, S.; Alouane, N.; Roubineau, E.; Bentayeb, K.; Marrot, J.; Mangeney, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10790-10802.
- "Transition Metal Catalyzed Uninterrupted Four-step Sequence to Access Trisubstituted Isoxazoles" Gayon, E.; Quinonero, O.; Lemouzy, S.; Vrancken, E.; Campagne, J.-M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6418-6421.
- "Stereoselective and Catalytic Access to beta-Enaminones: an Entry to Pyrimidines" Gayon, E.; Szymczyk, M.; Gerard, H.; Vrancken, E.; Campagne, J.-M. *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 9205-9220.
- "Chiral Aryl-Copper(III) Electrophiles: New Opportunities in Catalytic Enantioselective Arylations and Domino Processes" Rousseaux, S.; Vrancken, E.; Campagne, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10935-10935.

VERSATILE TRANSITION METAL-CATALYZED UNINTERRUPTED MULTI-STEP SEQUENCES TO DI- AND TRISUBSTITUTED ISOXAZOLE DERIVATIVES FROM PROPARGYLIC ALCOHOLS.

Eric Gayon, Emmanuel Vrancken and Jean-Marc Campagne

*Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR 5253 UM2, CNRS, ENSCM, UMI; AM2N
8 Rue de l'Ecole Normale -34296 Montpellier Cedex 5
emmanuel.vrancken@enscm.fr*

Increasing research efforts are directed toward the development of new methodologies with high synthetic efficiency and atom economy. To achieve this goal, synthetic chemists have shown great interest for one-pot, multi-step sequences of reactions. These are inherently more efficient since they avoid the isolation and purification of intermediates required for traditional iterative synthetic methods.^[1] Isoxazole derivatives exert interesting biological activities and are core components of many pharmaceutically valuable compounds^[2]. In this communication, our efforts to build up uninterrupted multi-step one-pot sequences to obtain fully various isoxazoles and isoxazolines derivatives from readily available propargylic alcohols using Fe, Au and Pd catalysts will be presented^[3].

Key words: Hetrocycles, catalysis, iron, gold, palladium, DFT calculations.

References

1. Vaxelaire, C.; Winter, P.; Christmann, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 2.
2. (a) Sperry, J.; Wright, B. *Curr. Opin. Drug Discov. Devel.* **2008**, 8, 723. (b) Giomi, D.; Cordero, F.; Machetti, F. *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katriski, A. R., Ramsden, C. A., Scriven, E. F. V., Taylor, R. J. K., Joule, J. Eds.; Elsevier: Oxford, UK, **2008**; Vol. 4, p 365. (c) Wakefield, B. J. in *Sciences of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*, Vol. 11 (ed.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart **2001**, pp.229-288. (d) Pinho e Melo, T.M.V.D., *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 925-958.
3. (a) Debleds, O.; DalZotto, C.; Vrancken, E.; Campagne, J.-M.; Retaillieu, P. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1991-1998. (b) Debleds Olivier; Gayon Eric; Ostaszuk Emilie; Vrancken, E.; Campagne, J.M. *Chem. Eur J.* **2010**, 16, 12207-12213. (c) Gayon, E.; Debleds, O.; Nicouleau, M.; Lamaty, F.; van der Lee, A.; Vrancken, E.; Campagne, JM J. *Org. Chem.* **2010**, 75, 6050-6053. (d) Debleds, O.; Gayon, E.; Vrancken, E.; Campagne, JM Beilstein J. *Org. Chem.* **2011**, 7, 866-877. (e) Gayon, E.; Quinonero, O.; Lemouzy, S.; Vrancken, E.; Campagne, JM *Org. Lett.* **2011**, 13, 6418-6421. (f) Gayon, E.; Szymczyk, M.; Gerard, H.; Vrancken, E. ; Campagne, J.-M. *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 9205-9220.

Qualifications

- State Doctoral Thesis(Ph-D), Tunis Faculty of Sciences (1986), (with distinction),
- M. Sc. Thesis, Tunis Faculty of Sciences (1982), (with distinction),
- D.E.A in Mineral Chemistry (= Diploma of Thorough Studies), Tunis Faculty of Sciences (1977)

**Employment History**

- Teacher of Physical Sciences, Lycée de Jeunes Filles Bab Jdid, Tunis (1975-1977),
- Assistant (= demonstrator), Monastir Faculty of Sciences and Techniques (1977-1983),
- Assistant lecturer, Monastir Faculty of Sciences and Techniques (1983-1988),
- Lecturer, Monastir Faculty of Sciences (1988-1993),
- Professor, Monastir Faculty of Sciences (1993-2014),
- Dean of Monastir Faculty of Sciences (1996-1999),
- Director of Monastir Institute for Preparatory Engineering Studies, since July 2002- July 2009.

Research Works

- Preparation of a D.E.A (Diploma of Thorough Studies) in mineral chemistry at Tunis Faculty of Sciences (1976-1977)
- Preparation of a M.Sc. Thesis at Tunis Faculty of Science (1979-1982)
Subject: Chemical study of *Globularia alypum* L. and pharmacological tests
- Preparation of a state doctoral thesis (Ph.D) at Tunis Faculty of Sciences (1982-1986)
Subject: Research in the field of chemically-induced asymmetric syntheses

Publications: 200**Supervision of research works**

- (55 D.E.As/ Masters),
- (17 doctoral theses = Ph.Ds) + 5 Hb
- (300 oral and poster communications),
- Conferences: 22.

International cooperation: CNRS/DGRST and CMCU projects

- Three CNRS/DGRST projects with Professors: C. Roussel(Marseille); P. Savignac (Palaiseau) and J.P. Genêt(Paris) as partners;
- Four CMCU projects with Professors: J.P. Genêt(Paris) ; R. Lamartine(Lyon); G. Peiffer (Marseille) and J.P. Genêt(Paris) as partners.

National examining boards (= examining committees)

Member of the national jury for the recruiting of chemistry lecturers (1996-1997 and 2000-2001), Member of the national jury for the recruiting of chemistry assistants (=demonstrators) (1998-1999),
Member of the national jury for the recruiting of chemistry professors (1998-1999 and 2002-2003),
President of the national jury for the recruiting of chemistry assistant lectures (2004-2005),
President of the national jury for the recruiting of chemistry lectures (2006-2007),
President of the national jury for the recruiting of chemistry assistants (2008-2009).

Other information

- Member of the national bureau of the Tunisian Chemical Society (1986-1988) and (1994-2014),
- Member of the scientific panel of Monastir Faculty of Sciences (1992-2002),
- Vice-President of Monastir martial arts club and president of the judo jujitsu section since 1993,
- President and founding member of Monastir governorate university teachers corporation sine 1992
- Vice-President of USM (= Monastir Sports Union) and president of the youth commission and scientific research (1998-1999),
- Vice-President of the Tunisian Association for the Protection of the Environment and Nature in Monastir (2001-2008),
- President of Center-Est league of Judo (Monastir-Mahdia) (2005-2009),
- Member of the Tunisian Federation of Judo (2009-2012).

Helicoidal chiral molecules: Synthesis and chiroptical properties

Béchir Ben Hassine

Faculté des Sciences de Monastir, Avenue de l'Environnement, 5019 Monastir-Tunisia

University of Monastir-Tunisia

E-mail : BechirBenHassine@fsm.rnu.tn

Helicenes constitute a class of molecules characterized by aromaticity, chirality, capability of self-assembling in columnar solid state architectures and ability to behave as organic electrical conductors. These organic molecules present left- and right-handed chiral helical structures of *M* and *P* configuration, respectively¹. Starting from the synthesis reported by Newman in 1955², a great deal of work was carried out both on carbohelicenes and heterohelicenes.

These rigid structures are particularly attractive owing to their potential as chiral ligands³, catalysts⁴ and auxiliaries⁵. When helicenes are substituted with various organic functional groups; the helical shape is maintained, but the physical properties change. Another physical property salient in the family of molecules is their incredible ability to rotate plane-polarized light. The chirality of many helicenes is on the order of $[\alpha]_D^{20} \sim 3000$ ⁶. The inherent chirality of helicenes is often the basis of many applications, such as photo-optical switches⁷, enantioselective fluorescence detectors⁸, molecular ratchets⁹ and nanoelectronic technology¹⁰.

In this conference a synthetic sequence relying on Mozoroki-Heck couplings followed by classical photocyclodehydrogenation which have been applied to various functionalized penta¹¹, hexa¹² and heptahelicenes¹³. Enantiomeric resolution of some helicenes, has been performed either by chiral HPLC or by the derivatizing methods. Complete degradation of textile dyes was achieved using metallohelixene complexes¹⁴.

1. a) A. Urbano; *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 4116.
b) C. Diedrich, S. Grimme; *J. Phys. A.*, **2003**, 107, 2524.
2. M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer; *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 77, 3420.
3. a) M. T. Reetz, E. W. Beuttenmuller, R. Goddard; *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3211.
b) S. D. Dreher, T. J. Katz, K.-C. Lam, A. L. Rheingold; *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 815.
4. I. Sato, R. Yamashima, K. Kadowaski, J. Yamamoto, T. Shibata, K. Soai; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1096.
5. a) B. Ben Hassine, M. Gorsane, J. Pecher, R. H. Martin; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1985**, 94, 759.
b) B. Ben Hassine, M. Gorsane, J. Pecher, R. H. Martin; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1986**, 95, 547.
c) B. Ben Hassine, M. Gorsane, J. Pecher, R. H. Martin; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1987**, 96, 801.
6. R. H. Martin, V. Libert; *J. Chem. Research (S)*, **1980**, 130.
7. C.-T. Chen, Y.-C. Chou; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7662.
8. M. T. Reetz, S. Sostmann; *Tetrahedron*, **2001**, 55, 2515.
9. T. R. Kelly, J. P. Sestelo, I. Tellitu; *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 3655.
10. G. Treboux, P. Lapstun, Z. Wu, K. Silverbrook; *Chemical Physics Letters*, **1999**, 301, 493.
11. a) S. Moussa, F. Aloui, and B. Ben Hassine *Synth. Commun.* **1**, 43: 268–276, 2013
b) M. Ben Braiek, F. Aloui, S. Moussa, M. Tounsi, J. Marrot, B. Ben Hassine *Tetrahedron Lett.*, **54** (2013) 5421–5425.
12. a) A. Faouzi, R. El Abed, T. Guerfel, B. Ben Hassine; *Synth. Commun.*, **2006**, 36, 1557;
b) M. Ben Braiek, F. Aloui, B. Ben Hassine *Tetrahedron Lett.*, **54** (2013) 424–426.
13. R. El Abed, B. Ben Hassine, J.-P. Genet, M. Gorsane, A. Marinetti; *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 1517.
14. a) F. Aloui, M. Jabli, and B. Ben Hassine *Synthetic Commun.* **1**, 43: 277–291, 2013.
b) F. Aloui, M. Jabli, and B. Ben Hassine. *Synthetic Commun.*, **42**: 3620–3631, 2012.

Prof. Adress : Laboratoire de synthèse et physicochimie de molécules d'intérêt biologique, UMR CNRS 5068, Université Paul Sabatier (UPS) 118 route de Narbonne,
31062 TOULOUSE CEDEX 4 (FRANCE)
Tel. 33 (0)5 61 55 62 89, Fax 33 (0)5 61 55 60 11
Date, place of birth: 27/02/59 Athens (GREECE); Nationality: French



EDUCATION

- Post-doctoral studies: ETH Zurich (Switzerland 1/96-3/97 (Pr Andrea VASELLA) « Synthesis of fused pyrrolo and triazolo sugars, potential inhibitors of glycosidases »
- Alliance program (1990-1992 ; 6 months, Manchester, UK)
- Doctorat d'État (UPS, June 1987) : « Sulfonamides fonctionnalisés inhibiteurs de la conférylalcool deshydrogénase. Synthèse, étude de complexation de l'ion Zn^{2+} , mécanisme d'hydrolyse basique et aminolyse des sulfonamoylacétates ; schéma d'inactivation enzymatique via un intermédiaire sulfine »
- Doctorat 3ème cycle (UPS, February 1984): « Inhibiteurs sulfonamoylés et sulfamoylés de la conférylalcool deshydrogénase. Synthèse, complexation et cinétique d'hydrolyse basique. Approche du mécanisme d'inhibition »
- DEA (Diplôme d'Etudes Approfondies) in Molecular Organic Chemistry, UPS, 1981, Major)
- Maîtrise (Physical Chemistry), University of Toulouse (1980, Major)

PROFESSIONAL EXPERIENCE

- Graduate Teaching Assistant at the University Paul Sabatier, Toulouse (1981-1984)
- Researcher for ROUSSEL-UCLAF FRANCE (two years grant 1984-1986)
- Post-Doctoral Researcher (1987-1988), Lab. de Synthèse et Physicochimie Organique, Toulouse
- Researcher for the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique, 1986-)
- Team leader PNASM since 2003
- Current grade: Director of Research CNRS (2004-)

MANAGERIAL, SCIENTIFIC and EDUCATIONAL RESPONSABILITIES

- Director of the « Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie de Molécules d'Intérêt Biologique » LSPCMIB, UMR 5068 (<http://spcmib.ups-tlse.fr>) : Janvier 2007- Permanent staff: 39 Non permanent staff: 45 persons per year (PhDs, post-docs, Erasmus, M1, M2, ...)
- PhDs co-direction: 15 since 1987; PhDs direction: 19. Supervising of students (L3, M1, M2R, Erasmus, DESU): 60 since 1984.
- Publications : 97 ; Invited conferences : 50
- Member of the NM4TB consortium (January 2006-june 2011) « New Medicines for Tuberculosis, Sixth Framework priority Program » Life Sciences program
- Funding member of : ITAV (Institut de Technologies en Sciences Avancées du Vivant), Toulouse, 11/2009 ; the PICT « Plateforme Intégrée de Criblage de Toulouse » platform, 2008 ; Bureau member of the GIS CNRS « Chimiothèque Nationale », Paris, 2009-
- Responsible of a valorisation project coming from my research and leading to the creation of a start-up « Syntivia » (09/2010); two compounds in the market since march 2014.

TOPICS DEVELOPED:

- Natural substances from plants possessing redox properties. Syntheses (natural and analogues) and study of their mechanisms in relation to their biological activities (antiathérogénic, antituberculous antiparasmodium antitumoral).
- Marine chemistry; total syntheses of marine alkaloids and analogues in relation to their antitumoral activities.
- Conception, design of valuable fragments (poly, hetero) aromatic, heterocyclic; synthetic methodologies for their syntheses and elaboration of molecular diversity for biological applications mentioned before
- Enzyme mechanisms studies and bioinformatics (docking...) of targeted synthesized compounds

Key words : Cinnamics, peroxides, heteroaromatics and functionalisation, oxidative couplings, diaryl and diaryl ethers, multistep syntheses, Mannich, Michael couplings, mechanochemistry, electrochemistry, radicals, enzymes, bioinformatics, complexation,

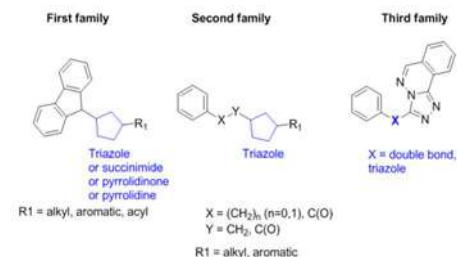
Synthesis and Evaluation of potential inhibitors of *Mycobacterium tuberculosis* bearing amino heterocyclic cores

Michel Baltas

Université de Toulouse, France
Fax: 33 (0)5 61556011; Tel: 33 (0)5 61556289;
E-mail : baltas@chimie.ups-tlse.fr

Tuberculosis caused by *Mycobacterium tuberculosis* remains a major cause of mortality worldwide with nearly three million people deaths annually. Antibiotic resistance is a growing problem in multidrug-resistant tuberculosis (MDR-MT) and in extensively drug-resistant tuberculosis (XDR-MT). More than ever, there is an urgent need to develop new potent and fast acting anti-tuberculosis drugs to combat the spread of TB.

Our own efforts have focused on the development of potential inhibitors of InhA and M. Tuberculosis drugs possessing a central amino heterocyclic core. Three different families were designed and were synthesized.



The **first family of inhibitors** was designed based on GEK structure analogues bearing succinimide and reduced succinimide rings. Synthesis and biological results of these new compounds will be presented. A few of them present good activities against InhA and promising activities against *M. tuberculosis*. The **second family** was based on ketotriazole (diketotriazole) and triazole core. Synthesis of these new families and their activities will be presented.

Among them, α,β -Diketotriazoles are a new family of inhibitors for *M. tuberculosis* and *M. tuberculosis* resistant-strains but the protein target has to be identified. The **third family** concerns derivatives of 4-alkoxy cinnamic acid. Among them, 4-isopentenylloxycinnamyl triazolophthalazine derivative was found to be 100-1800 times more active than isoniazid (INH) when tested for its ability to inhibit the growth of INH-resistant *M. tuberculosis* strains. Synthesis and activities will also be presented.

References

1. P. De, G. Koumba Yoya, P. Consant, F. Bedos-Belval, H. Duran, N. Saffon, M. Daffé, M. Baltas
Design synthesis and biological evaluation of new cinnamic derivatives as antituberculosis agents.
Journal of Medicinal Chemistry, **2011**, 54, 1449-1461.
2. C. Menendez, S. Gau, C. Lherbet, F. Rodriguez, C. Inard, M.R. Pasca, M. Baltas
Synthesis and biological activities of triazole derivatives as inhibitors of InhA and antituberculosis agents.
Eur. J. Med. Chem., **2011**, 46, 5524-5531.
3. P. De, D. Veau, F. Bedos-Belval, S. Chassaing, M. Baltas
Cinnamic derivatives in tuberculosis in "Understanding Tuberculosis-New Approaches to Fighting Against Drug Resistance" *Mycobacterium Tuberculosis/Book 2*", ISBN 979-953-307-697-2 <http://www.intechweb.org/> **2012**, chap. 15, 337-362. *Eur. J. Med. Chem.*, **2011**, 46, 5524-5531.
4. C. Menendez, A. Chollet, F. Rodriguez, C. Inard, M.R. Pasca, C. Lherbet, M. Baltas
Chemical synthesis and biological evaluation of triazole derivatives as inhibitors of InhA and antituberculosis agents *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 52, 275-283.
5. P. De, K. De, D. Veau, F. Bedos-Belval, S. Chassaing, M. Baltas
Recent advances in the development of cinnamic-like derivatives as antituberculosis agents. *Expert Opin. Ther.*, **2012**, 155-168 (review).
6. T. Matviuk, F. Rodriguez, N. Saffon, S. Mallet-Ladeira, M. Gorichko, A. L. de Jesus Lopes Ribeiro, M.R. Pasca, C. Lherbet, Z. Voitenko, M. Baltas
Design, chemical synthesis of 3-(9H-fluoren-9-yl)pyrrolidine-2,5-dione derivatives and biological activity against enoyl-ACP reductase (InhA) and *Mycobacterium tuberculosis* *Eur. J. Med. Chem.*, **2013**, 70, 37-48

ROMEROSA ANTONIO

Name: Antonio Manuel Romerosa Nievas

Nationality: Spain

Date of Birth: 1964/12/27

Professional Situation: Full Professor (Catedrático de Universidad) of the University of Almería (Universidad de Almería)

Address: Área de Química Inorgánica. Departamento de Química y Física. Edificio de Químicas. Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano, 04071, Almería. Spain.

Phone: 34 (950) 01 53 05

Fax: 34 (950) 01 50 08

email: romerosa@ual.es



Degree Studies

- Degree in Chemistry, July 1987/November 1987(short Thesis).
Universidad de Granada (Spain).

- Master in Chemistry, 1989. Universidad Autónoma de Barcelona (Spain).

- Ph. D. in Chemistry, January 1992. Universidad Autónoma de Barcelona (Spain)

Publications already published

From more than 110 in international referenced journals on Chemistry and Inorganic Chemistry (Ang. Chem, JACS, Inorg. Chem., Dalton, etc.)

Congress participation

More than 190 in International and Spanish congress (Plenary lectures, lectures and communications).

Invited lectures

From more than 23: U. Leipzig (Germany), ICCOM CNR (Florence, ITALY), UNAM (México), etc.

Patents

7 Spanish patents and 3 European patents.

Projects

More than 24 from international and national institutions.

Industry contracts

More than 11 with local Almería industry

PhD Thesis

Supervisor of 14; 4 in progress

Referee

Publications

"*Coordination Chemistry Review*"; "*Chemical Communications*"; "*Inorganic Chemistry*"; "*Inorganic Chemistry Communication*"; "*Physical Chemistry Chemical Physics*"; "*Inorganica Chimica Acta*"; "*Journal Organometallic Chemistry*"; "*European Journal of Inorganic Chemistry*"; "Magnetic Resonance in Chemistry"; "Journal of Molecular Structure"; "Journal of Coordination Chemistry", etc.

Research agencies

INTAS projects; ANEP projects (Spanish research agency); MIUR (Italian Ministry for Education, University and Research); CONICYT (Chile) programa FONDECYT (Concurso Nacional de Proyectos FONDECYT).

Editor

"Journal of Chemistry": <http://www.hindawi.com/journals/chem/editors/>;
"Dataset in Chemistry": <http://www.datasets.com/journals/chemistry/editors/inorganic.chemistry/>

Isomerization of allylic-alcohols in water mediated by water soluble ruthenium complexes containing PTA derivatives
PTA=1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane)

Antonio Romerosa,^a Manuel Serrano-Ruiz,^a Pablo Lorenzo-Luis.^b

^{a)} *Department of Chemistry and Physic, and CIESOL.
University of Almeria, 04120, Almeria, Spain.*

^{b)} *Department of Inorganic Chemistry, University of La Laguna, La Laguna, Tenerife, Spain.
E-mail: romerosa@ual.es*

One of the most efficient strategies to achieve benign chemical processes, that are probably one of the key challenges of the millennium, proposes to include the replacement of organic solvents by alternative reaction media such as ionic liquids, supercritical fluids and absence of reaction media (solvent-free conditions). Nevertheless, the simplest and cheapest way is the use of water as a solvent. The PTA and its derivatives such as the mPTA (mPTA = N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) are among the most popular water soluble ligands widely used to obtain water soluble metal complexes. As part of our interest in obtaining new eco-benign processes we have focused our research interest in the synthesis of new water soluble ruthenium complexes containing PTA and its derivatives.[1,2] Some of the complexes obtained have showed to be active catalysts for allylic alcohol isomerization (Scheme) in water under mild conditions. Some of the obtained complexes are also photoactive compounds under visible light reacting with water and mediating allylic alcohol reactions.



Key words: Isomerization of allylic alcohols; Catalysis in water; Water soluble Ruthenium complexes; Eco-benign synthetic methods.

Acknowledgements. This work was cofinanced by the European Union (EU FEDER). Thanks are also given to Spanish MINECO (CTQ2010-20952) and Junta de Andalucía (annual support for research team (FQM-317), and projects P09-FQM-5402). Gratefults are given also to COST CM1302 (WG1, WG2). Manuel Serrano-Ruiz is grateful to Junta de Andalucía for his postdoctoral contract into the frame of the project P09-FQM-5402 and Franco Scalambra to the UAL for a PhD grant.

References

- [1] a) Saoud, M. *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1614-1619, b) Bolaño, S. *et al J. Mol. Cat.* **2004**, 224, 61-70. c) D. Akbayeva *et al., Chem. Comm.* **2003**, 264-265. d) A. Romerosa *et al. Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1289-1298.
- [2] Adrián Mena-Cruz, Pablo Lorenzo-Luis, Antonio Romerosa, Mustapha Saoud, Manuel Serrano-Ruiz. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6120-6128.

Oral Communications' List



**(alphabetically
authors'
name)**

Name	Ref
<u>A. Abdelli</u> , H. M'rabet, M.L. Efrit, A. Gaucher, D. Prim <i>FST - Tunis</i> Allylphosphonates: Une plateforme multifonctionnelle	OC9B
<u>M.F. Aboumessaad</u> , E. Srasra, M.L. Efrit, N. Besbes <i>CNRSM - Borj Cédria</i> Competitive conversion of ethylene glycol over silica, alumina and acid activated clays : A new pathway to the green catalysis	OC10B
<u>M. Ameur</u> , H. Amri <i>FST - Tunis</i> Synthesis of <i>E</i> -2,3-difunctionalized allyl bromide and applications	OC3B
<u>K. Aouadi</u> , M. Msaddek, J.P. Praly <i>FSM - Monastir</i> A novel cycloaddition-cyclization combined access to enantiopure 3-glyciny-4-hydroxy-pyrrolidines, and 3-substituted-4-hydroxy-prolines	OC7B
<u>I. Aouani</u> , K. Lahbib, S. Touil <i>FSB - Bizerte</i> Première synthèse de γ -cyano- α -hydroxyphosphonates et évaluation de leur activité antioxydante	OC21B
<u>T. Barhoumi-Slimi</u> , A. Ben Abdelkader, M.A.K. Sanhoury, M.R. Khaddar, M.T. Ben Dhia <i>FST - Tunis</i> Synthesis of new α -aminophosphonates from β -chloro- α,β -unsaturated aldehydes	OC9A
<u>A. Beladhria</u> , K. Yuan, H. Ben Ammar, J.F. Soulé, R. Ben Salem, H. Doucet <i>FSS - Sfax</i> Arylations directes de furanes par différents chlorures de benzènesulfonyle en présence de catalyseurs au palladium	OC6A
<u>S. Ben Mahmoud</u> , W. Essafi, F. Boue <i>INSAT - Tunis</i> Structure of poly (acrylamide - styrene -2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) aqueous solutions	OC15A
<u>A. Ben Said</u> , A. Romdhane, A. Rahmouni, H. Ben Jannet <i>FSM - Monastir</i> Synthèse de nouveaux naphthopyranotriazolopyrimidine 1,2,4-oxadiazoles	OC12B
<u>B. Ben Salah</u> , A. Rekik, M. Kossentini <i>FSS - Sfax</i> Action d'amines et de diamines sur les N^1 -éthoxycarbonyles N^1 -tosylhydrazonates: Obtention de triazolones et de bis-triazolones	OC13B

Name	Ref
<u>M. Boukthir</u>, F. Zribi, I. Halloum, L. Kremer, F. Chabchoub <i>FSS - Sfax</i> Synthèse et activité antituberculeuse de nouveaux dérivés 1,2,3,6-tétrahydropyrimidine-5-carbonitrile	OC14B
<u>J. Brahmi</u>, K. Aouadi, H. Abda, S. Vidal, M. Msaddek <i>FSM - Monastir</i> Efficient synthesis of enantiopure non natural amino acids	OC2B
<u>S. Chaabouni</u>, A. Francois, S. Abid, V. Lobjois, C. Galaup, S. Chassaing <i>FSS - Sfax</i> A synthetic route to novel cinnamic-based turn-on fluorescent tools	OC10A
<u>I. Chataigner</u>, S. Diab, M. Andreini <i>University of Rouen - France</i> Reactivity of electron-poor arenes towards ylides and electron-rich alkenes	OC6B
<u>I. Chniti</u>, M.A.K. Sanhoury, D. Merlet, I. Chehidi <i>FST - Tunis</i> S-perfluoroalkyl dithiocarbamates: Synthesis and perfluoroalkyl effects on the barrier to N–CS rotation	OC23A
<u>N. Dwadnia</u>, F. Allouch, J. Roger, R. Ben Salem, N. Piriou, J.C. Hierso <i>University of Bourgogne - France</i> New tetradentate hybrid (P,N)-functionalized ferrocene: Preparation, structural characterization and spectroelectrochemical studies	OC25A
<u>M. Gardelly</u>, B. Trimech, H. Ben Jannet <i>FSM - Monastir</i> Synthesis of novel diazaphosphinanes from bifonctionnel coumarin derivatives	OC4B
<u>S. Gharbi</u>, J. Khiari, B. Jamoussi <i>IPEST - La Marsa</i> Synthèse, caractérisation et étude de la chélation d'une résine échangeuse d'ions dérivée de copolymère de 8-hydroxyquinoléine- formaldéhyde-pyrogallol	OC11A
<u>R. Guermazi</u>, G. Clavier, A. Hedhli, P. Audebert <i>ENSIT - Tunis</i> Synthesis, reactivity and characterization of s-tetrazines	OC5B
<u>M. Hachicha</u>, M. Boukraa, M.L. Efrat <i>FST - Tunis</i> Synthèse de nouveaux triazoles fonctionnalisés à partir des imidates simples	OC15B

Name	Ref
S. Haddad, S. Boudriga, T. Nanjibhai Akhaja, F. Porzio, A. Soldera, M. Askri, M. Knorr <i>FSM - Monastir</i> A strategic approach to the synthesis of functionalized spirooxindole pyrrolidine derivatives : <i>In vitro</i> antibacterial, antifungal, antimalarial and antitubercular studies	OC12A
K. Hajlaoui, N. Ben Hamadi, M. Msaddek <i>FSM - Monastir</i> Synthesis of novel 1,2,3-triazole–sucrose derivatives by click reaction	OC2A
S. Hamzaoui, A. Rekik, M. Kossentini <i>FSS - Sfax</i> Synthèse de nouveaux composés des bis-triazaphospholinoalcanes	OC16B
K. Jebri, F. Guillen, T. Ben Ayed <i>INSAT - Tunis</i> Coupling reactions in ionic liquids : Access to macrocyclic natural peptides	OC13A
Y. Kacem, B. Ben Hassine <i>FSM - Monastir</i> Nouvelles voies d'accès aux dérivés des benzothiazines <i>via</i> la réaction de métallation <i>ortho</i>-dirigée	OC17B
K. Khemakhem, H. Ammar, S. Abid, R. El Gharbi, S. Fery-Forgues <i>FSS - Sfax</i> Elaboration de nanofibres et nanocristaux fluorescents à base de coumarines pour des applications en optique et en imagerie biologique	OC14A
J. Kraiem, S. Rebei, R. Chakroun <i>FPM - Monastir</i> Oxydation énantiosélective des <i>N</i>-sulfonyl imines catalysée par des dérivés de la quinine	OC25B
J. Maddaluno, M. Durandetti, L. Hardou, R. Lhermet <i>University of Rouen - France</i> Intramolecular carbolithiation and carbonickelation of alkynes and alkenes	OC1A
H. Maouati, M.A.K. Sanhoury, D. Merlet, I. Chehidi <i>FST - Tunis</i> Dicarbamates, dithiocarbamates et <i>S,O</i>-dicarbamates : Synthèse et étude par RMN à température variable	OC16A
R. Medyouni, N. Hamdi, F. Zagrouba, A. Romerosa <i>FST - Tunis</i> Synthesis and characterization of metal-free and metallophthalocyanines appending with four peripheral coumarin and benzylamine derivatives: A novel antibacterial derivatives	OC17A

Name	Ref
C. Mhiri, S. Boudriga, M. Askri <i>FSM - Monastir</i> Synthèse de spirooxindolopyrrolidines et thiapyrrolizidines via la cycloaddition dipolaire-1,3 d'ylures d'azométhines sur les (Z)-3-arylidenebenzofuran-2-ones	OC18B
M. Msahel, M. Obadia, A. Serghei, M. Said Zina, R. Medimagh, E. Drockenmuller <i>INRAP - Sidi Thabet</i> Biosourced Chiral 1,2,3-triazolium ionic liquids derived from isosorbide	OC4A
R. Omrani, F. Ben Amor, M. Bahri, M.L. Efrit, A. Ben Akacha <i>FST - Tunis</i> Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux thioamides phosphonates	OC19B
H. Oulyadi, G. Hamdoun, M. Sebban, A. Harrison-Marchand, J. Maddaluno <i>University of Rouen - France</i> Nouvelles méthodes RMN pour la caractérisation structurale et dynamique des agrégats organolithiés	OC18A
D. Prim, A. Requet, F. Bourdreux, J.E. H. Pucheta, J. Farjon <i>University of Versailles - France</i> Pyridylmethylamine ligands : A polyvalent platform for catalysis	OC3A
A. Rahmouni, A. Romdhane, A. Ben Said, H. Ben Jannet <i>FSM - Monastir</i> Synthesis of some novel pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives as antibacterial potential agents	OC1B
G. Rigane, R. Ben Salem <i>FSS - Sfax</i> Chemical composition and biological potential of <i>Calendula officinalis</i> L.	OC19A
J. Roger, C. Testa, S. Schieb, P. Fleurat-Lessard, J.C. Hierso <i>University of Bourgogne - France</i> Palladium-catalyzed C-H fluorination of pyrazole derivatives with electrophilic fluoride	OC7A
F. Rouatbi, S. Boudriga, M. Askri, M. Knorr, Y. Rousselin, M.M. Kubicki <i>FSM - Monastir</i> Synthèse régiosélective des nouveaux mono et dispiropyrrazoline via une réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 avec les nitrilimines	OC20B
A. Saadaoui, R. Medimagh, S. Marque, S. Chatti, D. Prim <i>INRAP - Sidi Thabet</i> Synthesis of new biosourced monomers from 1,4:3,6 dianhydrohexitols	OC22A

Name	Ref
<u>T. Saied</u>, M.L. Efrit, C. Comoy, A. Chartoire, Y.Fort <i>FST - Tunis</i> La fonctionnalisation régiosélective d'hétérocycles par voie organométallique	OC23B
<u>M.A. Sanhoury</u>, S. Fehri, T. Mbarek, M.R. Khaddar, M.T. Ben Dhia <i>FST - Tunis</i> β-diphosphoramides, β-dithiophosphoramides β-diselenophosphoramides: Synthesis, characterization and extracting properties	OC8A
<u>S. Slama</u>, R. Besbes <i>FST - Tunis</i> N-alkyl-β-chloroamines diesters : Synthèse et réactivité	OC22B
<u>A. Souizi</u>, T. Ghailane, M. Saadouni, H. Serrar, I. Bahammou, A. Esaady, S. Boukhris, A. Hassikou, N. Habbadi, R. Ghailane, M. Harcharras <i>Ibn Tofaïl University - Kénitra, Marocco</i> Facile synthèse de composés hétérocycliques à partir d'époxydes accepteurs d'électrons	OC11B
<u>M.A. Soussi</u>, O. Provot, G. Bernadat, J. Bignon, J. Wdzieczak-Bakala, D. Desravines, J. Dubois, J.D. Brion, S. Messaoudi, M. Alami <i>Faculty of Pharmacy - Monastir</i> AZA-isoërianines: Nouveaux analogues de l'ISOCA-4	OC24A
<u>M.A. Tabarki</u>, R. Besbes <i>FST - Tunis</i> Nouvelles voies de synthèses d'isoxazolidin-3-ones et d'isoxazolidin-5-ones à partir d'esters β-arylglicidiques et d'aziridines carboxylates	OC24B
<u>S. Taktouk</u>, J. Ben Kraiem, H. Amri <i>FST - Tunis</i> A new synthetic approach to indenols derivatives: Biological activity and applications	OC8B
<u>M. Taouai</u>, I. Hamzi, R. Abidi, C. Demailly-Mullie, R. Sommer, A. Titz, D. Mathiron, D. Lesur, A. Siriwardena, M. Benazza <i>FSB - Bizerte</i> Synthèse et études des propriétés complexantes de nouveaux calix[4]arènes glycoconjugués hydrosolubles à groupes acides hydroxamiques	OC20A
<u>A. Tlili</u>, J. Schranck, J. Pospech, H. Neumann, M. Beller <i>CEA - Saclay, France</i> Sustainable catalysis with CO, from a reductant to a C1 source in three component reactions via C-H bond activation	OC5A
<u>I. Zghab</u>, B. Trimeche, H. Ben Jannet <i>FSM - Monastir</i> Synthèse et activité anticholinestérasique de nouveaux hétérocycles organophosphorés	OC21A



Oral Communications' Abstracts

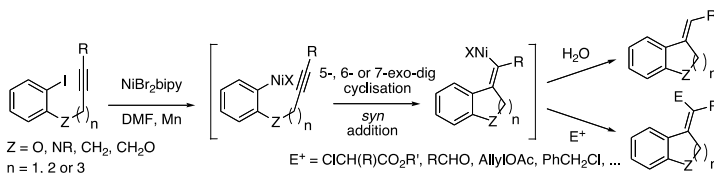
**Program of
Friday, September
12th 2014**

INTRAMOLECULAR CARBOLITHIATION AND CARBONICKELATION OF ALKYNES AND ALKENES

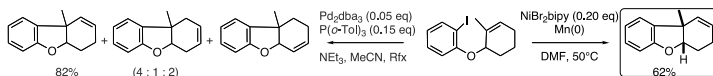
Muriel Durandetti, Lucie Hardou, Rudy Lhermet, Jacques Maddaluno

Laboratoire COBRA, CNRS UMR6014 & FR3038, Université de Rouen and
INSA de Rouen, 1 rue Tesnière, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex, France
jmaddalu@crihan.fr

The carbometallation of non-activated alkene or alkyne creates new C-C bonds and generate a secondary organometallic.^{1,2} We recently reported a method providing functionalized heterocycles by intramolecular carbolithiation of an acetylenic triple bond. This reaction proved to be efficient and stereocontrolled.³ Next, we showed that the *in situ* generation of Ni⁽⁰⁾ complexes provided a convenient and mild method for a *one-pot* synthesis of substituted benzofurans, chromans and indoles by carbonickelation of alkynes.⁴



We have extended the scope of this heterocyclization to non-activated olefins in a nickel-catalyzed intramolecular base-free Heck type coupling.⁵ The carbonickelation protocol affords the expected product in a 5-*exo-trig* process. This reaction has found an application in the synthesis of the [ACE] core of the morphine skeleton with the required *cis* ring-junction. Only one isomer was obtained, the double bond remaining at the location imposed by the nickel hydride elimination. The same reaction catalyzed by Pd(0)⁶ gave rise to a mixture of the three regioisomers, due to a post-coupling isomerization of the double bond.



Key words: Carbometallation – Alkynes – Heck reaction – Nickel chemistry

References:

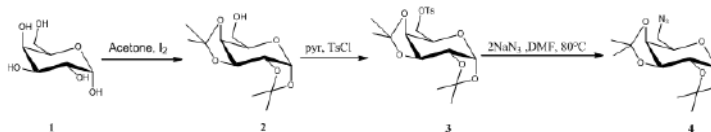
- [1] Hogan, A.-M. L.; O'Shea, D. F. *Chem. Comm.* **2008**, 3839–3851.
- [2] (a) Fressigné, C.; Lhermet, R.; Girard, A.-L.; Durandetti, M.; Maddaluno, J. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 9659–9669. (c) Lhermet, R.; Ahmad, M.; Fressigné, C.; Silvi, B.; Durandetti, M.; Maddaluno, J. *Chem. Eur. J.* **2014**, sous presse.
- [3] (a) Durandetti, M.; Hardou, L.; Clément, M.; Maddaluno, J. *Chem. Commun.*, **2009**, 4753–4755. (b) Durandetti, M.; Hardou, L.; Lhermet, R.; Rouen, M.; Maddaluno, J. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 12773–12783.
- [4] Lhermet, R.; Durandetti, M.; Maddaluno, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 710–716.
- [5] Uchida, K.; Yokoshima, S.; Kan, T.; Fukuyama, T. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5311–5313.

Synthesis of novel 1,2,3-triazole–sucrose derivatives by click reaction

Khaoula Hajlaoui, Naoufel Ben Hamadi*, Moncef Msaddek

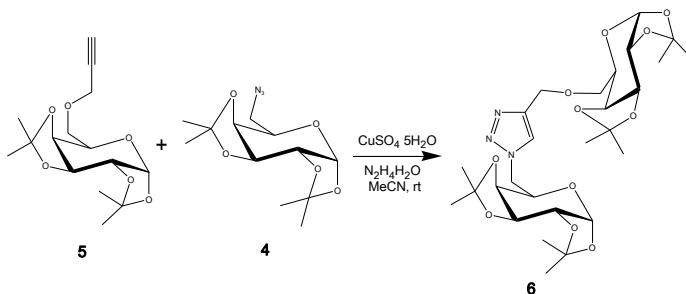
Laboratory of Synthesis Heterocyclic and Natural Substances, Department of Chemistry, Faculty of Sciences of Monastir, Boulevard of Environment, 5019 Monastir, Tunisia.
bh_naoufel@yahoo.fr

We report herein a multi-step synthesis of a new series of carbohydrate triazoles. First, the protection of α -D-glactopyranose diol moieties **1** was performed in the presence of a catalytic amount of iodine, affording **2**. The conversion of the latter into sulfonate **3**, followed by a stereospecific attack of the azide anion, provides a simple and direct access to the sucrose azide **4** (Scheme 1).



Scheme 1.

Further, novel 1,4 disubstituted 1, 2, 3-triazoles **6** were synthesized, in excellent yields and in short reaction times, by copper nanoparticles catalyzed-click chemistry of sucrose azide **4** with terminal alkyne moiety of **5** (Scheme 2).



Scheme 2.

Key words: Nanoparticles, Click chemistry, Carbohydrate, 1,2,3-triazole, Regioselectivity.

PYRIDYLMETHYLAMINE LIGANDS, A POLYVALENT PLATFORM FOR CATALYSIS

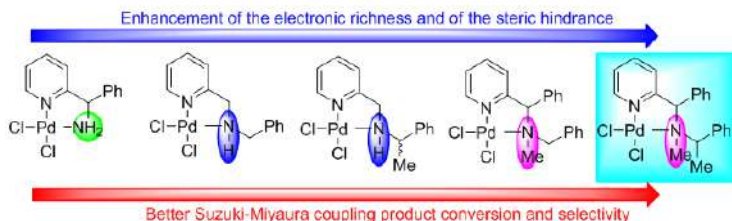
Damien PRIM,^a Alexandre REQUET,^a Flavien BOURDREUX,
^aJ.E. Herbert PUCHETA,^b Jonathan FARJON^{†b}

^(a) Institut Lavoisier de Versailles- UMR CNRS 8180, Université de Versailles-Saint-
Quentin-en-Yvelines, 45, avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

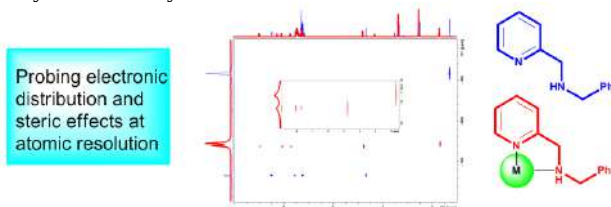
^(b) Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), UMR CNRS 8182,
bât. 410, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France
Damien.prim@uvsq.fr

Pyridylmethylamine platforms have demonstrated their effectiveness as promoters in various catalytic transformation including Pd-, Cu-, H⁺-based catalytic systems.^[1] Synthetic routes were elaborated, allowing in a limited number of steps an access to a large structural diversity, and a broad and modulable ligand library.

Our work focuses on (i) the optimization of current catalytic properties. (ii) the determination of intermediates in solution using ¹⁵N NMR. (iii) the evaluation of structure-activity relationship. (iv) the evolution from bidentate to polydentate architectures.



¹⁵N NMR permitted to understand the crowding and electronic effects at atomic resolution for several ligand – Pd complexes couples within the pyridylmethylamine family.



References

- [1] G. Grach, *et al. Organometallics*, **2011**, 30, 4074-4086.
- [2] A. Requet, O. Colin, F. Bourdreux, S M. Salim, S. Marque, C. Thomassigny, C. Greck, J. Farjon, D. Prim *Magn. Res. Chem.* **2014** in press.

Biosourced Chiral 1,2,3-Triazolium Ionic Liquids Derived from Isosorbide

Malek M'SAHEL^{a,b}, Mona OBADIA,^b Anatoli SERGHEI,^b
Mongia SAID ZINA,^a Raouf MEDIMAGH,^a and Eric DROCKENMULLER^b

^{a)} *Laboratoire des substances naturelles (LR10INRAP02) Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique Sidi Thabet Biotechpole, 2020 Ariana, (Tunisia)*

^{b)} *Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223),
Université Claude Bernard Lyon 1 15 Boulevard Latarjet, 69622 Villeurbanne Cedex (France)
E-mail: eric.drockenmuller@univ-lyon1.fr
E-mail: raouf.medimagh@inrap.rnrt.tn*

Ionic liquids are interestingly used in a wide range of applications such as catalysis. Moreover, several biosourced ammonium and imidazolium ionic liquids were successfully designed. In this field, two series of chiral 1,2,3-triazolium ionic liquid diastereoisomers are synthesized from isosorbide by combining copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC), alkylation of the resulting 1,2,3-triazole group and anion metathesis with different fluorinated salts (Figure 1). This novel class of biosourced chiral ionic liquids is characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, high resolution mass spectrometry, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and broadband dielectric spectroscopy. The effect of the stereochemistry on physical properties such as *T_g*, degradation behaviour, chemical displacements and ionic conductivity is discussed based on experimental data obtained using the above mentioned characterization techniques and gave encouraging results.

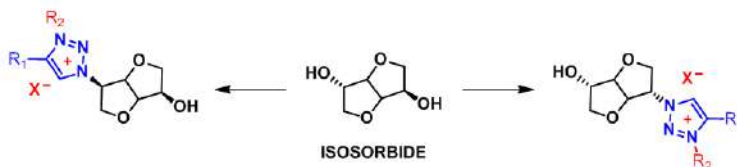


Figure 1. Synthesis of biosourced chiral 1,2,3-triazolium ionic liquids derived from isosorbide

Key words: copper, catalysis, azide, alkyne, cycloaddition, biomass, renewable resources.

Sustainable catalysis with CO, from a reductant to a C1 source in three component reactions via C-H bond activation

Anis Tlili^{a, b}, Johannes Schranck^b, Jola Pospech^b,
Helfried Neumann^b and Matthias Beller^b

^{a)} Current address: Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)
91191 Gif-sur-Yvette, France

^{b)} Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock, Germany
anis.tlili@cea.fr

Carbon monoxide is among the most versatile C1 building blocks for organic synthesis. Currently, CO is widely used in academic and extensively employed for large scale industrial applications. Herein, several methodologies will be presented based on the use of carbon monoxide as:

1) Reductant: a well-defined iron complex has been developed and able to promote the water-gas-shift reaction under mild conditions. More specifically, this methodology was exploited for the reduction of aldehydes.^[1]

2) Three-component carbonylative coupling reactions. Herein, carbonylative coupling under palladium catalysis using acidic nucleophiles including ketons have been discovered.^[2] Furthermore, new process for the selective C-H bond activation of (hetero)arenes bearing directing groups for the synthesis of benzophenons as well as ketons, were developed for the first time using ruthenium based catalyst.^[3]

Key words: Catalysis, Transition metals, Carbonylation, C-H bond activation, Sustainable chemistry.

References

- [1] A. Tlili, J. Schranck, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15935 – 15939.
[2] a) J. Schranck, A. Tlili, H. Neumann, P. G. Alsabeh, M. Stradiotto, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15592 – 15597; b) J. Schranck, X.-F. Wu, A. Tlili, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12959–12964; c) J. Schranck, A. Tlili, P. G. Alsabeh, H. Neumann, M. Stradiotto, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12624–12628.
[3] a) A. Tlili, J. Schranck, J. Pospech, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6293-6297; b) J. Pospech, A. Tlili, A. Spannenberg, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3135; c) A. Tlili, J. Schranck, J. Pospech, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Cat. Chem.* **2014**, *6*, 1562.

ARYLATIONS DIRECTES DE FURANES PAR DIFFERENTS CHLORURES DE BENZENESULFONYLE EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU PALLADIUM

Anissa Beladhria,^{a,b} Kedong Yuan,^a Hamed Ben Ammar,^c Jean-François Soulé,
^aRidha Ben Salem,^{*b} Henri Doucet^{*a}

a Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226CNRS-Université de Rennes 1 "Organométalliques, Matériaux et Catalyse", Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France.

b Laboratoire de Chimie Organique Physique (UR 11ES74) Université de Sfax, Faculté des Sciences de Sfax, Route de la Soukra km 4, 3038 Sfax, Tunisie.

c Laboratoire de Synthèse Asymétrique et catalyse homogène, (UR 11ES56) Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, avenue de l'environnement, Monastir 5000, Tunisie.

Les hétérocycles furaniques constituent un domaine important de la recherche en chimie organique en raison de leurs propriétés biologiques intéressantes. A titre d'indication, le Dantrolène est un relaxant musculaire et le Lapatinib est un médicament utilisé pour le traitement du cancer du sein (Fig. 1).

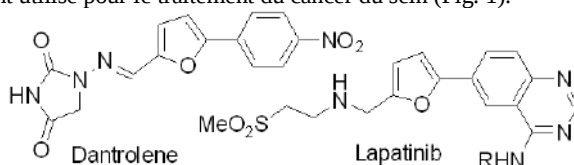


Figure 1

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'examen de l'arylation de dérivés furaniques à l'aide de chlorures de benzenesulfonyle *via* une arylation directe par des catalyseurs au palladium.^{1,2} L'utilisation de 1 équivalent de furane avec Li_2CO_3 comme base et 5 mol% de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ comme catalyseur dans le dioxane, permet l'obtention des produits souhaités avec de bons rendements (Schéma 1).

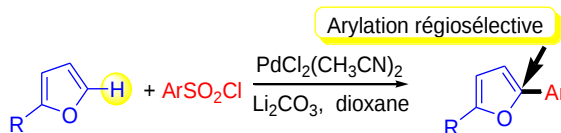


Schéma1

Références

1. R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, C. Manzini, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 17.
2. A. Beladhria, K. Yuan, H. Ben Ammar, J.-F. Soulé, R. Ben Salem, H. Doucet, *Synthesis*, **2014**, sous presse.

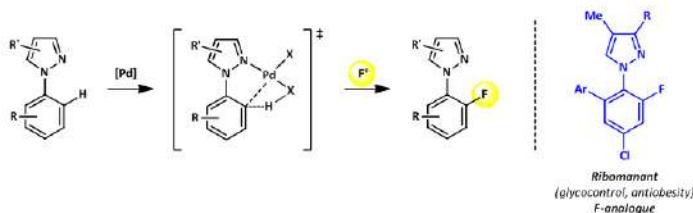
Palladium-Catalyzed C-H Fluorination of Pyrazole Derivatives with Electrophilic Fluoride

Julien Roger,^a Christelle Testa,^a Stephanie Schieb,^a
Paul Fleurat-Lessard,^a Jean-Cyrille Hierso^a

^aInstitut de Chimie Moléculaire, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne,
"OrganoMétallique et Catalyse pour une Chimie Bio- et éco-Compatible",
21078 Dijon, France
Julien.roger@u-bourgogne.fr

Fluorination of aromatic rings is a widely used strategy for modifying the biological activities of potential pharmaceutical and agrochemical agents. Indeed, fluorine can have a dramatic impact on the lipophilicity, metabolism, and overall biological activity of organic molecules.¹ Despite the great utility of this functional group, fluorinated aromatic organic molecules remain difficult to synthesize. Current methods, like Balz-Schiemann reaction,² or "Halex" exchange reactions,³ require often harsh reaction conditions and specific reagents, making the selective preparation of fluoroarenes very challenging.

Transition metal catalyzed methods, and especially the use of palladium-based catalyst, recently emerged as an efficient method for direct functionalization of simple C–H bonds.^{4–6} We report here that pyrazoles can be used as efficient directing group for a γ -C–H activation on a variety of functionalized aromatics. This reactivity was employed for subsequent direct C–F bond formation by using a suitable electrophilic fluorination reagent. A good tolerance to functions on the aromatic ring in various positions, as well as the opportunity for rare difluorination is demonstrated.



Key words: C–H bond activation, fluorination, palladium, pyrazole, arenes.

References

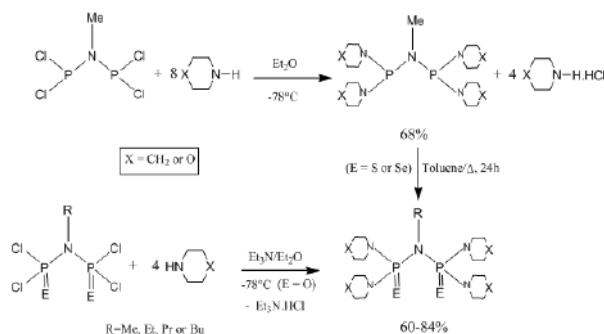
1. Muller, K., Faeh, C., Diederich, F. "Fluorine in Pharmaceuticals: Looking Beyond Intuition" *Science* **2007**, 317, 1881.
2. Balz, G., Schiemann, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 1186.
3. Finger, G. C., Kruse, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 6034.
4. Lyons T. W., Sanford M. S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1147.
5. Lou, S.-J., Xu, D.-Q., Xia, A.-B., Wang, Y.-F., Liu, Y.-K., Du X.-H., Xu Z.-Y. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6218.
6. Wang, X., Mei, T.-S., Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7520.

β -DIPHOSPHORAMIDES, β -DITHIOPHOSPHORAMIDES, β -DISELENOPHOSPHORAMIDES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EXTRACTING PROPERTIES

M. A. K. Sanhoury, S. Fehri, T. Mbarek, M. R. Khaddar and M. T. Ben Dhia

Laboratory of Structural Organic Chemistry: Synthesis and Physicochemical Studies, Coordination Chemistry Group, Department of Chemistry, Faculty of Sciences of Tunis, Campus Universitaire, 2092, El Manar I, Tunis, Tunisia
e-Mail: senhoury@yahoo.com

Organophosphorus compounds are known for their use as pesticides and chemical warfare agents [1]. Recently, they are attracting much attention as potential prodrugs due to their ability to inhibit acetylcholinesterase [2,3]. They are also very common complexing agents for metal cations used in liquid-liquid extraction. For instance, β -diphosphoramides show strong extracting abilities since they act as bidentate ligands, forming stable chelates with different metal ions [4]. In this work, new β -dichalcogenodiphosphoramides of the type $RN[P(E)R'_2]_2$ ($R = \text{Me, Et, } ^n\text{Pr or } ^n\text{Bu}$; $R' = \text{NC}_5\text{H}_{10} \text{ or } \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$; $E = \text{O, S or Se}$) have been synthesized and characterized using multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P and ^{77}Se) NMR, IR and X-Ray analyses. The hydrophobic character of these new β -dichalcogenophosphoramides was measured and showed that they have better extraction properties towards metal cations than their well-known methyl analog $\text{MeN}[P(\text{O})(\text{NMe}_2)_2]_2$, NIPA.



Keywords: Organophosphorus compounds, β -diphosphoramides, extracting ability, NMR spectroscopy.

References

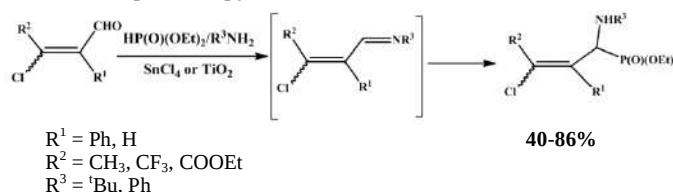
- [1] B. Hong, F. M. Raushel *Biochemistry*, **1999**, 38, 1159-1165.
- [2] J.A. Madden, P. B. Hoyer, P. J. Devine, A. F. Keating *Toxicol. Appl. Pharm.*, **2014**, 277, 1-7.
- [3] H. garrido-Hernandez, K. D. Moon, R. L. Geehlen, R. F. Borch *J. Med. Chem.*, **2006**, 49, 3368-3376.
- [4] G. Doucet Ladvevese, L. Rodehuser, P. Rubini, J. J. Delpuech *Nouv. J. Chim.*, **1984**, 8, 93-98.

SYNTHESIS OF NEW α -AMINOPHOSPHONATES FROM β -CHLORO- α,β -UNSATURATED ALDEHYDES

Thouraya Barhoumi-Slimi, A. Ben Abdelkader, M. A. K Sanhoury,
M. R. Khaddar and M.T. Ben Dhia

*Laboratory of Structural Organic Chemistry: Synthesis and Physicochemical Studies,
Coordination Chemistry Group, Department of Chemistry, Faculty of Sciences of Tunis,
University of Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisia.
b.sthouraya@yahoo.com*

α -Aminophosphonates, the structural analogs of α -aminocarboxylic acids, possess diverse biological activities and have found a wide range of applications in biological, medicinal and synthetic chemistry fields [1,2]. It was shown that combination of functional groups with aminophosphonic acids could significantly affect the physical, chemical and biological properties of the resulting molecules [3]. In this work, the synthesis of new α -aminophosphonates from a combination of imines generated *in situ* with β -chloro- α,β -unsaturated aldehydes [4,5] is reported (Scheme 1). These α -aminophosphonate derivatives were obtained through the three-component Kabachnik-Fields reaction of aldehyde, primary amine and diethylphosphite using either SnCl_4 or TiO_2 as catalysts. All these products were characterized by multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{19}F and ^{31}P) NMR and IR spectroscopy.



Scheme 1: One pot synthesis of α -aminophosphonates from β -chloro- α,β -unsaturated aldehydes.

Keywords: α -Aminophosphonates, β -chloro- α,β -unsaturated aldehydes, Kabachnik-Fields reaction, NMR spectroscopy.

References

- [1] V. P. Kukhar, H.R. Hudson, Ed. John Wiley & Sons: Chichester, **2000**.
- [2] A. Mucha, P. Kafarsky and L. Berlicki, *J. Med. Chem.*, **2011**, 54, 5955.
- [3] K. V. Turcheniuk, V.P. Kukhar, G.V. Roschenthaler, J.L. Acena, V.A. Soloshonok and A. E. Sorochinsky, *RSC Advances*, **2013**, 3, 6693- 6716.
- [4] J. M. F. Gagan, Allen G. Lane and Douglas Lloyd, *J. Chem. Soc. C* **1970**
- [5] T. M. Barhoumi-Slimi, M. T. B. Dhia, M. Nsangou, M.M. El Gaied, M. R. Khaddar, *J. Struct. Chem.*, **2010**, 51, 251-257

A SYNTHETIC ROUTE TO NOVEL CINNAMIC-BASED TURN-ON FLUORESCENT TOOLS

Slim CHAABOUNI^{a,b,c,*}, Alison FRANCOIS^a, SouhirABID^c, Valérie LOBJOIS^a,
Chantal GALAUP^b, and Stefan CHASSAING^{a,b*}

^{a)} ITAV (CNRS-USR 3505), Centre Pierre Potier, 1 place Pierre Potier, 31106 Toulouse cedex 1, France.

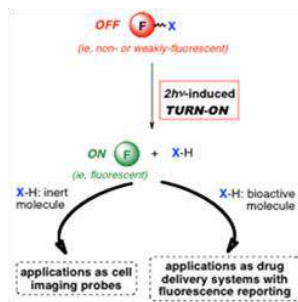
^{b)} LSPCMIB (CNRS-UMR 5068), Université Paul Sabatier,
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

^{c)} Laboratoire de Chimie Appliquée: HCGP,
Université de Sfax, Faculté des Sciences, Sfax, 3000, Tunisie
*slim.chaabouni@itav.fr& stefan.chassaing@itav.fr

The design of fluorescence tools is an ever-expanding research area in the chemical and biological sciences. The exploration, understanding and control of biological processes in a spatiotemporal manner relies increasingly on fluorescence, but the chemical tool kit assembled to date is still unfit to address the multitude of issues arising from the highly complicated nature of living systems. Thus, there is currently a high demand for more sensitive, more versatile and more suitable fluorescent compounds for *in vivo* applications.

We recently initiated a program intended to provide new alternative and complementary sets of fluorogenic tools that are non- (or weakly) fluorescent in their native forms (OFF state) and whose turn-ON fluorescence is triggered by light excitation. Of particular note is that our attention is focused on turn-ON fluorescence via two-photon excitation, which exhibits remarkable advantages in view of *in vivo* applications (*ie*, in-depth tissue penetration, low phototoxicity, very fine spatiotemporal control).¹

Starting from the observation that the *o*-hydroxycinnamyl platform is quite underestimated notwithstanding its promising feature as a fluorescent phototrigger,² we ambition to elaborate diverse cinnamic-based fluorescent tools exhibiting optimal properties for being implemented to cancer biology as cell imaging probes and drug-delivery systems with fluorescence reporting. We wish to report here our current results related to the development of a novel class of turn-ON luminescent lanthanide complexes, whose turn-ON principle is depicted in the scheme below.



Key words: fluorescence, lanthanide complexes, photoactivation, photochemistry

References

- [1] LaFrattaCN, Froukas JT, Baldacchini T, Farrer RA, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6238.
- [2] Gagey N, Neveu P, Benbrahim C, Goetz B, Aujard I, Baudin J-B, Jullien L, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9986.

SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE DE LA CHELATION D'UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS DERIVEE DE COPOLYMERE DE 8-HYDROXYQUINOLEINE- FORMALDEHYDE- PYROGALLOL

Soumaya GHARBI^{a,*}, Jameleddine KHIARI^b, Bassem JAMOUSSE^a

^{a)} *Laboratoire de recherche de chimie analytique, macromoléculaire et hétérocyclique.
IPEST, TUNISIE (a)*

^{b)} *Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Bizerte. IPEIB, TUNISIE (b)*
E-mail : gharbisoumaya10@gmail.com

Une résine échangeuse d'ions a été synthétisée à partir de la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) et du pyrogallol en utilisant le formaldéhyde comme un agent de réticulation à 120° C dans une solution de DMF.

La résine a été caractérisée par FTIR et analyse élémentaire. La morphologie de synthèse de la résine a été étudiée par photographie optique et microscopie électronique à balayage (SEM).

Les propriétés physico-chimiques de la résine ont été étudiées. La capacité d'échange en cations a été mesurée.

L'effet du pH et de la concentration d'ions métalliques sur la capacité d'échange d'ions ont été étudiés.

Le taux d'échange cationique et le coefficient de distribution K_d en milieu acide tartrique (un électrolyte utilisé comme agent éluant) à différents pH et à différentes concentrations ont également été étudiés.

L'efficacité de la récupération d'ions métalliques (métaux toxiques) à partir des effluents industriels (application analytique) a été examinée en utilisant la résine de synthèse.

Mots clés : Résine de chélation, Propriétés physico-chimiques, Coefficient de distribution

A STRATEGIC APPROACH TO THE SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED SPIROOXINDOLE PYRROLIDINE DERIVATIVES : *IN VITRO* ANTIBACTERIAL, ANTIFUNGAL, ANTIMALARIAL AND ANTITUBERCULAR STUDIES

Saoussen Haddad^{a,c}, Sarra Boudriga^a, Tarunkumar Nanjibhai Akhaja^b, François Porzio^c, Armand Soldera^c, Moheddine Askri^a, Michael Knorr^d,

^{a)} Laboratory of Heterocyclic Chemistry Natural Products and Reactivity/CHPNR, Department of Chemistry, Faculty of Science of Monastir, 5000 Monastir, Tunisia

^{b)} Department of Chemistry, Uka Tarsadia University,

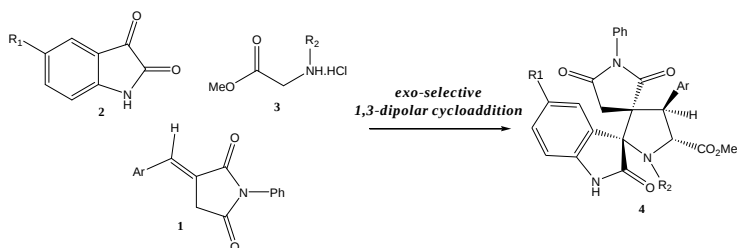
Maliba Campus, Bardoli – Mahuva Road, Dist: Surat 394350, Gujarat, India

^{c)} Department of Chemistry, Quebec Center for Functional Materials, University of Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, J1K 2R1

^{d)} Institute UTINAM - UMR CNRS 6213, University of Franche-Comté, 16 Route de Gray, F-25030 Besançon, France

E-mail : Saoussen.Haddad@USherbrooke.ca

Spirooxindole pyrrolidine derivatives are very interesting candidates exhibiting a rich panel of bioactivities [1-4]. We report herein a three-component *one-pot* reaction involving 1,3-dipolar cycloaddition of imides **1**, isatins **2** and α -aminoesters hydrochloride **3**. The resulting kinetic product **4** was obtained with a high regio- and stereoselectivity (Scheme 1).



Scheme 1

The structure of the cycloadduct **4** was confirmed by spectroscopy data RMN ¹H and ¹³C. The stereochemistry has been confirmed by an X-ray diffraction study. To support our conclusion, DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d,p) level have been carried out.

Finally, compounds **4** have been evaluated for their *in vitro* antibacterial, antifungal, antimalarial and antitubercular activities.

References

- [1] Singh, G. S.; Desta, Z. Y., *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6104-6155.
- [2] Ismail, N. S. M.; Stawinski, J.; Girgis, A. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 68, 339-351.
- [3] Ignacimuthu, S.; Perumal, P. T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, 23, 1839-1845.
- [4] Wahab, H. A.; Bing, C. S. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, 7, 1696-1707.

COUPLING REACTIONS IN IONIC LIQUIDS: ACCESS TO MACROCYCLIC NATURAL PEPTIDES

Khouloud JEBRI^a, Frédéric GUILLEN^b, Taicir BEN AYED^c

^{a)} SPCMIB-UPS Toulouse / INSAT Tunisie

^{b)} SPCMIB - Université Paul Sabatier Toulouse

^{c)} INSAT - Université de Carthage Tunisie

j.khouloud@gmail.com, guillen@chimie.ups-tlse.fr, taicir.benayed@insat.rnu.tn

Cyclic peptides containing a biaryl and/or a biaryl ether bridge are widespread in nature. In these peptides, the presence of tyrosine and its derivatives is ubiquitous (figure 1). These macrocycles have attracted considerable interest due to the significant biological activities that most of them exhibit, including antimicrobial and cytotoxic activities. However, the severe ring strain in these compounds led to many failures in their attempted preparation, especially in the macrocyclization step¹. The most obvious reaction for ring closure of cyclopeptides would be a macrolactamization, which has, nevertheless, never been achieved for cycloisodityrosine-containing compounds.

In the search for an alternative ring closure procedure towards natural products, we study the macrocyclization step of these compounds in ionic liquids both by biaryl or biaryl ether coupling of preformed peptides and by macrolactamization. Indeed, ionic liquids (ILs) are excellent solvents for peptide coupling². The use of ILs in transition metal catalyzed reaction has many advantages, including the improvement of the stability of the catalyst, excellent immobilization and recyclability and influencing the selectivity of the reaction.

Furthermore, the high viscosity of ILs reduces the diffusivity of solutes, which should increase the selectivity toward intramolecular reactions.

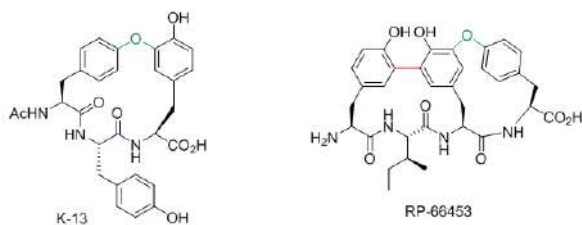


Figure 1 : Examples of natural peptides containing a diaryl or diarylether moiety

Key words: macrocycles, ionic liquids, peptide coupling, diarylether, biaryl.

References

- [1] L. Feliu, M. Planas, *Int. J. Peptide Res. Therapeutics*, **2005**, *11*, 53-97.
- [2] (a) H. Valette, L. Ferron, G. Coquerel, A-C. Gaumont, J-C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 1617-1619. (b) H. Valette, L. Ferron, G. Coquerel, F. Guillen, J-C. Plaquevent, *ARKIVOC*, **2006**, *iv*, 200-211.

ELABORATION DE NANOFIBRES ET NANOCRISTAUX FLUORESCENTS A BASE DE COUMARINES POUR DES APPLICATIONS EN OPTIQUE ET EN IMAGERIE BIOLOGIQUE

Kacem Khemakhem^{a,b}, Houcine Ammar^a, Souhir Abid^a,
Rachid El Gharbi^a et Suzanne Fery-Forgues^b

^a Laboratoire de Chimie Appliquée: Hétérocycles, Corps Gras et Polymères,
Université de Sfax, Faculté des Sciences, Sfax, 3000, Tunisie

^b ITAV, USR CNRS 3505- Centre Pierre Potier, Oncopole, BP 50624, 31106 Toulouse Cedex
1, & Laboratoire IMRCP, UMR CNRS 5623, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

Les nanofibres et nanocristaux à base de colorants organiques fluorescents conduisent à de nouveaux matériaux fonctionnels très performants pour l'optique [1] et la biologie [2]. Leur développement repose sur les propriétés d'auto-association des molécules. En effet, les molécules ne peuvent être fluorescentes à l'état solide que si l'arrangement moléculaire est favorable. En particulier, l'empilement des systèmes π -conjugués (qui est très fréquent) doit absolument être évité. De plus, la taille et la morphologie des nano-objets obtenus orientent les applications possibles.

Nous montrons ici à partir d'une thiényl-coumarine [3] que de petits changements de structure (Fig. 1) entraînent de grandes variations dans les propriétés d'auto-association, ce qui permet de modifier les propriétés spectroscopiques et la morphologie des particules. Ainsi, les composés **1**, **3** et **4** sont de très bons émetteurs à l'état solide. L'un d'entre eux donne spontanément des nanofibres utilisables pour des applications en optique, les autres conduisent à des nanocristaux. Enfin, certains composés sont particulièrement intéressants en solution et pourraient servir de marqueurs fluorescents pour l'imagerie.

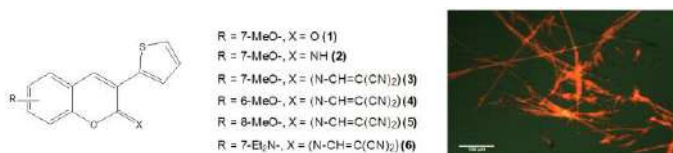


Figure 1. Structure chimique des dérivés de thiényl-coumarine étudiés et image de nanofibres de **3** sous le microscope à fluorescence.

Références

- [1] A. Patra, Ch. G. Chandaluri, T. P. Radhakrishnan. *Nanoscale* 4, 343-359 (2012).
- [2] S. Fery-Forgues. *Nanoscale* 5, 8428-8442 (2013).
- [3] K. Khemakhem, H. Ammar, S. Abid, R. El Gharbi, S. Fery-Forgues. *Dyes & Pigments* 99, 594-598 (2013).

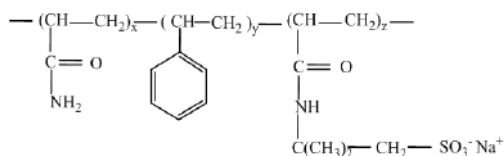
Structure of poly (acrylamide - styrene -2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) aqueous solutions

Souha BEN MAHMOUD^a, Wafa ESSAFI ^a, BOUE François ^b

^{a)} *Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique,
Pôle Technologique de Sidi Thabet, 2020 Sidi Thabet – Tunisie.*

^{b)} *Laboratoire Le'on Brillouin, CEA/CNRS UMR12 CE Saclay,
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.
bmahmoudsouha@yahoo.fr*

The poly (acrylamide - styrene - acrylamido methyl propane sodium sulfonate) is a random hydrophobic copolymer with independent chemical charge and hydrophobicity. It is synthesized from radical copolymerization of a neutral hydrophilic monomer: acrylamide, a neutral hydrophobic monomer: styrene and a hydrophilic charged monomer: acrylamido methyl propane sodium sulfonate noted poly (AM_x-ST_y-AMPS_z), which chemical formula is below:



The structure of the copolymer was determined by ¹H- NMR, ¹³C- NMR and elemental analysis of C, S and N. We investigated the semi-dilute polyelectrolyte structure solution, by SANS technique via the total signal measurements S_T(q) where all the polyelectrolyte chain are isotopically labeled (hydrogenated polyelectrolyte) in heavy water D₂O. The results show that the structure solution depends on different parameters such as hydrophobic rate segments, the chemical charge, the salt amount.

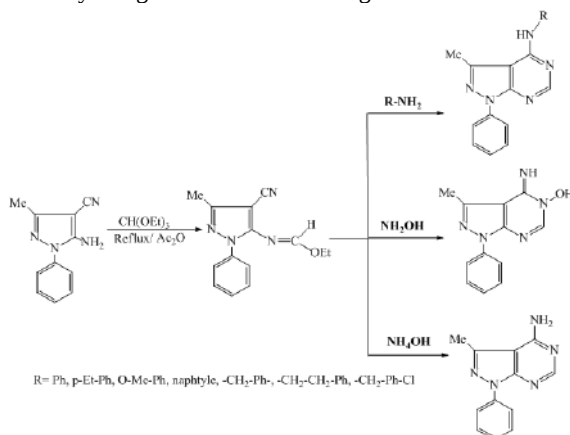
Synthesis of some novel pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives as antibacterial potential agents

Ameur Rahmouni, Anis Romdhane,
Abderrahim Ben said and Hichem Ben Jannet

Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité (CHPNR), Equipe Chimie Bio-organique et Produits Naturels, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, Université de Monastir, Avenue de l'Environnement, 5019 Monastir Tunisie.

E-mail: ameur_rahmouni@hotmail.com

Pyrazole and pyrimidine derivatives attracted organic chemists due to their various biological and chemotherapeutic significance. The heterocyclic fusion of pyrimidine ring and pyrazole ring resulted in formation of pyrazolopyrimidines, the structural analogues of biogenic purine class, definitely, has high impact in the field of pharmaceutical and biotechnological sciences with vast spectrum of biological activities. With the biological importance of pyrazoles and pyrazolopyrimidines heterocycles we report herein a facile and efficient synthesis of new heterocycles comprising pyrazole and pyrimidine moieties via condensation of imidate with various aromatic primary amines, ammonia and hydroxylamine. Some new synthesized compounds were evaluated for their antibacterial activity using micro-dilution tests against some strains of bacteria.



References:

1. M. Bakavoli, G. Bagherzadeh, M. Vaseghifar, A. Shiri, M. Pordel, M. Masheregi, P. Pordeli, A. Araghi, *Bioorg. Med. Chem.*, **2010**, 45, 647-650.
2. J. P. Colomer, E.L. Moyano, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 1561-1565.

Efficient Synthesis of Enantiopure non natural amino acids

BRAMHMI Jihed^{a,b}, AOUADI Kaiss,^a ABDA Heithem,^a
VIDAL Sébastien,^b MSADDEK Moncef^a

^a *Laboratoire de Synthèse Hétérocyclique, Chimie des Substances Naturelles,
Université de Monastir, Avenue de l'Environnement, 5000 Monastir, Tunisie*

^b *Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, Laboratoire de
Chimie Organique 2 - Glycochimie, UMR-CNRS 5246, Université Lyon 1,
43 Boulevard du 11 Novembre 1918 F-69622, Villeurbanne, France
kaiss_aouadi@yahoo.com*

1,3-Dipolar cycloaddition of a (-)-menthone-derived nitron to (E)-1,4-dichloro-2-butene afforded, stereoselectively, the corresponding chiral isoxazolidine in 90% yield. After substitution of the chloride atom by an azide group (80% yield), another [3+2]-cycloaddition with various alkynes led to a series of 1,2,3-triazolyl-functionalized isoxazolidines. Removal of the menthone chiral auxiliary under acid-catalysis appeared to as a key step toward 5-substituted isoxazolidines, which were isolated in good yields. After cleavage of the N–O bond, these intermediates led to enantiopure non-natural amino acids as analogues of proline due to the intramolecular cyclization of the exposed amine function through a nucleophilic substitution of the remaning chlorine atom.

Key words: Nitron , 1,3-Dipolar cycloaddition , CuAAC, isoxazolidine , amino Acids

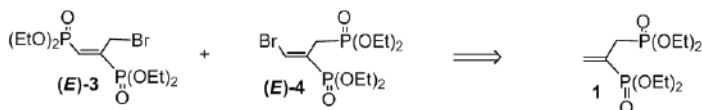
SYNTHESIS OF *E*-2,3-DIFUNCTIONALIZED ALLYL BROMIDE AND APPLICATIONS

Maha Ameer^a, Hassen Amri^a

^aLaboratory of Selective Organic Chemistry & Biological Activity, Faculty of Science,
El Manar University, 2092 Tunis, Tunisia.

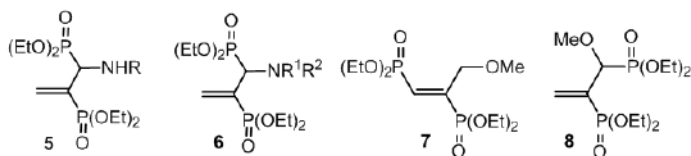
hassen.amri@fst.rnu.tn

We report in this communication a simple and efficient route for the preparation of new (*E*)-2,3-difunctionalized allyl bromides from tetraethyl prop-2-ene-1,2-diylidiphosphonate **1**. Our strategy was based on the nucleophilic substitution of the diethyl 1-(bromomethyl) vinylphosphonate [**1**] and its conversion into the corresponding tetraethyl prop-2-ene-1,2-diylidiphosphonate **1** followed by reaction tandem bromination-dehydrobromination in the presence of DBU as base in acetonitrile at room temperature, to provide new difunctionalized allyl and vinyl bromides **E-3** and **E-4** [**2**].



Scheme: Retrosynthetic analysis

Allyl bromide **E-3** showed a particular reactivity towards some primary, and less bulky secondary amines to allow a selective synthesis of two new families of allylamines **5a-g** and **6a-c**, while the more bulky secondary and tertiary amines in methanol led, with high stereoselectivity to two new allyl ethers **7** and **8**.



Key words: allyl bromide, vinylphosphonate, allylamines, allyl ethers.

References

- [1] Rambaud, M.; Del Vecchio, A.; Villieras, J. *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 833.
- [2] Ameer, M.; Arfaoui, A.; Amri, H. *Arkivoc.* **2014**, (In press)

SYNTHESIS OF NOVEL DIAZAPHOSPHINANES FROM BIFUNCTIONNAL COUMARIN DERIVATIVES

Marwa Gardelly, Belsem Trimech, and Hichem Ben Jannet

Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité.

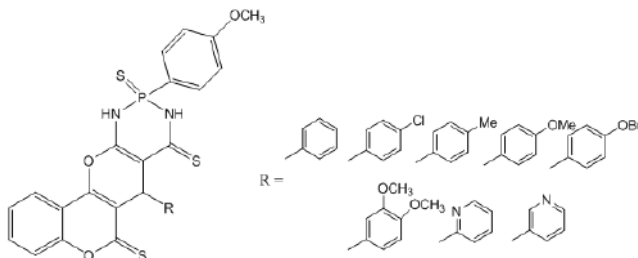
Equipe : Chimie Médicinale et Produits Naturels.

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir,

Université de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie

marwa.gardelli@yahoo.fr

Lawesson's reagent remains the most important reagent in thionation chemistry.¹ It is widely used for thionation as well as for the synthesis of wide range of five and six-membered ring heterocycles having sulfur and phosphorus atoms which can possess pharmacological interests.² On the other hand, various bifunctionnal systems, evaluated as antimicrobial and antifungal interests, have been served as valuable initial substances for the synthesis of organophosphorus compounds. Referring to several reports, the action of Lawesson's reagent towards bifunctionnal system is able to enhance or introduce modification of the biological activities of the parent molecule. Here we report the synthesis of novel diazaphosphinanes using substituted bifunctionnal systems fused on 4-hydroxycoumarin as structural core. All the synthesized compounds were characterized by spectroscopic means such as 1D (¹H, ¹³C, ³¹P) and 2D NMR and MS.



Key words: diazaphosphinanes, Lawesson's Reagent, α -aminocarbonitriles

References

- [1] E. Ertasa. T. Ozturk, *Tetrahedron*, **2004**, 45, 3405.
- [2] N. M. Krstic. M. S. Bjelakovic. V. D. Pavlovic. K. R. Robeyns. Z. D. Juranic. I. Matic. I. Novakovic. D.M. Sladic. *Steroids*, **2012**, 77, 558.

SYNTHESIS, REACTIVITY AND CHARACTERIZATION OF s-TETRAZINES

Refka GUERMAZI¹, Gilles CLAVIER², Ahmed HEDHLI¹, Pierre AUDEBERT²

¹)LCMO ENSIT MONTFLEURY, 5 Avenue de Taha Hussein
1008 Montfleury, Université de Tunis, Tunisie

²)PPSM ENS CACHAN, 61 Avenue du Président Wilson 94230 Cachan,
Université Paris Sud, France
e-mail : refka.guermazi@gmail.com

The s-tetrazine synthesis pioneered by Pinner¹, improved by Hiskey² and reviewed by Audebert³ et al. was applied to prepare a series of compounds. Thus, starting from dichloro-s-tetrazine **1**, mono- and di-substituted s-tetrazines were obtained by S_NAr of alcohols **2-6** on **1**.

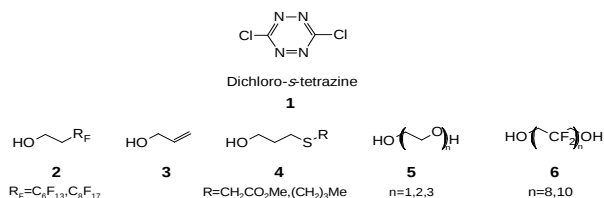


Figure 1: Alcohols as substituents of dichloro-s-tetrazine

Investigation of photophysical and electrochemical properties of prepared s-tetrazines showed their displaying of particular characteristics⁴ in the field of fluorescence and electron transfer.

References

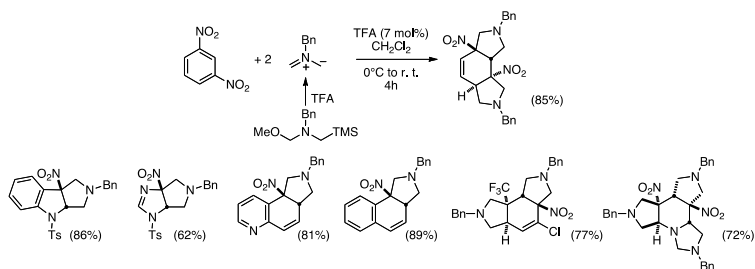
- [1] Pinner, A. *Chem. Ber.* **1897**, 30 (2), 1871-1890.
- [2] Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Gilardi, R. D. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, 39 (10), 1791-1793.
- [3] Audebert, P.; Clavier, G. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (6), 3299-3314.
- [4] Ben Châabane, R.; Guermazi, R.; Clavier, G.; Audebert, P.; Hedhli A. *DyesPigm.* **2014**, 108, 64-69.

REACTIVITY OF ELECTRON-POOR ARENES TOWARDS YLIDES AND ELECTRON-RICH ALKENES

Sonia Diab, Manuel Andreini and Isabelle Chataigner

Normandie Univ, COBRA, UMR 6014 & FR 3038; Univ Rouen; INSA Rouen; CNRS,
IRCOF, 1 rue Tesnières, 76821 Mont St Aignan Cedex France
e-mail: isabelle.chataigner@univ-rouen.fr

Dearomatization processes are crucial chemical transformations that allow the generation of complex structures from easily available raw materials. We have recently shown that electron-poor aromatic compounds, including benzene derivatives, undergo smooth dearomatizing [3+2] cycloaddition reactions when reacted with *N*-benzyl azomethine ylide.¹ The cycloaddition process proved to be efficient with a large panel of aromatics substituted by electron-deficient groups. One, two or three consecutive cycloaddition reactions on the aromatic ring were found to occur, depending on the substrate.



Scheme 1

In addition to azomethine ylides, nitroarenes react with other electron-rich species, such as vinyl enol ethers or enamines. A nucleophilic addition/cycloaddition on the arene first occurs and the course of the reaction was then shown to depend on the nature of the nucleophile. These processes involve dearomatizing cycloaddition, ene reaction or rearomatization reactions. Results regarding their selectivities and scope will be presented.

Key words: dearomatization, cycloaddition, azomethine ylide, enamine, nitroarene.

References

- [1] (a) Lee, S.; Chataigner, I.; Piettre, S. R *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 472-476; (b) Lee S.; Diab S.; Queval P.; Sebban M.; Chataigner I.; Piettre S. R. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7181-7192.

A novel cycloaddition-cyclization combined access to enantiopure 3-glyciny-4-hydroxy-pyrrolidines, and 3-substituted-4-hydroxy-prolines.

Kaïss Aouadi,^{a,b} Moncef Msaddek,^a Jean-Pierre Praly^b

^{a)} *Laboratoire de Synthèse Hétérocyclique, Chimie des Substances Naturelles, Faculté des Sciences de Monastir, Tunisie.*

^{b)} *Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, UMR 5246, Laboratoire de Chimie Organique 2 – Glycochimie, Université de Lyon, France.
kaiss_aouadi@yahoo.com*

Our synthetic studies using menthone-derived nitrones [1], as glycine equivalent,[2] demonstrated the potential of [3+2] cycloadditions for creating, in a *one step*, up to three stereogenic centers with tight stereocontrol [3]. Various alkenes were subjected to cycloaddition, in order to synthesise 4-hydroxy-isoleucine stereoisomers [4], a naturally-occurring molecule found in particular in fenugreek (*Trigonella foenum-graecum*), a plant traditionally used as an antidiabetic remedy, due to the insulinotropic properties of (2S,3R,4S)-4-hydroxy-isoleucine. We also explored a route in which the nitron cycloaddition was followed by a subsequent [3+2] azide-alkyne cycloaddition (CuAAC), to afford enantiopure triazolyl isoxazolidine derivatives [5]. We now report another combination of stereocontrolled nitron cycloaddition to *E*- or *Z*-1,4-dichlorobut-2-ene and intramolecular cyclizations, as an unprecedented access to pyrrolidine scaffolds [6].

Key words: chiral nitrones/ stereocontrol / isoxazolidine / hydroxy-proline / kainic acid

References

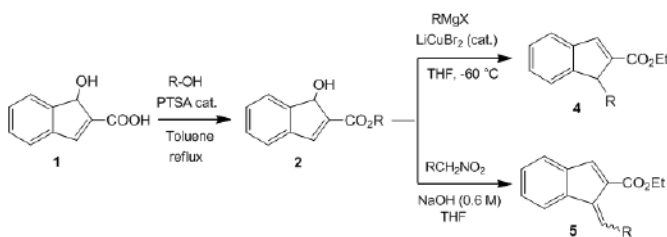
- [1] B. Westermann, A. Walter, U. Flörke, H.-J. Altenbach, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1375-1378.
- [2] a) S. W. Baldwin, A. Long, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1653-1656. **53-1656**
- [3] a) K. Aouadi, S. Vidal, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Synlett* **2006**, 3299-3303; b) K. Aouadi, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Tetrahedron* **2012**, 68, 1762-1768.
- [4] a) K. Aouadi, E. Jeanneau, M. Msaddek, J.-P. Praly *Synthesis* **2007**, 3399-3405; b) K. Aouadi, E. Jeanneau, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2817-2821; c) K. Aouadi, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Tetrahedron Asymm.* **2008**, 19, 1145-1152.
- [5] K. Aouadi, S. Vidal, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 1967-1971.
- [6] K. Aouadi, J. Abou-Zabar, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4107-4117.

A NEW SYNTHETIC APPROACH TO INDENOLS DERIVATIVES: BIOLOGICAL ACTIVITY AND APPLICATIONS

Sonia TAKTOUK, Jihène BEN KRAIEM and Hassen AMRI*

*Laboratory of Selective Organic Synthesis and Biological Activity, Faculty of Science,
El Manar University, 2092 Tunis, Tunisia.
hassen.amri@fst.rnu.tn

Considering the importance of indenols as biologically active entities together with their synthetic importance, we envisioned a convenient protocol for the generation of indenols derivatives **2** involving the coupling reaction of a wide variety of aliphatic alcohols with 1-hydroxy-1*H*-indene-2-carboxylic acid **1** in the presence of *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) as catalyst [1]. This methodology affords an efficient entry to new indenol-based molecular models **2**, identified as potent antibacterial agent against a panel of resistant pathogens. The assessment of radical scavenging capacity of indenols **2** toward the stable free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) was measured and were found to scavenge DPPH free radical efficiently. The bicyclic β -hydroxyesters **2** revealed a great reactivity toward various nucleophilic reagents to yield new families of functionalized indenenes **4** and **5** [2].



Key words: indenols derivatives, anti-oxidant and anti-bacterial activities, indenenes, Grignard reagents

References

- [1] Taktouk, S.; Ben Kraiem, J.; Chaabane, H.; Lebreton, J.; Amri, H. *Med. J. Chem.* **2014**, 5, 658.
- [2] Taktouk, S.; Ben Kraiem, J.; Amri, H. *Synthetic Commun.* **2014** (In press).

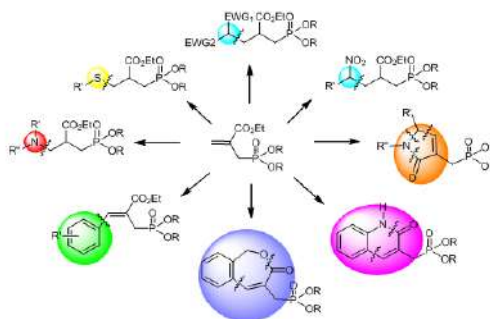
ALLYLPHOSPHONATES: UNE PLATEFORME MULTIFONCTIONNELLE

Abderrahmen Abdelli^{a,b}, Hedi M'rabet^a, Mohamed Lotfi Efrit^a,
Anne Gaucher^b, Damien Prim^b

^{a)} Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique,
Université de Tunis El Manar-2092- Tunis, Tunisie.

^{b)} Institut Lavoisier de Versailles- UMR CNRS 8180, Université de Versailles-Saint-
Quentin-en-Yvelines, 45, avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France.
abdelli.abderrahmen@gmail.com

Les allylphosphonates représentent une famille de substrats particulièrement intéressante. Parmi ces derniers, les allylphosphonates β -éthoxycarbonylés forment une plateforme multifonctionnelle très séduisante offrant plusieurs sites réactionnels. Nous avons tout d'abord mis en évidence la réactivité de type Michael sur ces substrats et montré qu'il était possible de former des liaisons C-N, C-C et C-S donnant accès, dans ce dernier cas, à des thioéthers inédits. La formation de liaisons C-C selon une stratégie de type Heck a permis l'installation de divers aromatiques. De plus, l'exploitation conjointe de la réactivité des fonctions carboxylate et vinylique s'est révélée pertinente pour la synthèse d'hétérocycles originaux susceptibles de présenter des activités biologiques. [1, 2]



Mots Clés: Allylphosphonates, Réactions de Michael, Catalyse métallique, Synthèse hétérocyclique.

Références

- [1] Köhler, V.; Wilson, Y. M.; Dürrenberger, M.; Ghislieri, D.; Churakova, E.; Quinto, T.; Knörr, L.; Häussinger, D.; Hollmann, F.; Turner, N. J.; Ward, T. R. *Nature*. **2013**, 5, 93-99.
- [2] Shu, C.; Liu, M.-Q.; Wang, S.-S.; Li, L.; Ye, L.-W. *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 3292-3299.

Competitive conversion of ethylene glycol over silica, alumina and acid activated clays: A new pathway to the green catalysis

Firas Aboumessaad^a, Ezzeddine Srasra^a, Mohamed Lotfi Efrif^b, Néji Besbes ^{*a}

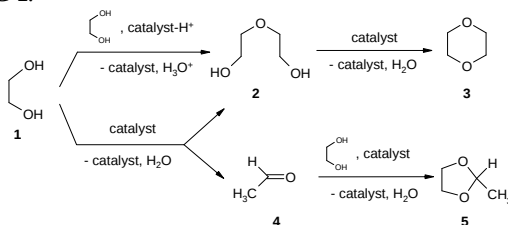
^a Laboratoire Physicochimie des Matériaux Minéraux et leurs Applications, Centre National des Recherches en Sciences des Matériaux, 8027, Soliman, Tunisie.

^b Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, 2092, El Manar, Tunis, Tunisie.
besbesneji@yahoo.fr

It is well known that ethylene glycol (EG) is an important organic compound and a chemical intermediate used in a large number of industrial processes [1] and the dioxolanes have biological [2] and chemical interesting properties [3].

We have developed in this work a new and convenient method for the synthesis of diethylene glycol **2** and 2-methyl-1,3-dioxolane **5** (major products) from the reaction of ethylene glycol **1** and a variety of acid heterogeneous catalysts [4] in an autoclave under solvent-free at 150°C. The kinetic studies of this reactions heterogeneous catalysis showed that the yield of the products **2** and **5** closely depends of experimental conditions. The 1,4-dioxane **3** was obtained with low yields but no trace of acetaldehyde **4** was detected in the reaction mixture.

The ionic mechanisms involving Bronsted and Lewis sites which are located on the active surface of silica, alumina and acid activated clays are proposed to explain the competitive formation of linear dimer **2** as soon as cyclic dimers **3** and **5** from EG **1**.



Key words: green catalysis, dimerization, ethylene glycol, diethylene glycol, dioxolane

References

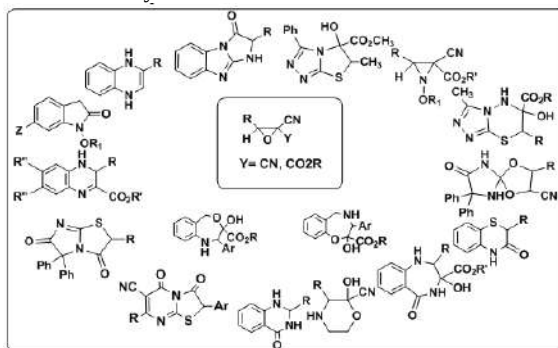
- [1] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4218.
- [2] (a) T. Durand, V. Bultel-Ponce, A. Guy, S. Berger, M. J. Mueller, J.M. Galano, *lipides*, **2009**, *44*, 875 ; (b) N.A.A. Rossi, Y. Zou, M.D. Scott, J.N. Kizhakkedathu, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5272.
- [3] (a) D. Seebach, A. Pichota, A.K. Beck, A.B. Pinkerton, T. Litz, J. Karjalainen, V. Gramlich, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 55 ; (b) G. Mantovani, F. Lecolley, L. Tao, D.M. Haddleton, Joost Clerx, Jeroen J.L.M. Cornelissen, K. Velonia, *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2966.
- [4] (a) S. Mnasri, N. Besbes, N. Frini-Srasra, E. Srasra, *C. R. Chim.*, **2012**, *15*, 437 ; (b) N. Besbes, D. Hadji, A. Mostéfai, A. Rahmouni, E. Srasra, M.L. Efrif, *J. Soc. Chim. Tun.* **2012**, *14*, 39.

FACILE SYNTHÈSE DE COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES A PARTIR D'ÉPOXYDES ACCEPTEURS D'ÉLECTRONS

Tourya Ghailane, Mohamed Saadouni, Houda Serrar, Imane Bahammou, Ayyoub Esaady, Said Boukhris, Amina Hassikou, Nouzha Habbadi, Rachida Ghailane, Mohamed Harcharras, Abdelaziz Souizi

*Laboratoire de Chimie Organique, Organométallique et Théorique, Université Ibn Tofaïl
Faculté des Sciences B.P 133, Kénitra, Maroc*

Les époxydes type gem-dicyano et cyano alcoxycarbonyles peuvent être transformés en de nombreux hétérocycles par leur réactivité avec un grand nombre de nucléophiles. Il a été montré dans notre laboratoire que la réactivité de ces époxydes est très générale et que le choix judicieux des nucléophiles conduirait à des hétérocycles bioactifs.



Références

- Regioselective synthesis of new variety of 1,4-benzothiazines, Organic Communications, **2014**, Accepted
- Efficient and easy one-pot synthesis of new 3,5-dioxo-thiazolo[2,3-a] pyrimidine-6-carbonitrile and 4,6-dioxo-pyrimido[2,1-b][1,3]thiazine-7-carbonitrile derivatives, Journal of Heterocyclic Chemistry, **2013**, DOI 10.1002/jhet.2085
- Regio-Controlled Synthesis Of 1, 4-Benzothiazinones, Heterocycles, Volume: 83 Issue: 2, **2011**, 357-363
- Facile and convenient new synthesis of imidazobenzimidazol-2-one and pyrimidobenzimidazol-2,3-dione derivatives Mediterr. J. Chem., 1(1), 2011, 30-37
- Easy access to triazoles, triazolopyrimidines, benzimidazoles and imidazoles from Imidates, Tetrahedron Lett., Volume: 49 Issue: 41, **2008**, 5883-5886
- Synthesis of a stage of N-methoxyindolinones, N-methoxymaleimides and maleic anhydrides from alpha-halogenated hydroxamic acids, Tetrahedron Letters Volume: 46, Issue: 43, **2005**, 7455-7458
- Easy access to beta-halo amino esters and aziridine 2-carboxylic esters from halohydrins, Tetrahedron Letters, **2003**, 44, 3259-61.

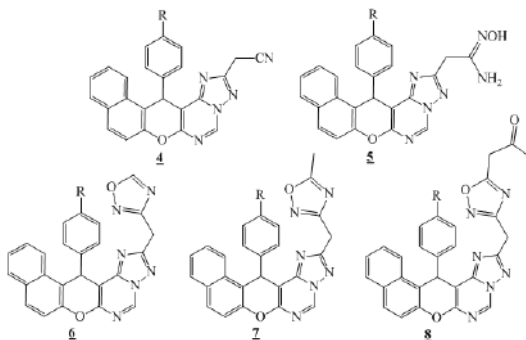
Synthèse de nouveaux naphtopyranotriazolopyrimidine 1,2,4-oxadiazoles

Abderrahim Ben said*, Anis Romdhane, Ameer Rahmouni et Hichem Ben jannet

*Laboratoire de Chimie Hétérocycliques, Produits Naturels et Réactivité (LCHPNR),
équipe Chimie Médicinale et Produits Naturels. Faculté de Sciences de Monastir,
Université de Monastir, 5019 Monastir Tunisie.*

*E-mail : bsa_abd@yahoo.fr

Les composés hétérocycliques, incorporant dans leurs structures le noyau 1,2,4-oxadiazole, ont fait et continuent de faire l'objet de synthèses totales conduisant à des composés doués d'activités anti-inflammatoires ^[1], insecticides ^[2] et anticancéreuses ^[3]. Dans ce cadre, nous avons préparé une série de naphtopyranotriazolopyrimidine amidoximes **5** par condensation du dérivé cyané **4** avec l'hydroxyle amine, afin de les utiliser ultérieurement comme synthons de départ pour accéder à de nouveaux 1,2,4-oxadiazoles-3,5-disubstitués **6-8**. Tous les composés ainsi synthétisés ont été caractérisés par RMN (¹H et ¹³C) et spectrométrie de masse à haute résolution.



Mot clés: Triazolopyrimidine, amidoxime, 1,2,4-oxadiazole.

Références :

[1] B. S. Holla, R. Gonsalves, S. Shenoy, *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, 35, 267.

ACTION D'AMINES ET DE DIAMINES SUR LES *N*¹-ETHOXYCARBONYLES *N*¹-TOSYLHYDRAZONATES: OBTENTION DE TRIAZOLONES ET DE BIS-TRIAZOLONES

B. BEN SALAH^a, A. REKIK^a, M. KOSENTINI^a

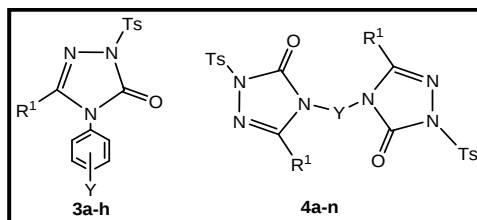
^{a)} Laboratoire de Chimie Appliquée : Hétérocycles, Corps Gras, et Polymères (HCGP)
Faculté des sciences de Sfax. 3018 Sfax, Tunisie. (a)
bensalah_bochra@yahoo.fr

Les *N*¹-tosylhydrazonates présentent un centre nucléophile très réactif vis-à-vis des composés électrophiles tels que le chloroformiate d'éthyle. En effet, la condensation des *N*¹-tosylhydrazonates avec un léger excès de chloroformiate d'éthyle, en présence de pyridine, conduit aux *N*¹-éthoxycarbonyl-*N*¹-tosylhydrazonates [1]. Ces derniers présentent deux centres électrophiles et peuvent être de bons précurseurs pour la synthèse des composés hétérocycliques et bis-hétérocycliques.

L'action des *N*¹-éthoxycarbonyl-*N*¹-tosylhydrazonates sur des réactifs à motif NH₂ tels que les amines et les diamines permet d'accéder à des nouveaux composés identifiés respectivement à des triazolones tosylés et des bis-triazolones tosylés.

Les produits obtenus sont identifiés par les techniques spectroscopiques (IR, RMN, MS), les analyses élémentaires et diffractions aux rayons X.

L'étude biologique sur les triazolones tosylés montre qu'ils sont doués d'une activité antihypertensive alors que les bis-triazolones tosylés possèdent une activité antibactérienne.



Mots –Clés: Des triazolones tosylés, Des bis-triazolones tosylés, Activité antibactérienne, Activité antihypertensive

Référence

[1] B. Ben Salah, N. Chaari, A. Rekik, A. Ben Hsouna, M. Trigui, M. Kossentini, *J. Heterocyclic Chem.*, **2014**, sous presse.

SYNTHESE ET ACTIVITE ANTITUBERCULEUSE DE NOUVEAUX DERIVES DE 1,2,3,6-TETRAHYDROPYRIMIDINE-5-CARBONITRILE

Mouna Boukthir¹, Fathi Zribi¹, Iman Halloum²,
Laurent Kremer^{2,3} and Fakher Chabchoub¹

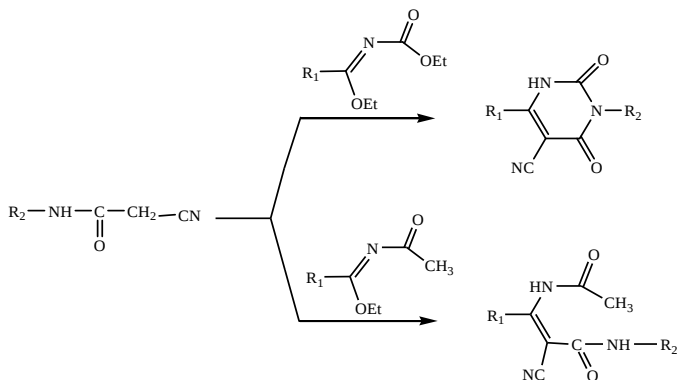
¹Laboratoire de Chimie Appliquée : Hétérocycles, Corps gras et Polymères
Faculté des Sciences de Sfax 3000 Sfax Tunisie.

²Laboratoire de Dynamique des Interactions Membranaires Normales et Pathologiques,
CNRS UMR5235, Université Montpellier 2, Montpellier, France

³Inserm, DIMNP, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France.

Au cours de ces dernières années, de nombreuses travaux de recherche ont été axés sur la synthèse des dérivés pyrimidiniques présentant diverses activités pharmacologiques.

Le présent travail décrit la synthèse de nouveaux dérivés de 1,2,3,6-tétrahydropyrimidine-5-carbonitrile obtenus par condensation de dérivés du cyanoacétanilide sur les imidates *N*-acylés et *N*-éthoxycarbonylés.



Des tests d'activités biologiques ont montré que les composés **1** sont dotés d'une activité antituberculeuse.

SYNTHESE DE NOUVEAUX TRIAZOLES FONCTIONNALISES A PARTIR DES IMIDATES SIMPLES

Maha Hachicha, Mohamed Boukraa, Mohamed Lotfi Efrif

Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique.

Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences,

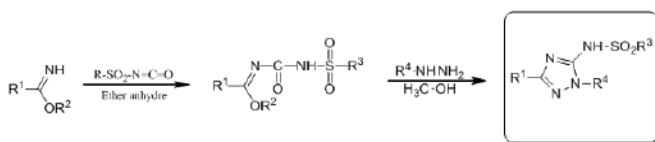
Campus Universitaire 2092, Tunis-Tunisie.

*E-mail : medlotfi.efrif@gmail.com

En raison de leur importance dans le domaine médical ^{1,2}, de nouvelles méthodes de synthèse de triazoles substitués ne cessent de voir le jour régulièrement. Le travail qui fait l'objet de cette communication utilise comme substrats de départ certains nouveaux iminoesters dont la synthèse vient d'être nouvellement mise au point dans notre laboratoire.

En effet, les iminoesters *N*-sulfonylisocyanates se sont révélés d'excellents précurseurs de triazolylsulfonamides. Une fois synthétisés, il suffit de les opposer aux dérivés hydraziniques pour accéder à de nouvelles familles de triazoles dont l'activité biologique est en cours d'études.

Ainsi, une série de triazolylsulfonamides a été synthétisée et caractérisée.



Références

- 1- N. Siddiqui, W. Ahsan, M. Alama, R. Ali, S. Jain, B. Azad, J. Akhtar, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, (8), **2011**, 161-169.
- 2- A. Moulin, M. Bibian, A. Blayo, S. El Habnoui, J. Martinez, and J. Fehrentz, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1809–1827.

**Program of
Saturday, September
13th 2014**

DICARBAMATES, DITHIOCARBAMATES ET S,O-DICARBAMATES : SYNTHÈSE ET ÉTUDE PAR RMN À TEMPÉRATURE VARIABLE

H. Maouati^a, M. A. K. Sanhoury^a, D. Merlet^b et I. Chehidi^a

^aLaboratoire de Chimie Organique Structurale, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, El Manar I, 2092, Tunis, Tunisie.

^bLaboratoire de RMN en Milieu Orienté, ICMO – UMR 8182, Université Paris-Sud 11, Bâtiment 420, 91405 ORSAY Cedex.
maouatihamida@gmail.com

Les carbamates et les thiocarbamates trouvent leurs applications en industrie des plastiques comme adhésifs [1] et dans le domaine agricole comme pesticides et herbicides [2,3]. Il a été montré que ces propriétés dépendent de la nature des différents substituants (*O*-substitution et *N*-substitution) et de la proportion des stéréoisomères de conformation (*s*-Cis/*s*-Trans) [4]. Ceci est dû à la présence de la liaison N-CO de nature partiellement double. Cette liaison a déjà été décrite pour les amides pour lesquelles on évoque l'existence de deux stéréoisomères de conformation *s*-Cis et *s*-Trans en équilibre [5]. Dans ce travail, nous décrivons la synthèse de dithiocarbamates, de dicarbamates et de S,O-dicarbamates diversement substitués par l'action de binucléophiles tels que les dithiols, les diols [6] et le mercaptoéthanol [7] sur les isocyanates (Fig. 1). L'effet des substituants sur la barrière de la rotation autour de la liaison N-CO dans ces dicarbamates a été étudié par RMN à température variable.

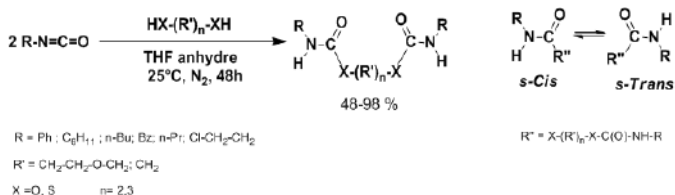


Fig 1: Équilibre *s*-Cis/*s*-Trans dans les dicarbamates synthétisés.

Keywords: Dithiocarbamates, dicarbamates, S, O-dicarbamates, équilibre *s*-Cis/*s*-Trans, RMN à température variable.

Références :

- [1] N. Nakayama, T. Hayashi, *Progress in Organic Coatings*, **2008**, 62, 274.
- [2] X. Ma, J. Wang, Q. Wu, Ch. Wang, Z. Wang, *Food Chemistry*, **2014**, 157, 119.
- [3] S. T. Vallejos, M. F. Erben, E. Hey-Hawkins, C. O. Della Védova, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 5352.
- [4] W. H. Beers, E. Reich, *Nature*, **1970**, 228, 917.
- [5] T. Shiori, *Comp. Org. Syn.*, **1991**, 6, 800.
- [6] B. Ma, W. Ch. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 385.
- [7] E. A. Basso, P. R. Oliveira, F. Wietzycoski, R. M. Pontes, B. C. Fiorin, *J. Molec. Struc.*, **2005**, 753, 139.

Synthesis and characterization of metal-free and metallophthalocyanines appending with four peripheral coumarin and benzylamine derivatives: A novel antibacterial derivatives

R. Medyouni^a, N. Hamdi^{*(a)(b)}, F. Zagrouba^a and A. Romero^s^c

^{a)} Borj Cedria Higher Institute of Sciences and Technology of Environment
Touristic road of Soliman B.P. 95. 2050 Hammam- Lif, Tunisia

^{b)} Chemistry Department, College of Science and Arts at Ar-Rass,
Qassim Universit, P.O. Box 53, Saudi Arabia

^{c)} Dpto.Quimica Fisica, Bioquimica y Quimica Inorganica Universidad de Almeria (Spain)
Corresponding author: email: naceur.hamdi@isste.rnu.tn

Novel metal-free (H₂Pc) and metallophthalocyanine complexes (MPcs, M = Co, Zn, Cu and Ni), with four peripheral coumarin and benzylamine derivatives, were prepared by cyclotetramerization reaction with the corresponding metal salts {Mg(CH₃COO)₂·4H₂O, Zn(ClO₄)₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O and CuCl₂·2H₂O} as a template for macrocycle formation in dry 2-*N,N*-dimethylaminoethanol. All the newly prepared compounds have been characterized by FT-IR, UV-Vis, ¹H-MR and ¹³C-NMR spectroscopies. The synthesized compounds were after screened for their antibacterial activities. Results have shown that the synthesized compounds exhibited moderate to strong antimicrobial activity against the tested species.

Key words: Coumarin, Phenylamine, Phthalocyanine, Metallophthalocyanine

References

- [1] R. Medyouni, N. Hamdi and F. Zagrouba, *Heterocycles*, **2013**, 87, 2283 – 2297.
- [2] A. A. Esenpinar and M. Bulut, *Dyes and Pigments*. **2008**, 76, 249.

Nouvelles méthodes RMN pour la caractérisation structurale et dynamique des agrégats organolithiés

G. Hamdoun, M. Sebban, A. Harrison-Marchand, J. Maddaluno, H. Oulyadi

Laboratoire COBRA, CNRS UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen et INSA de Rouen, 76821 Mont St Aignan, France
hassan.oulyadi@univ-rouen.fr

Les alkyllithiens sont sans aucun doute les réactifs les plus utilisés en synthèse organique du fait de leur grande diversité et de leur réactivité élevée. Cependant, il est bien connu qu'un alkyllithien peut réagir avec l'oxygène de l'air pour donner des peroxydes ainsi que des alcoolates. La présence d'un alcoolate de lithium, même en infime quantité, affecte considérablement la réactivité des alkyllithiens par formation d'agrégats mixtes (Schéma 1).

Au cours de ce travail, nous avons cherché à mettre au point des méthodologies RMN permettant l'accès à l'état d'agrégation en solution dans le THF de quelques alkyllithiens purs, ainsi qu'en présence de leur alcoolate.¹

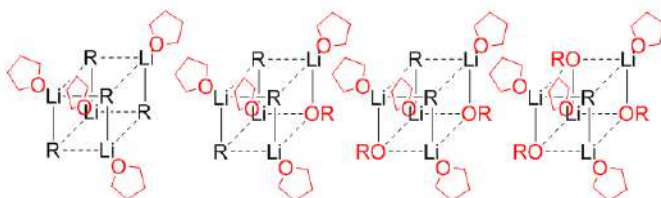


Schéma 1 : Agrégats (R-Li)_x(RO-Li)_y

Références

1. Hamdoun, G.; Sebban, M.; Cossoul, E.; Harrison-Marchand, A.; Maddaluno, J.; Oulyadi, H., *Chem. Commun*, 50, 4073 (2014)

CHEMICAL COMPOSITION AND BIOLOGICAL POTENTIAL OF CALENDULA OFFICINALIS L.

Ghayth Rigane^{a, b*}, Ridha Ben Salem^a

^{a)} Laboratoire de Chimie Organique-Physique UR11ES74, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Sfax, B.P « 1171 » 3038 Sfax, Université de Sfax, Tunisie.

^{b)} Département de Physique-Chimie, Faculté Des Sciences et Techniques de Sidi Bouzid, B.P «380», 9100, Sidi Bouzid, Université de Kairouan, Tunisie.

*Corresponding author: gaith.rigane@yahoo.fr

Calendula officinalis was characterized in respect to its chemical composition, antioxidant potential and antimicrobial activities. Five compounds were identified and quantified by LC/MS and HPLC in leaves and flowers of aqueous-methanolic extracts. Total flavonoids are ranged between 44.91 and 76.44 mg QE.g⁻¹ dry weight in leaves and flower extracts, respectively. Rutin, quercetin-3-O-glucoside, scopoletin-7-O-glucoside, isorhamnetin-3-O-glucoside and gallic acid were tentatively identified in this plant. The highest antioxidant activities using two methods, DPPH and FRAP assays were obtained with aqueous-methanol flower extract from *C. officinalis* (0.35 mg.mL⁻¹ and 28.37 mM of Trolox). The potential antimicrobial activity of the leaf and flower aqueous-methanol extracts from the *C. officinalis* was screened against three bacteria and two pathogenic fungi, using the cellulosic disc method. A strong inhibited activity against the five microorganisms was obtained. This study could provide useful information for industry to produce potentially bioactive plant extract.

Keywords: *Calendula officinalis*, flavonoid, antimicrobial activity, antioxidant activity.

Synthèse et études des propriétés complexantes de nouveaux calix[4]arènes glycoconjugués hydrosolubles à groupes acides hydroxamiques

Marwa Taouai,^{a,b} Iman Hamzi,^b Rym Abidi,^b Catherine Demailly-Mullie,^a Roman Sommer,^c Alexander Titz,^c David Mathiron,^d David Lesur,^a Aloysius Siriwardena^a, Mohammed Benazza^{*a}

^aLaboratoire de Glycochimie, Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A-FRE3517 CNRS), 10 Rue Baudelocque 80039, Amiens Cédex, France (a)

^bFaculté des Sciences de Bizerte, Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE) Unité «Interactions Moléculaires Spécifiques», Université de Carthage, Tunisie (b)

^cHelmholtz Institute for Pharmaceutical Research Saarland, Campus, Geb. C2.3, Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, Germany (c)

^dPlateforme analytique, UFR des Sciences, Bâtiment Serres-Transfert, Rue Dallery - Passage du sourire d'Avril, 80039 AMIENS Cedex 1(d)

*mohammed.benazza@u-picardie.fr

Indispensables à faibles doses pour les organismes vivants, certains cations métalliques (e.a. Feⁿ⁺ et Cuⁿ⁺....) peuvent devenir très toxiques à fortes doses. Chez l'homme, tout problème dans l'homéostasie de ces métaux entraîne de graves conséquences sur la santé.¹ En effet, ils peuvent engendrer des stress oxydants résultats d'une formation incontrôlée de radicaux libres, origines de nombreuses pathologies graves comme le cancer² ou les maladies neurodégénératives (Alzheimer, maladie de Parkinson ou la sclérose en plaque).³ Le cas du Fe³⁺ est probablement le plus intéressant à évoquer car il est aussi impliqué dans de nombreux processus vitaux chez les bactéries et un des facteurs de leurs virulences.⁴

Les chélateurs métalliques peuvent par conséquent constituer des moyens thérapeutiques soit pour aider l'organisme à rétablir son équilibre homéostatique en cations métalliques ou priver des agents pathogènes comme les bactéries des cations métalliques qui leurs sont essentielles à la fois pour la survie et pour la virulence. Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé une série inédite de chélateurs glycoconjugués hydrosolubles. Leurs synthèses seront détaillées et leurs propriétés chélatantes seront décrites.⁵

Key words: calix[4]arène, glycoconjugués, complexes

¹ Kozłowska, H.; Luczkowska, M.; Remellib, M.; Valensinc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2129–2141.

² Hussein, S. P.; Hofseth, J. H.; Harris, C. C. *Nat. Rev.* **2003**, 3, 276-285

³ Barnham, K. J; Masters, C. L.; Bush, A. I *Nat. Rev.* **2004**, 3, 205-214.

⁴ Banin, E.; Vasil, M.L.; Greenberg E. P. *PNAS*, **2005**, 102, 11076–11081

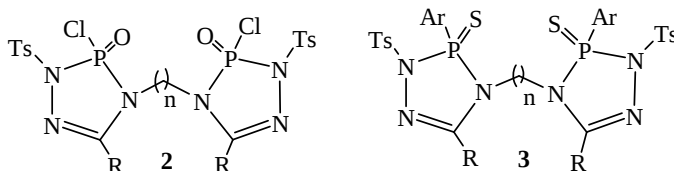
⁵ (a) Marwa Taouai, Thèse en cotutelle, Université de Picardie Jules Verne, France/ Université de Carthage, Faculté des Sciences de Bizerte, Tunisie, **2014**; (b) Marwa Taouai et coll. Travaux en cours de publication.

SYNTHESE DE NOUVEAUX COMPOSES DES BIS-TRIAZAPHOSPHOLINOALCANES

S. HAMZAOU^a, A. REKIK^a, M. KOSENTINI^a

^a) Laboratoire de Chimie Appliquée : Hétérocycles, Corps Gras, et Polymères (HCGP)
Faculté des sciences de Sfax. 3018 Sfax, Tunisie.
hamzaouisalwa@yahoo.fr

Dans des travaux recents menés dans notre laboratoire [1-2], nous avons montré que les bis-amidrazones ont un comportement binucleophile en 1,4 et 1',4'. En presence de substrats adéquats, elles peuvent ainsi engendrer des composés bis-hétérocycliques symétriques. Dans le cadre de cette orientation et poursuivant nos travaux de recherche concernant l'étude de la réactivité des bis-amidrazones aliphatiques, nous décrivons dans le présent travail, la synthèse de nouvelles familles de bis-triazaphospholines par action respectivement, du trichlorure de phosphoryle et du réactif de lawesson (RL) sur les bis-amidarzones **1**. En effet, la condensation du substrat **1** avec deux équivalents molaires du trichlorure de phosphoryle et de R. L, en présence d'une quantité catalytique de pyridine, permet d'accéder à de nouveaux composés identifiés à des bis-1,3,4,2-triazaphospholinoalcanes **2** et **3**.



Une étude biologique réalisée sur ces nouveaux composés synthétisés a montré qu'ils sont doués d'une activité antidiabétique.

Mots clés : Bis-amidrazones, bis-triazaphospholines, antidiabétique.

Références

- [1] S. Hamzaoui, A. Ben Salem, A. Ben Hsouna, N. Chaari, M. Trigui, M. Mourer et M. Kossentini. *Med. J. Chem.*, **2012**, 5, 246.
- [2] Hamzaoui, S.; Hamden, K.; Ben Salem, A. ; Mourer, M. ; Bernard Regnouf-De-Vains, J. ; Kossentini, M. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2013**, 346, 321.

NOUVELLES VOIES D'ACCES AUX DERIVES DES BENZOTHAIAZINES VIA LA REACTION DE METALLATION *ORTHO*-DIRIGEE

Yakdhane Kacem et Béchir Ben Hassine

*Laboratoire de Synthèse Organique Asymétrique et Catalyse Homogène, Faculté des Sciences, Université de Monastir, Avenue de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisie
yakacem@yahoo.com*

Notre équipe étudie depuis plusieurs années diverses réactions de cyclisations dans le but d'accéder à une grande variété d'hétérocycles comportant deux ou trois hétéroatomes¹⁻⁴. La mise au point et le développement d'une méthodologie de synthèse ainsi que la prise en compte de divers aspects concernant la réactivité, la régiosélectivité et la stéréosélectivité de certaines réactions ont motivé nos recherches.

Actuellement, la réaction de métallation *ortho*-dirigée (RMOD) est devenue un des outils les plus importants à la disposition du chimiste de synthèse. Comme dans le cas d'autres réactions, révolutionnaires en leur temps, le développement de la RMOD a entraîné une révision des analyses rétrosynthétiques classiques et a conduit à des stratégies de synthèse originales et avantageuses. Différentes synthèses d'hétérocycles de type benzothiazines dans lesquelles l'étape clé est une RMOD, seront présentées dans le cadre de cette communication (Figure).

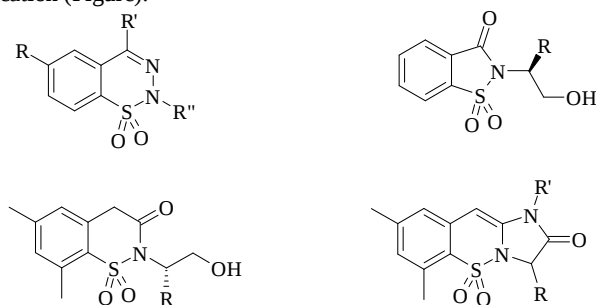


Figure : Dérivés de benzothiazines

Les divers mécanismes seront présentés et discutés.

[1] Aliyenne, A. O., Khiari, J. E., Kraiem, J., Kacem, Y., Ben Hassine, B., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 6405.

[2] Aliyenne, A. O., Kraiem, J., Kacem, Y., Ben Hassine, B., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 1473.

[3] Kacem, Y., Ben Hassine, B., *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 5608.

[4] Kacem, Y., Ben Hassine, B., *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 4023.

SYNTHESE DE SPIROOXINDOLOPYRROLIDINES ET THIAPYRROLIZIDINES VIA LA CYCLOADDITION DIPOLAIRE-1,3 D'YLURES D'AZOMÉTHINES SUR LES (Z)-3-ARYLIDENEBENZOFURAN-2-ONES

Chourouk Mhiri, Sarra Boudriga, Moheddine Askri

*Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité/LCHPNR,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisie.
E-mail: mhiri.chourouk@yahoo.com*

Les spirooxindoles constituent le squelette de base de certains produits naturels possédant des activités biologiques et pharmaceutiques très intéressantes [1]. Dans cette communication, nous présentons la synthèse de nouveaux spirooxindolo pyrrolidines et thiapyrrolizidines *via* la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire des (Z)-3-arylidènebenzofuran-2-ones **1a-g** sur les ylures d'azométhine non stabilisés, générés *in situ* à partir de l'isatin **2** et des α -amino acides **3** et **4** (Schéma 1).

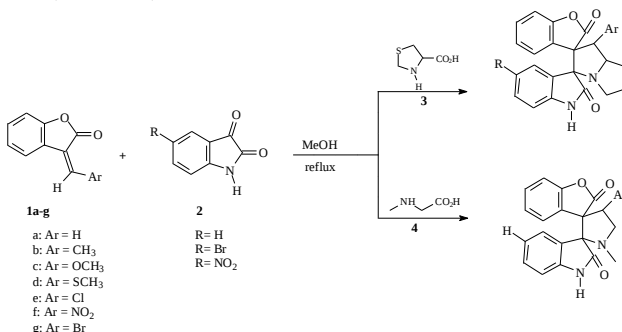


Schéma 1

La structure des cycloadduits obtenus a été déterminée suite à une étude spectroscopique en RMN 1D et 2D.

Mots clés : Cycloaddition dipolaire-1,3 ; Ylures d'azométhines ; (Z)-3-arylidènebenzofuran-2-ones.

Référence :

J. Naga Siva Rao, R. Raghunathan, Tetrahedron Lett. **2012**, 53, 854–858.

SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE NOUVEAUX THIOAMIDES PHOSPHONATES

Rania Omrani^a, Fatma Ben Amor^b, Mohamed Bahri^c,
Mohamed Lotfi Efrat^a, Azaïez Ben Akacha^{a*}

^a Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092, Tunisie.

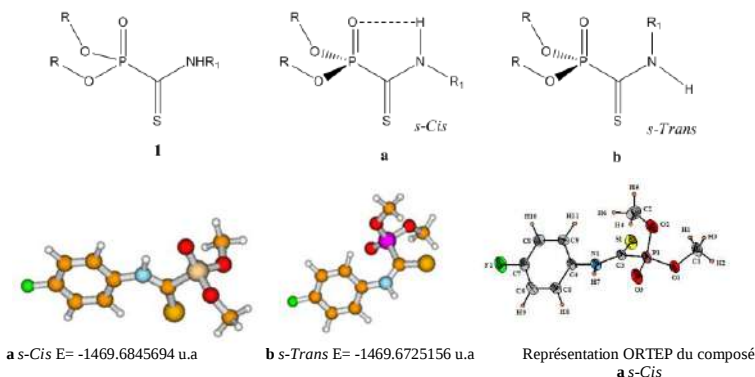
^b Laboratoire des Matériaux et Cristallographie, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092, Tunisie.

^c Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications.

Département de Physique, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, Campus Universitaire El Manar, 2092, Tunisie.

omrani.rania@gmail.com azaiezbenakacha@yahoo.fr

Les thioamides trouvent des applications intéressantes dans le domaine médical en tant qu'agents antifongiques¹, antituberculeux^{2, 3}, anti-HIV⁴ et dans la maladie de la thyroïde⁵. Dans ce contexte, notre travail décrit une synthèse efficace et pratique de thioamides phosphonates, une étude stéréochimique par les techniques d'analyses spectroscopiques RMN (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F) ainsi que la méthode de calcul Density Functional Theory (DFT). Ces dérivés thioamides **1** peuvent exister sous forme de deux isomères: soit *s-Cis* (structure **a**) soit *s-Trans* (structure **b**). La diffraction des rayons-X et le calcul de l'énergie ont montré que la structure **a** est plus stable.



¹ Siemeling; U, Rother; D. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1055–1058.

² Normes canadiennes pour la lutte antituberculeuse 7^{ème} édition Annexe A : Glossaire.

³ Jàn; K et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2012**, 56, 108-119.

⁴ Shao; Y. Reena; Z. Jean; C. *Bioorg & Med, Chem, Lett*, **1998**, 8, 699-704.

⁵ Girling; J-C. Thyroid disorders in pregnancy, *Curr, Obstet, Gynecol*, **2006**, 16, 47-53.

SYNTHESE REGIOSELECTIVE DE NOUVELLES MONO ET DISPIROPYRAZOLINES VIA LA REACTION DE CYCLOADDITION DIPOLAIRE-1,3 AVEC LES NITRILIMINES

Fadwa ROUATBI^a, Sarra BOUDRIGA^a, Moheddine ASKRI^{a*},
Michael KNORR^b, Yoann ROUSSELIN^c et Marek M. KUBICKI^c

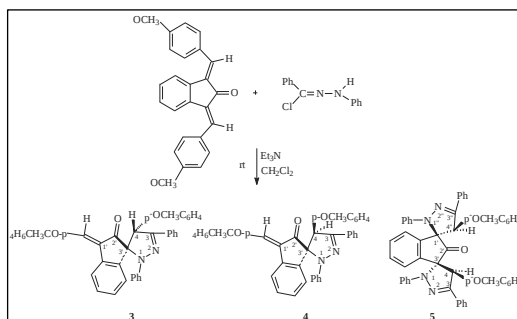
a) Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisie

b) Institut UTINAM-UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté,
16 Route de Gray, F-25030 Besançon, France

c) Institut de chimie Moléculaire-UMR CNRS 6302, Université de Bourgogne,
9 Avenue A. Savary, F-21078 Dijon, France

*Moheddine.Askri@fsm.rnu.tn

La réaction de cycloaddition dipolaire-1,3¹ de (*E,E*)-1,3-bis (arylidène) indan-2-ones **1a-e** avec des nitrilimines générées *in situ* dans le milieu réactionnel par l'action de la triéthylamine sur les α -chloroarylidène phénylhydrazones **2a-c**², conduit à la formation de monospiropyrazolines sous forme de deux diastéréoisomères **3**, **4** et la dispiropyrazoline **5** avec des rendements modérés. La structure des composés obtenus est confirmée par les spectres de RMN ¹H, ¹³C, ainsi que par l'analyse élémentaire et diffraction de RX.



Mots clés: Cycloaddition dipolaire-1,3, nitrilimine, mono et dispiropyrazolines, (*E, E*)-1,3-bis (arylidène)indan-2-ones.

Références

[¹] A. S. Girgis, Y. A. Ibrahim, *Tetrahedron* **2001**, 57, 2015–2019.

[²] N. S. Karthikeyan, *Med. Chem. Res.* **2011**, 20, 81–87.

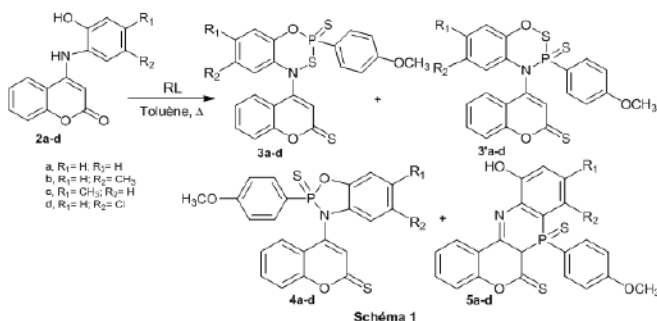
**Program of
Sunday, September
14th 2014**

SYNTHESE ET ACTIVITE ANTICHOLINESTERASIQUE DE NOUVEAUX HETEROCYCLES ORGANOPHOSPHORES

Imen Zghab, Belsem Trimeche et Hichem Ben Jannet

*Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité (LR11ES39),
Equipe: Chimie Médicinale et Produits Naturels, Faculté des Sciences de Monastir,
Université de Monastir, 5000 Monastir, Tunisia
imenzghab@yahoo.fr*

Les hétérocycles organophosphorés sont d'un grand intérêt pour la découverte d'agents bioactifs puissants,^[1] notamment, antibactériens, antiviraux et anti-acétylcholinestérases.^[2] Dans ce contexte et dans le but de contribuer à la recherche de composés organophosphorés inhibiteurs de l'acétylcholinestérase, nous avons synthétisé une nouvelle catégorie d'oxathiazaphosphinines **3a-d+3'a-d**, oxazaphosphorines **4a-d** et azaphosphinines **5a-d** incorporées avec la thiocoumarine par des réactions de cyclocondensation du réactif de Lawesson^[3] avec des composés binucléophiles de type **2a-d**. Les composés nouvellement synthétisés ont été caractérisés par les moyens spectroscopiques (RMN 1D, 2D, ³¹P et SMHR) et soumis à l'étude de leurs pouvoirs inhibiteurs de l'acétylcholinestérase. Les résultats ont montré que les oxathiazaphosphinines **3d+3'd** exercent une activité comparable à celle du Malathion (produit de référence) avec des IC₅₀= 52,63±0,1 µg/mL et IC₅₀= 49,5±0,01 µg/mL, respectivement.



Mot clés : Réactif de Lawesson, oxathiazaphosphinine, oxazaphosphorine, azaphosphinine, activité anti-acétylcholinestérase.

References

- [1] T. E. -S. Ali, *Arkivoc* ii **2008**, 71.
- [2] P. Eyer, *Toxicol. Rev.*, **2003**, 22, 165.
- [3] M. V. N. Reddy, A. B. krishna, C. S. Reddy, *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, 45, 1828.

SYNTHESIS OF NEW BIOSOURCED MONOMERS FROM 1,4:3,6 DIANHYDROHEXITOLS

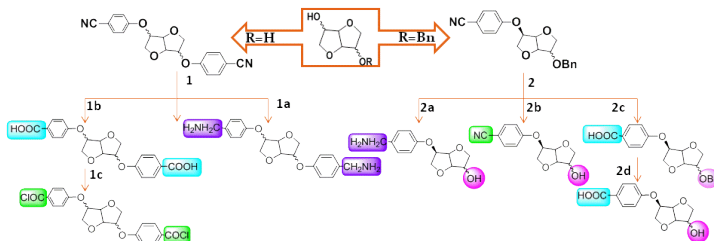
Asma SAADAoui^{a,b,c}, Raouf MEDIMAGH^a, Sylvain MARQUE^b,
Saber CHATTI^c, Damien PRIM^b

^a: *Laboratoire des substances naturelles LR10 INRAP 02, Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique, Sidi Thabet Biotechpole, 2020 ARIANA, TUNISIE.*

^b: *Université de Versailles-St-Quentin (UVSQ), Institut Lavoisier de Versailles (ILV) UMR CNRS 8180, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035, Versailles Cedex, France.*

^c: *Université de Lyon, UMR 5280, Institut des Sciences Analytiques (ISA), 5 rue de la Doua – 69100 Villeurbanne, France.
asmaasaadoui1@gmail.com ; raouf.medimagh@inrap.rnr.tn*

1,4:3,6-Dianhydrohexitols **DAH**, especially isosorbide and isomannide have attracted considerable attention in the field of materials science. However, the relatively low reactivity of the secondary alcohols has encouraged the development of derivatives with enhanced reactivity.



In the same context, we propose herein unprecedented biosourced monomers which exhibit AA or AB unsymmetrical functions suitable for high performance composite materials. We have prepared and characterized three new monomers starting from versatile phenyl mono or dinitrile compounds based on three **DAH**. Depending on the starting monomer, the hydrolysis of the nitrile function could lead quantitatively to the corresponding **AB** monomer (**2c**) or diacid based stereoisomers (**1b**) by simple precipitation and filtration.

Key words: Biosourced, 1,4:3,6 dianhydrohexitols , monomers, NMR

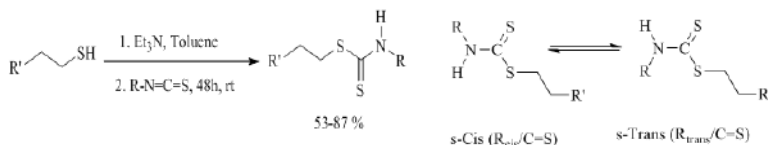
S-PERFLUOROALKYL DITHIOCARBAMATES: SYNTHESIS AND PERFLUOROALKYL EFFECTS ON THE BARRIER TO N-CS ROTATION

I. Chniti^a, M.A.K Sanhoury^a, D. Merlet^b et I. Chehidi^a

^{a)} Laboratory of Structural Organic Chemistry, Department of Chemistry,
Faculty of Sciences of Tunis, University of Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisia (a)

^{b)} Laboratoire de RMN en milieu orienté, Université Paris-Sud 11, ICMO, UMR CNRS
8182, Batiment. 410, 91405 Orsay Cedex, France (b)
ines.chniti@yahoo.com

Dithiocarbamates have recently attracted increasing interest due to their ability to act as inhibitors in various biological systems as antiviral and antitumor agents [1-3]. More recently, they have been used as catalysts for highly regio- and enantioselective synthesis of lactones [4] and as chemosensors for heavy metal detection with remarkable selectivity toward Hg^{2+} [5]. It was generally shown that the pharmacological activity depends on molecular flexibility which is dictated by hindered rotation around chemical bonds as is the case of conjugated C-N linkages in thiocarbamates [6]. In this work, we describe the synthesis of new dithiocarbamates. These compounds were characterized by HRMS, FT-IR, and NMR techniques. Substituent effects on the barrier to rotation around the N-CS bond in these dithiocarbamates were investigated using variable temperature 1H NMR spectroscopy. The free energies of activation being in the range 13–16 kcal/mol are attributed to the conformational *s-Cis* and *s-Trans* isomerization (Scheme 1) and were compared to those obtained for their thiocarbamate analogs [7].



Scheme 1: Synthesis of S-perfluoroalkyl dithiocarbamates and their *s-Cis/s-Trans* conformations

Keywords: perfluorodithiocarbamates, rotation, N-CS bond, NMR spectroscopy.

References

- [1] N. Kifli, T. ThetHtar, E. De Clercq, J. Balzarini, C. Simons, *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, 24, 3247-3257.
- [2] G. Gallant, R. Salvador, H. Dulude, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1995**, 5, 1523-1526.
- [3] M. Xue, B.H. Long, C. Fairchild, K. Johnston, W.C. Rose, J.F. Kadow, D.M. Vyas, S.H. Chen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2000**, 10, 1327-1331.
- [4] C.K. Tan, C. Le, Y.Y. Yeung, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5793–5795 and Refs. therein.
- [5] J. Hatai, S. Pal, G.P. Jose, S. Bandyopadhyay, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 10129–10135.
- [6] W. H. Beers, E. Reich, *Nature*, **1970**, 228, 917.
- [7] I. Chniti, M.A.K Sanhoury, I Chehidi, *J. Fluorine Chem.*, **2013**, 156, 101–105.

AZA-ISOERIANINES: NOUVEAUX ANALOGUES DE L'ISOCA-4

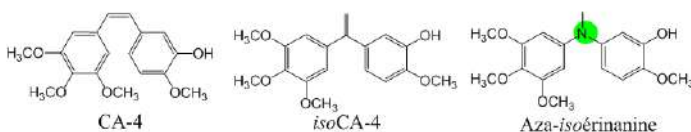
Mohamed Ali Soussi^a, Olivier Provot^b, Guillaume Bernadat^b, Jérôme Bignon^c,
Joanna Wdzieczak-Bakala^c, Déborah Desravines^c, Joëlle Dubois^c,
Jean-Daniel Brion^b, Samir Messaoudi^b, Mouad Alami^b.

^{a)} Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté de Pharmacie, Université de Monastir.

^{b)} Laboratoire de Chimie Thérapeutique, BioCIS-UMR 8076, CNRS,
Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud.

^{c)} Institut de Chimie des Substances Naturelles, UPR 2301 CNRS, Gif-sur-Yvette.
mohamedalisoussi@yahoo.fr

La combrétastatine A-4 (CA-4), isolée en 1982 de l'écorce du *Combretum Caffrum*, est une molécule de type Z-stilbene. Cette substance présente des activités cytotoxiques nanomolaires sur plusieurs lignées cellulaires cancéreuses humaines. Par ailleurs, la CA-4 montre une activité antimétabolique micromolaire. Cependant, la double liaison de la CA-4 s'isomérisé partiellement en milieu biologique limitant son utilisation en thérapeutique. Des études antérieures au sein de notre laboratoire ont permis de découvrir l'isocombrétastatine A-4 (*isoCA-4*) qui conserve l'activité biologique de la CA-4 sans pouvoir s'isomériser^[1]. Nous avons démontré qu'il est possible de réduire la double liaison de l'*isoCA-4* sans perte de l'activité biologique^[2].



Le travail présenté concerne la synthèse et l'évaluation biologique de nouveaux analogues de type aza-isoérianine^[3]. Nous avons remplacé l'atome de carbone en jonction de cycles par un atome d'azote. La salification de ces analogues a permis d'obtenir des molécules solubles qui ont conservé une activité cytotoxique nanomolaire et une excellente activité anti-tumorale.

Key words: combrétastatine A-4, *isoCA-4*, analogues azotés, activité anti-tumorale.

References

- [1] S. Messaoudi et al., *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 4538; A. Hamze et al., *Chem. Med. Chem.* **2009**, 4, 1912.
- [2] S. Messaoudi et al., *Chem. Med. Chem.* **2011**, 6, 488.
- [3] M. Soussi et al., *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 78, 178.

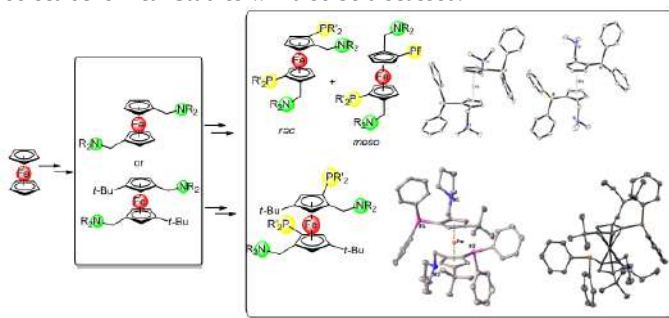
New Tetradentate Hybrid (P,N)-Functionalized Ferrocene: Preparation, Structural Characterization and Spectroelectrochemical Studies

Nejib Dwdania[†], Fatima Allouch[†], Julien Roger,[†] Ridha Ben Salem,[†]
Nadine Pirio[†] and Jean-Cyrille Hierso

[†]*Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, ICMUB-UMR CNRS 6302, Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France*

[†]*Laboratoire de chimie Organique Physique de faculté des sciences de Sfax, Université de Sfax Route de la Soukra km 4 - B.P. n° 802 - 3038 Sfax, Tunisie.*

Functionalized ferrocene derivatives have a wide range of useful applications, particularly in relationship with homogeneous catalysis, electrochemistry, material sciences, and biological research¹. Since the 1950's² the synthesis of ferrocene derivatives incorporating atoms with donor bonding abilities such as phosphorus or nitrogen atoms has attracted much attention^{3,4}. Due to various synthetic complications, ferrocene derivatives which are polyfunctionalized with different functions (three functions or more) are much less developed. This is particularly the case for attractive polydentate hybrid (P, N)-functionalized ferrocene (*polydentate* meaning here species bearing at least three or four donor atoms), except for a very limited number of beautiful examples coming from researches related to asymmetric catalysis, and heterocyclic chemistry. The presented work deals with the synthesis and study of a new class Tetradentate Hybrid (P, N)-based on ferrocene. Preparation, structural characterization and spectroelectrochemical Studies will also be discussed.



Scheme 1: Targeted Tetradentate Hybrid (P₂N₂)-Ferrocenes

Reference:

- ¹ Gan, K. S.; Hor, T. S. A. In *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*; Togni, A., Hayashi, T., Eds; VCH: Weinheim, Germany, 1995.
- ² Siemeling, U.; Auch, T.-C. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 584
- ³ Roy, D.; Mom, S.; Beaupérin, M.; Doucet, H.; Hierso, J.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6650
- ⁴ Dwdania, N.; Allouch, F.; Pirio, N.; Roger, J.; Cattey, H.; Fournier, S.; Penouilh, M.-J.; Devillers, C. H.; Lucas, D.; Naoufal.; Ben Salem. R.; Hierso, J.-C. *Organometallics* 2013, 32, 5784–5797

PREMIERE SYNTHESE DE γ -CYANO- α -HYDROXYPHOSPHONATES ET EVALUATION DE LEUR ACTIVITE ANTIOXYDANTE

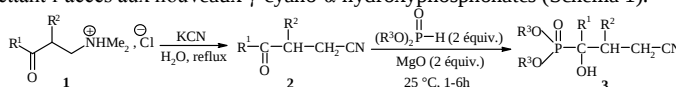
Iyadh AOUANI, Karima LAHBIB et Soufiane TOUIL

Laboratoire de Chimie Organique des Hétéroéléments, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna (Tunisie).
aouani iyadh@yahoo.fr / lakarima29@gmail.com / soufiane.touil@fsb.rnu.tn

Outre les applications que présentent les α -hydroxyphosphonates en tant qu'intermédiaires clés en synthèse organique et bioorganique, ces composés sont connus pour leurs propriétés pharmacologiques intéressantes comme des inhibiteurs d'enzymes et comme agents antitumoraux, antibactériens, antiviraux, anti-VIH et antioxydants^[1]

La réaction de Pudovik constitue l'une des méthodes les plus connues pour la préparation des α -hydroxyphosphonates. Cette réaction implique l'addition des dialkylphosphites sur les aldéhydes et les cétones en présence de catalyseurs basiques tels que les amines et les alcoxydes^[2].

Dans le cadre de cette orientation, nous nous proposons ici de synthétiser, dans un premier temps, une série de γ -cétonitriles par action du cyanure de potassium sur les chlorhydrates des bases de Mannich simples **1** et de montrer, dans un deuxième temps, que la réaction de ces cétonitriles avec les dialkylphosphites, en présence d'oxyde de magnésium en guise de support solide, constitue une voie simple, efficace et verte permettant l'accès aux nouveaux γ -cyano- α -hydroxyphosphonates (Schéma 1).



A notre connaissance, celle ci est la première synthèse d' α -hydroxyphosphonates comportant un groupe nitrile. La présence de ce groupe pourrait réguler et améliorer l'activité biologique de ce type de molécules, en accentuant la liaison avec les récepteurs biologiques, à l'instar de ce qui a été rapporté pour d'autres produits pharmaceutiques^[3]. Tous les composés synthétisés ont été testés pour leur activité antioxydante par le 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH) et aussi à travers leur pouvoir réducteur et leur capacité de chélation des ions ferreux. Les composés testés ont montré une activité antioxydante significative.

Mots clés : Hydroxyphosphonates, Synthèse verte, Activité antioxydante.

Références:

- 1) a) Rao K. U. M., Sundar Ch. S., Prasad S. S., Rani C. R., Reddy C. S., *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **32**, 3343-3347 (2011); b) Reddy N. B., Rao K. U. M., Sundar Ch. S., Prasad S. S., Nayak S. K., Reddy C. S., *Org. Commun.*, **5**, 171-178 (2012); c) Naidu K. R. M., Kumar K. S., Arulselvan P., Reddy C. B., Lasekan O., *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, **345**, 957-963 (2012).
- 2) a) Pudovik I. N., Konovalova I. V., *Synthesis*, **81**-96 (1979); b) Li C., Yuan C., *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1515-1516 (1993); c) Eidenhammer G., Hammerschmidt F., *Synthesis*, 748-754 (1996); d) Simoni D., Invidiata F. P., Manferdini M., Lampronti L., Rondanini R., Roberti M., Pollini G., *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7615-7618 (1998); e) Pamies O., Backvall J. E., *J. Org. Chem.*, **68**, 4815-4818 (2003); f) Kumar K. S., Reddy C. B., Reddy M. V. N., Rani C. R., Reddy C. S., *Org. Commun.*, **5**, 50-57 (2012).
- 3) Fleming F. F., Yao L., Ravikumar P. C., Funk L., Shook B. C., *J. Med. Chem.*, **53**, 7902-7917 (2010).

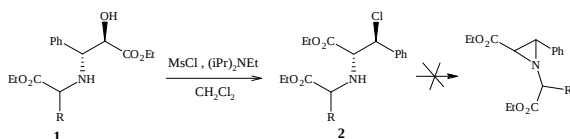
N-ALKYL- β -CHLOROAMINES DIESTERS : SYNTHÈSE ET REACTIVITÉ

Slama Soumaya et Rafâa Besbes

*Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis-El Manar,
Campus Universitaires 2092 El Manar 1, Tunis, Tunisie.
rafaa.besbes@fst.rnu.tn.*

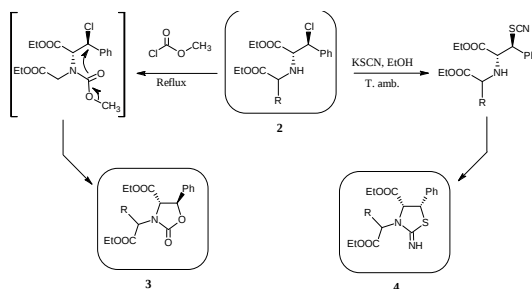
Les β -chloroamines sont considérées comme étant des précurseurs potentiels de divers hétérocycles pouvant présenter un profil biologique intéressant. La large utilisation de ces composés dans plusieurs domaines synthétiques et biochimiques explique le grand intérêt accordé à leur synthèse.

Nous proposons ici une approche originale hautement régio- et stéréosélective pour accéder aux β -chloroamines diesters[1], à partir de β -aminoalcools non protégés. Cette stratégie présente une nette amélioration par rapport aux synthèses précédemment rapportées, qui impliquent généralement une séquence de protection-chloration-déprotection, afin de contourner les difficultés liées à la présence du groupe NH libre et la formation indésirable de l'aziridine correspondante.



Des applications pertinentes de ces β -chloroamines **2**, en vue de synthétiser de nouvelles structures hétérocycliques fonctionnalisées ont été mises au point dans ce travail. Une séquence tandem d'acylation-cyclisation sous l'action du chloroformate de méthyle a permis d'isoler une série d'oxazolidin-2-ones **3**[2] avec de bons rendements.

L'action du thiocyanate de potassium (KSCN) sur les β -chloroamines **2**, en vue d'accéder aux β -aminothiocyanates, a été envisagée. Des essais de cyclisation de ces dernières ont été réalisés et les thiazolidinimines correspondantes **4** ont été isolées.



Mots clés: β -chloroamines, Oxazolidin-2-ones, thiazolidinimines.

Références:

- [1] S. Slama, B. Ould Elemine R. Besbes, *Synthetic Commun.*, **2013**, 43, 2286-2293.
[2] S. Slama, R. Besbes, *Tetrahedron* **2014** (accepté).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2014.05.063>

La fonctionnalisation régiosélective d'hétérocycles par voie organométallique

Tarak Saïed^a, Mohammed Lotfi Efrit^a,
Corinne Comoy^b, Anthony Chartoire^b, Yves Fort^b

^{a)} Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique (LSOH)

^{b)} Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC)

Tarak.saied@gmail.com

La fonctionnalisation d'hétérocycles par voie organométallique est une stratégie très importante en synthèse organique qui permet d'accéder à des édifices moléculaires fonctionnalisés d'une façon très régiosélective.

Cette présentation reprendra les différents éléments de la fonctionnalisation régiosélective de systèmes hétérocycliques, en particulier les dérivés oxygéné et/ou azotés (pyridine, quinoléine, furopyridine, ...) par des séquences de lithiation/piégeage électrophile faisant appel à des systèmes basiques variés tels que les alkyllithiens, les amidures de lithium, les bases activées, les superbases, ... La régiosélectivité des séquences présentées sera ensuite étudiée et reliée à la réactivité des différents systèmes mis en œuvre.

Mots clefs: synthèse hétérocyclique, organométallique, régiosélective.

References

- [1] B. Hajjem, M. L. Efrit, A. Chihi, B. Baccar, Indian journal of chemistry, 34B, 1995, 330.
- [2] Fort, Y.; Comoy, C. Chapter "*Lithiated heterocycles in modern synthesis*" in "*Lithium compounds in organic synthesis – From fundamentals to applications*", Luisi, Capriati (Eds), Ed Wiley VCH Verlag, 2014, 423-462.

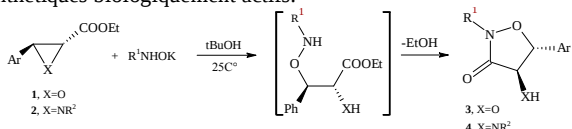
NOUVELLES VOIES DE SYNTHÈSES D'ISOXAZOLIDIN-3-ONES ET D'ISOXAZOLIDIN-5-ONES A PARTIR D'ESTERS β -ARYLGLICIDIQUES ET D'AZIRIDINES CARBOXYLATES

Mohamed Ali Tabarki et Rafâa Besbes

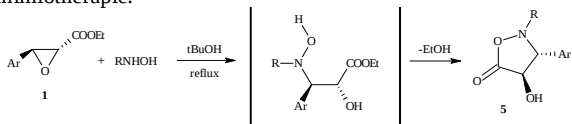
Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Département de Chimie, Campus Universitaire 2092 El Manar, Tunis, TUNISIE.
rafaa.besbes@fst.rnu.tn.

La synthèse et l'étude de la réactivité des hétérocycles oxygénés ou azotés tels que les β -arylglycidates **1** et les aziridines carboxylates **2**, ont suscité l'intérêt croissant des chimistes organiciens vu leur importance en tant que précurseurs de molécules ayant des intérêts synthétiques et biologiques importants. Dans ce contexte, nous avons axé le présent travail sur l'enrichissement de la gamme des composés issus de ces structures par la synthèse de deux nouvelles familles d'isoxazolidinones[1] en empruntant trois chemins synthétiques différents.

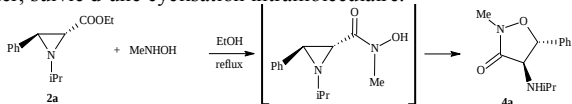
Dans la première voie, nous avons montré que l'action des anions des *N*-alkylhydroxylamines sur les hétérocycles **1** et **2** fournit les 4-hydroxy isoxazolidin-3-ones **3** et les 4-alkylamino isoxazolidin-3-ones **4**, motifs présents dans de nombreux produits synthétiques biologiquement actifs.



Dans la deuxième voie, nous avons montré que l'action des *N*-alkylhydroxylamines sur l'hétérocycle **1** fournit exclusivement, par une ouverture régio- et stéréosélective, l'isoxazolidin-5-one **5**. Ce type de structure intervient dans la synthèse des isoxazolidines nucléosides[2], connues comme agents antiviraux et anticancéreux et on le trouve aussi dans la chaîne latérale du taxol et du taxotère[3], utilisés en chimiothérapie.



Par contre, en faisant varier les conditions opératoires, la réaction de la *N*-méthylhydroxylamine avec l'aziridine **2** permet d'obtenir la 4-isopropylamino isoxazolidin-3-one **4**, par attaque de l'atome d'azote de l'hydroxylamine sur la fonction ester, suivie d'une cyclisation intramoléculaire.



Mots clés : β -arylglycidates, aziridines carboxylates, isoxazolidin-3-ones, isoxazolidin-5-ones.

Références :

- [1] M. A. Tabarki, R. Besbes ; *Tetrahedron*, **2014**, 70, 1060-1064.
- [2] Y. Xiang, H-G. Gi, D. Niu, R. F. Schinazi, K. Zhao ; *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7430-7434.
- [3] S. Jost, Y. Gimbert, A. E. Greene ; *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 6672-6677.

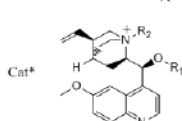
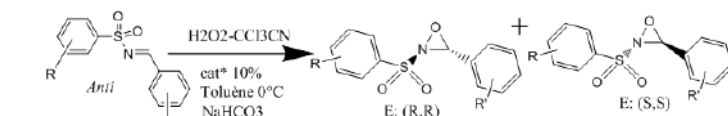
OXYDATION ENANTIOSELECTIVE DES N-SULFONYL IMINES CATALYSEE PAR DES DERIVES DE LA QUININE

Jamil KRAIEM^a, Sihem REBEI et Rahma CHAKROUN^a

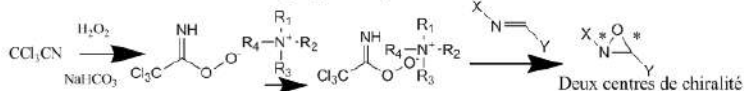
^{a)} Université de Monastir, Faculté de Pharmacie, Rue Avicenne, 5000, Monastir, Tunisie
jamilkraiem@gmail.com

La synthèse énantiosélective des N-sulfonyl oxaziridines a fait l'objet de plusieurs travaux récents[1-3] vue leur importance comme précurseurs des β-aminoalcools qui constituent une classe de β-bloquants[4,5].

Dans ce travail, nous décrivons une synthèse énantiosélective des N-sulfonyloxaziridines par oxydation des imines correspondantes par l'intermédiaire du système peroxyde d'hydrogène-trichloroacétonitrile[6], catalysée par des dérivés de la quinine.



L'entité oxydante est l'acide peroxyimidique généré par l'action de l'eau oxygénée sur la fonction nitrile. L'ammonium quaternaire des dérivés de la quinine sert comme catalyseur par transfert de phase et comme auxiliaire chiral pour induire l'activité optique au produit de la réaction.



Les oxaziridines préparées sont obtenues avec des bons rendements chimiques (66-92%) et avec des excès énantiomériques compris entre 40 et 87%.

Key words: Oxydation énantiosélective, N-sulfonyloxaziridines, quinine, peroxyde d'hydrogène, trichloroacétonitrile.

References

- [1] Lykke, L.; Rodri guez-Esrich, C.; J rgensen, K. A. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 14932.
- [2] Olivares-Romero, J. L.; Li, Z.; Yamamoto, H. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 5440.
- [3] Uraguchi, D.; Tsutsumi, R.; Ooi, T. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 8161.
- [4] Tamas Benkovics, Juana Du, Ilia A. Guzei, and Tehshik P. Yoon. J. Org. Chem. 2009, 74, 5545.
- [5] Kevin S. Williamson and Tehshik P. Yoon. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 12370.
- [6] Kraiem, J.; Ben Othman, R.; Ben Hassine, B. C. R. Chim. 2004, 7, 1119.

Poster Communications' List



**(alphabetically
authors' names)**

Name	Ref
H. Abda , K. Aouadi, J. Bramhmi, S. Vidal, M. Msaddek <i>FSM - Monastir</i> Stereoselective synthesis of enantiopure cycloalkylglycines by 1,3-dipolar cycloaddition of chiral nitron to cycloalkenes	PC1
H. Abda , J. Bramhmi, K. Aouadi, S. Vidal, M. Msaddek <i>FSM - Monastir</i> Study of the regio- and stereoselectivity of 3+2 cycloaddition of nitrile oxides to various racemic 3-acyloxy and 3-hydroxybut-1-enes	PC2
R. Abu Shmeis , A.A. Talhouni, A.A.K. Mohamed Hayallah <i>Al Isra University - Jordan</i> Synthesis of some novel 1,3- diethyl-8-substituted xantines and 1,3-diethyl-6-substituted-1H-thiazolo[2,3-f] xantines as potential anti-asthmatic and anti-inflammatory agents	PC3
Y. Adjeroud , H. Chabane, M. Liacha <i>Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria</i> Microwave-assisted conventional synthesis of new imines containing benzoxazolinone moiety with potential antibacterial activity	PC4
M. Ammar , R. Khiari, M.N. Belgacem, E. Elaloui <i>FSM - Monastir</i> Comparative study and characterization of lignin's from <i>Stipa tenacissima</i> L. and <i>Phoenix dactylifera</i>	PC5
K. Aouadi , E. Jeanneau, M. Msaddek, J.P. Praly <i>FSM - Monastir</i> 1,3-Dipolar cycloaddition of a chiral nitron to (E)-1,4-dichloro-2-butene: A new efficient synthesis of (2S,3S,4R)-4-hydroxyisoleucine	PC6
A. Arfaoui , F. Saâdi, H. Amri <i>FST - Tunis</i> An efficient synthetic route to highly functionalized allyl ethers from dimethyl Z-(bromomethyl)fumarate	PC7
L. Bahri , T.B. Slimi, M.A.K. Sanhoury, M.T. Ben Dhia <i>FST - Tunis</i> Synthèse, caractérisation et propriétés complexantes de phosphoramidates allyliques	PC8
A. Belafriekh , F. Benamia, S. Ferdjani, Z. Djeghaba <i>Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria</i> Enantiosélectivité de la transestérification du (R,S)-pentan-2-ol en présence de lipase	PC9
S. Ben Mahmoud , W. Essafi, F. Boue <i>INSAT - Tunis</i> Pearl-necklace like chain conformation of hydrophobic polyelectrolyte	PC10

Name	Ref
A. Ben Said , A. Romdhane, A. Rahmouni, H. Ben Jannet <i>FSM - Monastir</i> Synthesis and evaluation of the antimicrobial activity of new benzochromene, chromenopyrimidinone and chromenopyrimidine derivatives	PC11
A. Ben Sghaier , M. Béji, M.M. Chehimi <i>FST - Tunis</i> Synthèse de cycles polytriazoles par la chimie click	PC12
R. Ben Trad , M. El Kateb, M.A.K. Sanhoury, M. Béji <i>FST - Tunis</i> Phosphorylation d'urées fluorées <i>N</i> -sulfonylées	PC13
K. Bokri , I. Jalloul, M.L. Efrif, A. Ben Akacha <i>FST - Tunis</i> Cycloaddition 1,3-dipolaire d'arylnitriloxys sur les pyrazolopyrimidines	PC14
S. Boudriga , S. Haddad, M. Askri, V. Murugaiyah <i>FSM - Monastir</i> Synthesis of novel spiropyrrolidine derivatives by <i>one pot</i> multicomponent reaction and evaluation of their cholinesterase enzymes inhibitory activity	PC15
M. Boukari , A. Kriaa, A. Hedhli <i>ENSIT - Tunis</i> Synthesis and characterization of new nonionic surfactants	PC16
N. Bouzaouit , N. Rezgui, N. Klai, C. Bidjou-Haiour <i>Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria</i> Optimisation de la synthèse enzymatique du 6- <i>O</i> -dodécanoyl-D-glucose en présence de la lipase du <i>Candida cylindracea</i>	PC17
F. Brahmi , F. Meganem <i>FSB - Bizerte</i> A synthesis of new amino alcohols and aminophosphines chiral auxiliaries based on limonene oxide	PC18
N. Braïa , N. Bouzemi, L. Aribi-Zouiouche <i>Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria</i> An efficient way to separation of both diastereoisomers of 1,3-diphenylpropanediol	PC19
M. Chaabene , M. Askri, A. Khatyr, M. Knorr, K. Monnier-Jobe, M. Kubicki <i>FSM - Monastir</i> Synthèse et réactivité des azabutadiènes : Complexation et étude des propriétés de luminescence	PC20

Name	Ref
H. Chabane , Y. Adjerdoud, M. Liacha <i>Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria</i> Synthesis and antibacterial activity of some new benzothiazolinonic Schiff bases derived from 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde	PC21
A. Chaker , F. Zribi, F. Nepveu, F. Chabchoub <i>FSS - Sfax</i> Irradiations aux micro-ondes: Synthèse de nouveaux benzochromènoprimidinones	PC22
M. Chebbi , H. Mrabet, Y. Arfaoui <i>FST - Tunis</i> Synthesis of 1, 3, 5-triazino [1, 2-a] benzimidazol-2-amines: Theoretical study and tautomeric equilibrium	PC23
A. Chmangui , S. Bouabdallah, M.R. Driss <i>FSB - Bizerte</i> Séparation de bétaxolol de ses produits de synthèse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) : Etude de stabilité	PC24
W. Derafa , A. Ourari <i>Université de Sétif 1, Maroc</i> Synthesis and Electrochemical Study of unsymmetrical tetradentate Ni(II)-Schiff base complex. Application to the electro-oxidation of methanol	PC25
W. El Gabsi , N. Hamdi, F. Zagrouba, A. Romerosa <i>FST - Tunis</i> Synthesis of some novel chalcones and their facile <i>one pot</i> conversion to heterocycles using malonitrile and ammonium acetate	PC26
F. Elaieb , D. Semeril, A. Hedhli, D. Matt <i>ESSTT - Tunis</i> Synthesis and coordinative properties of upper-rim thiophosphorylated calix[4]arenes	PC27
I. Essid , S. Touil <i>FSB - Bizerte</i> Nouvelle synthèse simple, efficace et verte de β -halogéno- α -hydroxyphosphonates sur support solide d'oxyde de magnésium	PC28
F. Ferhi , S. Das, J.G. Yanez, Y. Moussaoui, E. Elaloui <i>FSS - Sfax</i> Paper from <i>Pituranthos chloranthus</i>	PC29
F. Ferhi , S. Das, J.G. Yanez, Y. Moussaoui, E. Elaloui <i>FSS - Sfax</i> Chemical characterization and suitability for papermaking applications studied on <i>Astragalus armatus</i>	PC30

Name	Ref
A. Fray , J. Ben Kraïem, H. Amri <i>FST - Tunis</i> Electrophilic behaviour of diethyl (E)-1-(bromomethyl)-2-cyanovinylphosphonate towards primary, secondary and tertiary amines	PC31
M. Gloulou , D. Ghedira, J. Kraïem, A. Bouraoui <i>FSM - Monastir</i> Synthèse de β - hydroxysulfonamides chiraux bioactifs dérivés d'acides aminés	PC32
L. Golea , H. Haba, C. Lavaud, C. Long, M. Benkhaled <i>Khenchela University - Algeria</i> Isoflavonoid and maltol glucoside from <i>Lotus pusillus</i> Medik. (Fabaceae)	PC33
S. Haddad , S. Boudriga, F. Porzio, A. Soldera, M. Askri, D. Sriram, P. Yogeeswari, M. Knorr <i>FSM - Monastir</i> Synthesis of novel dispiropyrrrolothiazoles by three-component 1,3-dipolar cycloaddition and evaluation of their antimycobacterial activity	PC34
K. Hajlaoui , N. Ben Hamadi, M. Msaddek <i>FSM - Monastir</i> Preparation of new isoxazoles through 1, 3-dipolar cycloaddition	PC35
N. Hamdi , H. Bilel, C. Fischmeister, F. Zaghrouba, C. Bruneau <i>ISSTE - Borj Cédria</i> Terminal conjugated dienes <i>via</i> a ruthenium-catalyzed crossmetathesis/elimination sequence: Application to renewable resources	PC36
N. Hamdi , O. Naouali, L. Baklouti <i>ISSTE - Borj Cédria</i> Mannich bases of 7-hydroxy-4- methylcoumarin: Synthesis and cation binding properties	PC37
H. Hammoudi , S. Bendenia, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa <i>Mostaganem University - Algeria</i> Etude des propriétés adsorptives de zéolithes X échangées par les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+}	PC38
H. Hammoudi , S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, R. Marouf, J. Schott, A. Khelifa <i>Mostaganem University - Algeria</i> Effect of the binary and ternary exchanges on cristallinity and textural properties of X zeolites	PC39
I. Hamzi , T.M. Barhoumi-Slimi, M.T. Ben Dhia, R. Abidi <i>FSB - Bizerte</i> Synthesis and complexation properties of novel imino derivatives of calix[4]arene	PC40

Name	Ref
<u>R. Hannachi</u> , R. Ben Said, S. Boughdiri <i>FST - Tunis</i> Etude théorique et expérimentale des réactions de formation de thioamidocyanométhylphosphonates	PC41
<u>M. Hermi</u> , S. Touil <i>FSB - Bizerte</i> Action du réactif de Lawesson sur les hydrazones de cétonitriles: Synthèse de nouveaux dérivés de la 1,2,3-diazaphospholine	PC42
<u>D. Jabli</u> , K. Dridi, M.L. El Efrit <i>FSB - Bizerte</i> A convenient synthesis of new 2-cyanomethylthieno[3,2-e][1,2,4]-triazolo[1,5-c]pyrimidine derivatives	PC43
<u>N. Jebli</u> , H. Slimani, S. Touil <i>FSB - Bizerte</i> Action des énamines sur les chlorophosphates et thiophosphates: Nouvelle voie d'accès à des β -phosphoryl- et thiophosphorylcétones	PC44
<u>B. Jedidi-Yaich</u> , K. Debbabi, M. Romdhani Younes <i>FST - Tunis</i> Synthèse d'une nouvelle série de F-alkyl α -bromoesters oligoéthoxyles monoalkyles	PC45
<u>Y. Kacem</u> , B. Ben Hassine <i>FSM - Monastir</i> Synthèse des imidazol-4-ones optiquement pures par cyclocondensation des phénylhydrazides des α -aminoacides avec des orthoesters	PC46
<u>M. Kammoun</u> , M. Bouzid <i>ISBS</i> Synthèse et valorisation de nouveaux hétérocycles à trois chaînons	PC47
<u>A. Kedjadja</u> , A. Zaboub, E. Kolli, R. Merdes, A. Belfaitah <i>Guelma University - Algeria</i> Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules hybrides à visée thérapeutique du type bis-hétérocycles-quinoléines	PC48
<u>J. Kraiem</u> , S. Rebei <i>Faculty of Pharmacy - Monastir</i> Oxydation énantiosélective des <i>N</i> -sulfonyl imines catalysée par des dérivés de la quinine	PC49
<u>I. Lamouchi</u> , S. Touil <i>FSB - Bizerte</i> Synthèse et réactivité de γ -ceto- δ -alcenylphosphonates et phosphinoxydes : Voie d'accès à des 3-phosphonoethyl-4,5-dihydropyrazoles	PC50
<u>A. Laoud</u> , K. Kram, Y. Saihi, F. Ferkous <i>Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria</i> 2D-QSAR studies on flavonoids as α -glucosidase inhibitors	PC51

Name	Ref
A. Maazaoui , M. Romdhani Younes, M.M. Chaabouni <i>FST - Tunis</i> Synthèse de dérivés d'allyloxy-éthylthioéthanol	PC52
A. Mabrouki , A. Hedhli <i>FST - Tunis</i> Synthesis and characterization of some fluorinated 1,3,4-oxadiazole	PC53
S. Manai , A. Hamdi, R. Abidi, J. Vicens <i>FSB - Bizerte</i> Synthèse et propriétés complexantes de dérivés du calix[4]arènes amide	PC54
S. Marzouk , K. Abdelkader, H. Ahmed, M. Stéphane <i>ESSTT - Tunis</i> Synthesis of fluorinated liquid crystals derived from biphenyl	PC55
A. Mayoufi , M. Romdhani Younes, M.M. Chaabouni <i>FST - Tunis</i> Synthèse de bis(propargyl) éthers de dithiatriéthylène disubstitués	PC56
F. Mbarki , F. Meganem <i>FSB - Bizerte</i> Adsorption of metals cations by modified PVC through aqueous solutions	PC57
R. Medyouni , N. Hamdi, F. Zagrouba, C. Bruneau <i>FST - Tunis</i> Synthesis of metal-free and metallophthalocyanines derivatives appending with four peripheral benzylamine derivatives: A novel class of potential antimicrobial agents	PC58
S. Mekni , Y. El Magdich, S. Bouabdallah, M.R. Driss <i>FSB - Bizerte</i> Analyses des résidus des biphényles polychlorés (PCB) dans un organisme marin clovisés (<i>Rudipates decussatus</i>) par chromatographie en phase gazeuse (CPG-ECD)	PC59
M. Merabet , Z. Houiene, L. Aribi-Zouiouche, O. Riant <i>Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria</i> Eco compatible pathways to enantioenriched form of 1,2-disubstituted ferrocene via enzymatic kinetic resolution	PC60
A. Mhamdi , S. Touil <i>FSB - Bizerte</i> Synthèse et réactivité de γ -hydroxyphosphonates: Voie d'accès à des 2-éthoxy-2-oxo-1,2-oxaphospholanes	PC61
O. Mhasni , F. Rezgui <i>INRAP - Sidi Thabet</i> Halogénéation sélective d'énones cycliques δ,δ -dicarboxylées	PC62

Name	Ref
C. Mhiri , S. Boudriga, M. Askri <i>FSM - Monastir</i> Synthèse de spiropyrrolidines et de spirothiapyrrrolizidines <i>via</i> la réaction de cycloaddition dipolaire-1,3	PC63
Y. Moussaoui , N. Mnasri, E. Elaloui, R. Ben Salem <i>FSG - Gafsa</i> Etude de l'interaction chitosane-charbon actif en vue de l'élaboration de gels composites à visée cicatrisante	PC64
H. Mtiraoui , M. Msaddek <i>FSM - Monastir</i> A regioselective 1, 3-dipolar cycloaddition for the synthesis of novel - 1,2,3-triazole derived from 1, 5-benzodiazepin-2-one	PC65
H. Mtiraoui , R. Gharbi, M. Msaddek <i>FSM - Monastir</i> Synthesis of novel isoxazole derived from 1, 5-benzodiazepin-2-one by click chemistry	PC66
A. Nabili , A. Fattoum, M.N. Belgacem, E. Elaloui <i>Unité de recherche Matériaux, Environnement et Energie. 06/UR/12-01</i> Isolation and characterization of cellulose from Deglet nour seeds (<i>Phoenix dactylifera</i>)	PC67
A. Nabili , A. Fattoum, M.N. Belgacem, E. Elaloui <i>FSG - Gafsa</i> Extraction of holocellulose and cellulose from date palm kernl (<i>Phoenix dactylifera</i> L.) with sequential mechanical grinding	PC68
A. Rahmouni , A. Romdhane, A. Ben Said, H. Ben Jannet <i>FSM - Monastir</i> Acces to new isoxazoles and isoxazolines of pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-4(5H)-ones via 1,3-dipolar cycloaddition	PC69
W. Raissi , W. Essafi, F. Boue <i>INRAP - Sidi Thabet</i> Behavior of polyelectrolyte / surfactant complexes	PC70
F. Rouatbi , M. Askri, G. Kirsch <i>FSM - Monastir</i> Synthèse des nouvelles dérivés spiro-oindole pyrrazolidine et spiro-oxindole pyrrolidine	PC71
F. Saadi , A. Arfaoui, H. Amri <i>FST - Tunis</i> A direct use of α -functionalized vinyl ketones in the synthesis of β -acylated pyrrolidin-2-ones	PC72

Name	Ref
A. Souizi , H. Serrar, M. Saadouni, S. Boukhris, A. Hassikou <i>Ibn Tofail University - Kénitra, Marocco</i> Synthèse des 1,4-benzoxazépines	PC73
K. Tabbabi , T. Karmous <i>FSB - Bizerte</i> Les lichens de Tunisie: Caractérisation spectroscopique et chromatographique; effets antibiotiques de l'acide usnique	PC74
A. Wahbi , S. Touil <i>FSB - Bizerte</i> Action du reactif de Lawesson sur les oximes γ -phosphonatéés: Synthèse de nouveaux dérivés de la 1,2,5-oxazaphospholine	PC75
B. Walha , Y. Arfaoui <i>FST - Tunis</i> Reactivity of the α -D-glucopyranose in acidic medium: A density functional theory study	PC76
L. Wechtati , M. Romdhani Younes, M.M. Chaabouni <i>FST - Tunis</i> Synthèse de <i>N,N'</i> -bis-(2-bromo-éthyl)-éthane-1,2-diamines disubstitués	PC77
A. Yahyaoui , G. Rigane, R. Ben Salem <i>FSS - Sfax</i> Effect of microwave heating with different exposure times on physical and chemical parameters of four Tunisian extra virgin olive oils	PC78
M. Yahyaoui , A. Samarat, S. Touil <i>FSB - Bizerte</i> Synthèse d' α -bromoéthénylidène <i>gem</i> -bisphosphonate	PC79
I. Zghab , B. Trimeche, H. Ben Jannet <i>FSM - Monastir</i> Chemiospecifity of the 1,3-dipolar cycloaddition of some aryl nitrile oxides with 4-(allylthio)-2H-chromene-2-thione	PC80



**Posters
Communications'
Abstracts**

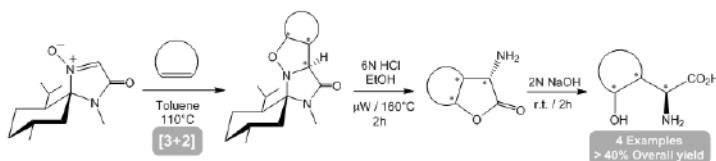
Stereoselective synthesis of enantiopure cycloalkylglycines by 1,3-dipolar cycloaddition of chiral nitronone to cycloalkenes

ABDA Heithem,^{a,b} AOUADI Kaiss,^a BRAMHMI Jihed^a,
VIDAL Sébastien,^b MSADDEK Moncef^a

^aLaboratoire de Synthèse Hétérocyclique et Substances Naturelles,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisia

^bUniversité de Lyon, Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires,
associé au CNRS (ICBMS, UMR 5246), équipe CO₂GLYCO, CPE-Lyon,
Bâtiment 308, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne F-69622, France
abda_he@hotmail.fr

The design of cyclic analogues of 4-hydroxy-isoleucine, a natural remedy used by type 2 diabetic patients, can provide putative hypoglycemic drugs. To this end, 1,3-dipolar cycloaddition of a (-)-menthone-derived nitronone to cycloalkenes afforded isoxasolines in high yield and with high stereoselectivity. The cycloadducts led after a *one-pot* cleavage of the N-O, amide, and N-C-N bonds, to α -amino lactones. Subsequent basic-catalyzed hydrolysis provided enantiopure cycloalkylglycine derivatives in good overall yields (>40%) in three simple synthetic steps from the menthone-based chiral nitronone.



Keywords: chiral nitronone / stereocontrol / isoxasolidine / cycloalkylglycine / amino acid

Study of the Regio- and Stereoselectivity of 3+2 cycloaddition of Nitrile Oxides to Various Racemic 3-acyloxy and 3-hydroxybut-1-enes

ABDA Heithem,^{a,b} BRAMHMI Jihed^a, AOUADI Kaiss,^a
VIDAL Sébastien,^b MSADDEK Moncef^a

^a *Laboratoire de Synthèse Hétérocyclique et Substances Naturelles,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisia*

^b *Université de Lyon, Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires,
associé au CNRS (ICBMS, UMR 5246), équipe CO₂GLYCO, CPE-Lyon, Bâtiment 308,
43 Boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne F-69622, France
abda_he@hotmail.fr*

Among modern synthetic methodologies, 1,3-dipolar cycloaddition reaction occupy a significant place due to their versatility in the construction of five-membred heterocyclic systems. In this field, nitrile oxide cycloadditions to allylic alcohols have been studied and the origin of the experimental selectivities has been explained by theoretical calculations. During our research on 1,3-dipolar cycloaddition of nitrones or nitrile oxides to prepare original amino acids or spiro-isoxazolines respectively, we studied the influence of the nature of both partners on the regio- and stereoselectivity of this reaction. In particular, the use of 3-acyloxy-but-1-enes and the introduction of an electron-donating group on the aryl nitrile oxides to modify the stereoselectivity have been studied in details.

Keywords: nitrile oxide / 1,3-dipolar cycloaddition / isoxazoline / 3-acyloxy-but-1-enes

Synthesis of some Novel 1,3- Diethyl-8-substituted Xantines and 1,3-Diethyl-6-substituted-1H-thiazolo[2,3-f] xantines as potential Anti-asthmatic and Anti-inflammatory Agents

Reham Abu Shmeis, Ahmaed A. Talhouni and Alaa A. K. Mohamed Hayallah

*Department of Pharmaceutical Sciences, Faculty of Pharmacy,
Al Isra University, Amman, Jordan*

*Department of Pharmaceutical Organic Chemistry,
Faculty of Pharmacy, Assiut University, Egypt*

Purine derivatives have diverse biological activities. They played an important role in cancer Chemotherapy, some 1,3-disubstituted purines were reported as antimicrobial and antifungal agents. In addition, some purine derivatives have been reported to play an important role in the treatment of Asthma. Many publications reported the important role of purine in pain management. Recently, some 1,8- disubstituted purines reported as analgesic and anti-inflammatory agents through adenosine receptor antagonism PSB-53 and PSB-1115. Furthermore, theophylline derivatives have been recognized as potent bronchodilators for the relief of acute asthma long time ago. Theophylline has many side effects such as nausea, vomiting, diarrhea, anorexia, palpitations, dizziness, restlessness, nervousness, insomnia and seizures. Therefore, it is still a defy to develop new derivatives, which are probable to be more safe and more effective with fewer side effects. These facts motivated the interest in the present investigation towards the design and synthesis of various 1,3,8- trisubstituted purinediones carrying at 8-position 2-aryl-2-oxoethylsulfanyl moiety or imine derivatives and 1,3,6- trisubstituted thiazole[2,3-f] purine-2,4-dione, in which the third ring (thiazole) was added to the purine skeleton, series I, II and III. These derivatives were synthesized, rationalized and investigated as potential anti-asthmatic and anti-inflammatory agents. Some new derivatives exhibited promising and significant biological activities.

MICROWAVE-ASSISTED CONVENTIONAL SYNTHESIS OF NEW IMINES CONTAINING BENZOXAZOLINONE MOIETY WITH POTENTIAL ANTIBACTERIAL ACTIVITY

Y. Adjiroud^a, H. Chabane^a and M. Liacha^a

*^{a)} Laboratory of Organic Synthesis and Biocatalysis, Faculty of Science,
Badji Mokhtar-Annaba University, BP 12, El-Hajar, 23000 Annaba, Algeria
yasminachimie@yahoo.com*

The synthesis and characterization of a novel class of Schiff bases derivatives such as the 6-(Benzylideneamino)benzo[d]oxazol-2(3*H*)-ones, derived from the condensation reactions of different aromatic aldehydes with the 6-aminobenzoxazolone and 3-methyl-6-aminobenzoxazolinone, using conventional and microwave irradiation methods was described. The structure of all newly synthesized compounds has been proven by using various spectral methods such as IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. The results confirmed that benzoxazolinonic amino groups reacted with aromatic aldehydes to form the desired Schiff bases. The antibacterial properties of the all prepared benzoxazolinonic Schiff bases were carried out by using the disc diffusion method, on Gram positive and Gram negative bacterial strains.

Key words: Imines, Benzoxazolone, Antibacterial, Conventional synthesis, Microwave-assisted synthesis.

Comparative study and characterization of lignin's from *Stipa tenacissima* L. and *Phoenix dactylifera*

Mohamed Ammar^a, Ramzi Khiari^{b,c},
Mohamed Naceur Belgacem^c, Elimame Elaloui^a

^a: Materials, Environment and Energy Laboratory, Faculty of Sciences of Gafsa,
University Gafsa -Tunisia

^b: Research Unity of Applied Chemistry & Environment, Department of Chemistry,
Faculty of Sciences, University of Monastir, 5019 Tunisia.

^c: Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), UMR CNRS 5518,
Grenoble INP-Pagora – 461, rue de la papeterie – 38402 Saint-Martin-d'Hères, France.
Email: Ammarmohamed10@yahoo.fr

This paper is devoted to investigate the isolation of lignin from *Stipa tenacissima* L. and *Phoenix dactylifera* by three different processes namely: CIMV, MILOX and Acetosolv. Thus in order to determinate the best way to extract the lignin as well as to identify their structural formula. In addition, the present paper demonstrates that the acetosolv process supplies a good way, which justified by those results obtaining using combined severity and the yield percent. The analysis by UV spectra shows that the lignin obtaining from the *Phoenix dactylifera* is more pure than that of the *Stipa tenacissima* L. which presents higher amounts of carbohydrates impurities. Otherwise, several technical were used in order to characterize the obtaining of lignin from two raw materials such as the ¹³ C NMR spectra and FTIR. Moreover, the chemical study of structure of lignin isolated from *Stipa tenacissima* L. demonstrated that it is compound from HGS type and was characterized by a high rate of syringyles units. However, in the case of *Phoenix dactylifera* lignin present a high rate of the guaicyles units with the same HGS type.

Keywords: *Stipa tenacissima* L., *Phoenix dactylifera*, lignin, NMR, UV spectrum.

**1,3-Dipolar cycloaddition of a chiral nitron
to (E)-1,4-dichloro-2-butene:
A new efficient synthesis of (2S,3S,4R)-4-hydroxyisoleucine.**

Kaïss Aouadi,^{a,b} Erwann Jeanneau,^c Moncef Msaddek,^a Jean-Pierre Praly^b

^{a)} *Laboratoire de Synthèse Hétérocyclique, Chimie des Substances Naturelles,
Faculté des Sciences de Monastir, Tunisie.*

^{b)} *Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, UMR 5246,
Laboratoire de Chimie Organique 2 – Glycochimie, Université Lyon 1, France.*

^{c)} *Centre de Diffractométrie Henri Longchambon, Université Lyon 1, France
kaiss_aouadi@yahoo.com*

Previous study [1] showed that the (2S,3R,4S)-4-hydroxy-isoleucine favours pancreatic insulin secretion and insulin sensibilisation, resulting in antidiabetic properties. This topic is still under investigation. Several groups, particularly in France [2], have designed synthetic routes towards 4-hydroxy-isoleucine, but none of them yielded the (2S,3R,4S), the more active stereoisomer in good yield. We recently proposed an access to the (2S,3R,4R)-4-hydroxy-isoleucine, and analogues [3]. 1,3-Dipolar cycloaddition of a chiral nitron derived from (α)-menthone to (E)-1,4-dichlorobut-2-ene was the key step in a novel four-step synthesis of the (2S,3S,4R)-4-hydroxyisoleucine, obtained in 21% overall yield with high enantiopurity [4].

Key words: Menthone/ Chiral nitron/ 1,3-Dipolar cycloaddition/ Isoxazolidines/ 4-Hydroxyisoleucine.

References

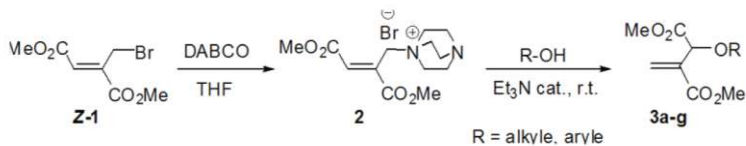
- [1] *a* - Y. Sauvaire, P. Petit, C. Broca, M. Manteghetti, Y. Baissac, J. Fernandez-Alvarez, R. Gross, M. Roye, A. Leconte, R. Gomis, G. Ribes, *Diabetes*, **47**, 206 (1998); *b* - C. Broca, R. Gross, P. Petit, Y. Sauvaire, M. Manteghetti, M. Tournier, P. Maseillo, R. Gomis, G. Ribes, *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.*, **277**, E617 (1999).
- [2] *a* - V. Rolland-Fulcrand, M. Rolland, M.-L. Roumestant, J. Martinez, *Eur. J. Org. Chem.*, 873 (2004); *b* - Q. Wang, J. Ouazzani, N. A. Sasaki, P. Potier, *Eur. J. Org. Chem.*, 834 (2002); *c* - J.-M. Becht, S. De Lamo Marin, M. Maruani, A. Wagner, C. Mioskowski, *Tetrahedron*, **62**, 4430 (2006).
- [3] *a* - K. Aouadi, S. Vidal, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Synlett*, **2006**, 3299-3303; *b* - K. Aouadi, E. Jeanneau, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Synthesis*, **2007**, 3399-3405; *d* - K. Aouadi, E. Jeanneau, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, *19*, 1145-1152.
- [4] K. Aouadi, E. Jeanneau, M. Msaddek, J.-P. Praly, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 2817-2821.

An efficient synthetic route to highly functionalized allyl ethers from dimethyl Z-(bromomethyl)fumarate

Aïcha Arfaoui, Fatma Saâdi and Hassen Amri*

*Laboratory of Selective Organic Synthesis and Biological Activity,
Department of Chemistry, Faculty of Sciences of Tunis,
El Manar University, 2092 Tunis, Tunisia.
E-mail address: aicha.arfaoui@gmail.com

Allyl bromides have been used as starting materials for various selective preparations in natural products [1] and a wide range of biologically active compounds [2]. In this regard, we have previously described a stereoselective synthesis of dimethyl (Z)- α -(bromomethyl)fumarate **1** [3] and we have demonstrated its clear ability to react with various nucleophilic species in addition to its behavior as an excellent Michael acceptor, to generate a new carbon-oxygen bond in ethers **3** used as building blocks in organic synthesis [4]. In the present communication, we demonstrate that the development of an efficient synthesis of allyl ethers **3** was targeted *via* the coupling reaction of functionalized allyl bromide **1** with a variety of aliphatic alcohols. The strategy was based on the use of a co-nucleophilic hindered reagent such as 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) [5] in a direct nucleophilic substitution of allyl bromide **1**. The alcoholysis displacement of the formed quaternary ammonium salt **2** in a S_N2' reaction in the presence of triethylamine as catalyst, provides only highly functionalized allyl ethers **3** [6] with yields ranging from 50 to 83%.



References

- [1] Jain, P.; Garraffo, H.; Spande, T. F.; Yeh, H. J. C.; Daly, J. W. *J. Nat. Prod.* **1995**, 58, 100.
- [2] Stutz, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 320.
- [3] Besbes, R.; Villieras, J.; H. Amri, *Indian J. Chem. Sect. B*, **1997**, 36, 5.
- [4] Olnagier, D.; Costes, P.; Berry, A.; Linas, M.-D.; Urrutigoity, M.; Dechy-Cabaret, O. and Benoit-Vica. *F. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, 17, 6075.
- [5] Arfaoui, A.; Amri, H. *Tetrahedron* **2009**, 65, 4904.
- [6] Arfaoui, A.; Beji, F.; Ben Ayed, T.; Amri, H. *Synth. Commun.* **2008**, 38, 3717.

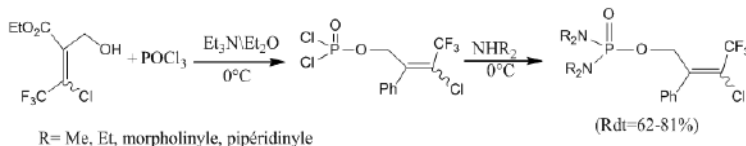
SYNTHESE, CARACTERISATION ET PROPRIETES COMPLEXANTES DE PHOSPHORAMIDATES ALLYLIQUES

Leila Bahri, T.B. Slimi, M.A.K. Sanhoury, M.T. Ben Dhia

*Laboratoire de Chimie Organique Structurale : Synthèse et Etudes Physicochimiques,
Equipe de Chimie de Coordination, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire El Manar I 2092, Tunis, Tunisie.*

E-mail : leila.bahri8@gmail.com

Les phosphoramidates sont particulièrement utilisés comme prodrogues grâce à leur effet anti-acétylcholinestérase [1], inhibiteur de l'antigène membranaire spécifique à la prostate (PSMA) responsable du cancer de la prostate [2] et comme précurseurs nucléotides lipophiles en chimiothérapie antivirale [3]. Il a été prouvé que l'activité biologique de ces composés dépend de la nature des substituants sur l'atome de phosphore [4]. Dans ce travail nous rapportons la synthèse de nouveaux phosphoramidates allyliques et leur caractérisation par RMN multinucléaire (^1H , ^{31}P et ^{19}F). Les propriétés complexantes de ces phosphoramidates vis-à-vis du tétrachlorure d'étain(IV) sont aussi étudiées et discutées.



Keywords : Phosphoramidates allyliques, prodrogue, complexation, RMN multinucléaire

Références

- [1] H. Chapman, M. Kernan, E. Prisbe, J. Rohloff, M. Sparacino, T. Terhorst, R. Yu. *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2001**, 20, 621-628.
- [2] Y.WU. Lisa, O. M. Anderson, *J. Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, 15, 7434-7443.
- [3] C.A. Roman, J. Balzarini, C. Meier, *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 7675-7681.
- [4] C. Mc Guigan, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 1048-1052.

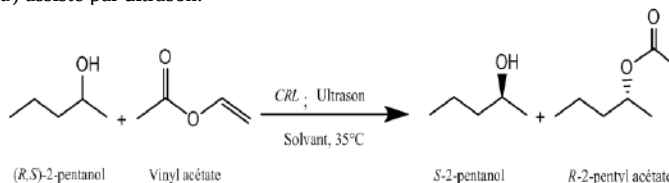
ENANTIOSELECTIVITE DE LA TRANSESTERIFICATION DU (R,S)-PENTAN-2-OL EN PRESENCE DE LIPASE

A. Belafriekh^a, F. Benamia^a, S. Ferdjani^a, Z. Djeghaba^a

^aLaboratoire de Chimie Organique Appliquée, Université Badji Mokhtar, Annaba.
belafriekh.abdelrahmane@univ-annaba.org

Les méthodes de synthèse de composés énantiomériquement purs sont d'une grande importance dans l'industrie pharmaceutique, agro-chimique et d'autres industries de chimie fine [1]. L'une des méthodes les plus importantes est l'utilisation de biocatalyseurs ; en l'occurrence, les lipases constituent actuellement la classe la plus importante de biocatalyseurs car elles catalysent une variété de réactions, avec une activité et régiosélectivité très élevée dans des conditions de réaction douces telles que l'hydrolyse d'esters, estérification, transestérification et les réactions d'aminolyse [2-5]. Cependant, un de ses principaux inconvénients de la réaction de transestérification est sa faible vitesse de réaction [6]. L'irradiation par ultrason est une technique très prometteuse dans la synthèse organique [7]. Elle peut améliorer le rendement et la vitesse de la réaction et son équipement est relativement peu coûteux, ce qui rend économiquement intéressante pour une application à grande échelle.

Ce travail est consacré à l'étude de l'effet de solvant sur la transestérification du (R, S) pentan-2-ol par l'acétate de vinyle en présence de la lipase CRL (*lipase de candida rugosa*) assisté par ultrason.



Deux approches ont été utilisées pour réaliser cette étude. Dans la première, les ultrasons sont utilisés pendant toute la réaction, l'autre approche consiste à prétraiter l'enzyme avant son utilisation. Les résultats obtenus pour les deux approches, ont montré une augmentation significative de la conversion et de l'énantiosélectivité.

Mots clés : Ultrasons; Lipase; (R,S) pentan-2-ol; Enantiosélectivité.

Références :

- [1] Sheldon, R. A. *Chirotechnology.*, Dekker: New York, **1993**.
- [2] Manzano M. F. G, Igarzabal C. I. A., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2011**, 72, 28–35.
- [3] Kumar D, Nagar S, Bhushan I, Kumar L, Parshad R, Gupta V. K., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2013**, 87, 51–61.
- [4] Gupta, A., Dhakate S. R., Pahwa M., Sinha, S., Chand, S., Mathur, R.B., *Process Biochem.*, **2013**, 48, 124–132.
- [5] Li, S. F, Fan Y. H., Hu, J. F., Huang, Y. S., Wu, W. T., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2011**, 73, 98–103
- [6] Zhang, H., Zhang, J., Zhang, C., Liu, F., Zhang, D., *Ultrason. Sonochem.*, **2009**, 16, 325.
- [7] Lee, M. Y., Dordick, J. S., *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2002**, 13, 376.

PEARL-NECKLACE LIKE CHAIN CONFORMATION OF HYDROPHOBIC POLYELECTROLYTE

Souha BEN MAHMOUD^a, Wafa ESSAFI ^a, BOUE François ^b

^{a)} *Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique,
Pôle Technologique de Sidi Thabet, 2020 Sidi Thabet – Tunisie.*

^{b)} *Laboratoire Le'on Brillouin, CEA/CNRS UMR12 CE Saclay,
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.
bmahmoudsouha@yahoo.fr*

A series of polyelectrolytes with narrow molecular weight distributions and well-characterized fractions of charged monomers on the hydrophobic backbone has been prepared. These polymers are derived from the controlled sulfonation of a series of hydrogenated and deuterated polystyrene (PSSNa-h and PSSNa-d). The sulfonation level of each sample has been determined by NMR and elemental analysis.

The main objective is measuring the form factor of single chain using the Zero Average Contrast method chain of partially sulfonated polystyrene PSSNa at polymer concentrations 0.34 M. The total scattering function is also measured, allowing us to extract the distinct interchain function and an apparent structure factor.

The main result is the behavior of the form factor, which shows contributions of spherical entities as well as extended chain parts.

We demonstrate also the influence of the solvent quality on the structure of one polymer chain in the semi dilute solution of partially sulfonated polystyrene sulfonate through the added amount of organic solvent THF.

This dependence is more pronounced when the sulfonation rate is low (more hydrophobic polyelectrolyte). It is proposed that when THF is added, the chain conformation evolves from the pearl-necklace shape already reported in pure water toward the conformation in pure water for fully sulfonated PSS.

Synthesis and Evalution of the antimicrobial activity of new Benzochromene, Chromenopyrimidinone and Chromenopyrimidine Derivatives

Abderrahim Ben said*, Anis Romdhane,
Ameur Rahmouni and Hichem Ben jannet

*Laboratoire de Chimie Hétérocycliques, Produits Naturels et Réactivité
(LCHPNR, équipe Chimie Médicinale et Produits Naturels.
Faculté de Sciences de Monastir, Université de Monastir, 5019 Monastir Tunisie.
E-mail: bsa_abd@yahoo.fr

The chromene ring system is a useful structure in heterocyclic synthesis and it displays a variety of remarquable effects as pharmaceuticals ^[1], antifungal ^[2], anti-microbial ^[3]. Herein, and as a part of our containing efforts on the synthesis of new heterocyclic systems, a series of benzochromene derivatives **2-6a-e** were prepared *via* condensation reaction of 2-amino-4*H*-benzo[f]chromene-3-carbonitrile **1a-e**. Structures of these compounds were established with IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and ES-HR-MS. The synthesized compounds were also screened for their antimicrobial activity.

Key words: benzo[f]chromene, condensation reaction, antimicrobial activity.

References

- [1] F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana, E. Uriarte, *Current Med. Chem.*, **2005**, *12*, 887-916.
- [2] J. G. Tangmouo, A. L. Meli, J. Komguem, V. Kuete, F.N. Ngounou, D. Lontsi, V. P. Beng, M. I. Choudhary, B.L. Sondengam *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3067-3070.
- [3] R. O. S. Kitamura, P. Romoff, M. C. M. Young, M. J. Kato, J. H. J. Lago, *Phytochemistry* **2006**, *67*, 2398-2402.

Synthèse de cycles polytriazoles par la chimie click

Asma Ben Sghaier^a, Mohammed Béji^a, Mohammed Mehdi Chehimi^b

^{a)} *Laboratoire de Chimie Organique Structurale Et Macromoléculaire*

^{b)} *Interface Interfaces, Traitements, Organisation et DYnamique des Systèmes*
souma-souma1@hotmail.fr

La cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen désigne la cyclisation entre un composé 1,3 dipolaire (azoture, diazoalcane, oxyde de nitrile) et un dipolarophile (alcyne, alcène).

La cycloaddition entre les azotures et les alcynes conduit à des 1,2,3-triazoles. Ceux-ci sont des composés très stables, généralement inertes dans des conditions réductives ou oxydantes et cela même à température élevée. Les triazoles possèdent également un grand moment dipolaire (4,4-5,6 D) et une capacité à générer des ponts hydrogènes [1, 2].

Cette présentation reprendra le procédé de synthèse des cycles polytriazoles. On a utilisé deux monomères bifonctionnels [3] (Schéma 1).

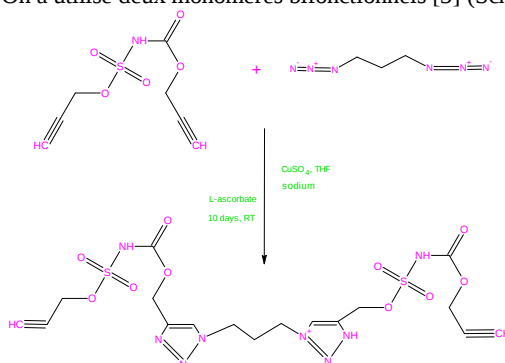


Schéma 1

Mots Clefs : cycles polytriazoles, chimie click, cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen.

Références:

- [1] D. Srividhya, S. Manjunathan et S. Thirumaran, E-J. Chem. **2009**, 6, 928-937.
- [2] J. E. Hein et V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1302-1315.
- [3] *Macromolecules* **2006**, 39, 6793-6795

PHOSPHORYLATION D'UREES FLUOREES N-SULFONYLEES

Rawia Ben Trad^a, M. El Kateb^b, M.A.K.Sanhoury^a, M.Béji^c

^a) *Laboratoire de Chimie Organique Structurale et Macromoléculaire,
Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Manar 2, 2092 Tunis, Tunisie*

^b) *Institut Supérieur des Etudes Préparatoire en Biologie Géologie
49 Avenue «13 Août» Choutrana II - 2036 Soukra*

^c) *Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Tunis
2, rue JawaherLel Nehru, Montfleury, 1008, Tunis, Tunisie
rawia.bentrad@gmail.com*

Les composés organophosphorés sont biologiquement actifs : ils sont récemment utilisés comme prodrogues grâce à leur effet inhibiteur vis-à-vis de l'acétylcholinestérase [1,2]. Ils servent également comme pesticides [3]. L'objectif de notre travail est d'étudier la réactivité d'urées *N*-sulfonylées fluorées vis-à-vis d'un agent phosphorylant tel que le chlorophosphate de diéthyle [4]. Nous avons réalisé, dans des conditions douces et avec de bons rendements, la phosphorylation des urées fonctionnalisées (Schéma 1).

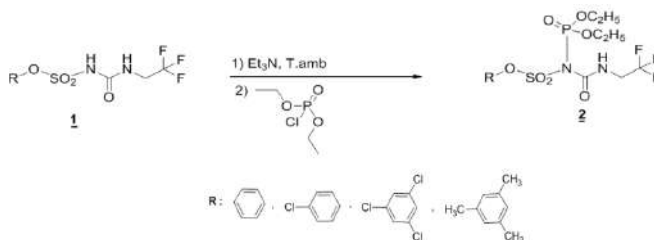


Schéma 1

Dans le cadre de la valorisation de ces composés, nous comptons explorer leurs activités biologiques.

Key words: urée, phosphorylation, activité biologique.

Références

- [1] R., Noyori *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: New York, 1994.
- [2] S. C. Tobias, R. F. Borch *Mol. Pharm.* **2004**, 1, 112-116.
- [3] R. P. Deoa, J. Wanga, I. Blockb, A. Mulchandani, K. A. Joshic, M. Trojanowicz, F. Scholz, W. Chenc, Y. Line, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 530, 185-189.
- [4] M. El Kateb, Thèse de Doctorat, Tunis, 1997.

CYCLOADDITION 1,3-DIPOLAIRE D'ARYLNITRILOXYDE SUR LES PYRAZOLOPYRIMIDINES

Khouloud BOKRI, Imen JALLOUL,
Mohamed Lotfi EFRIT, Azaïez BEN AKACHA*

*Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092, Tunisie.
khouloud.bokri@gmail.com ; azaiezbenakacha@yahoo.fr*

Les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire¹ sont une catégorie de réactions assez répandues sur lesquelles de nombreuses études ont été effectuées notamment par Huisgen qui a fait une étude exhaustive des réactions possibles entre dipôles et dipolarophiles pour former des hétérocycles à cinq chaînons. L'intérêt des chimistes pour cet axe s'explique notamment à travers les produits obtenus qui ont des activités biologiques intéressantes².

Dans le cadre de cette orientation et poursuivant notre programme de recherche concernant la synthèse et l'étude de la réactivité des pyrazoles³, nous décrivons la synthèse d'une nouvelle famille d'isoxazolines *via* la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire des pyrazolopyrimidines sur les arylnitriloxydes. Ce qui a permis de synthétiser des hétérocycles polycycliques **3** (Schéma 1).

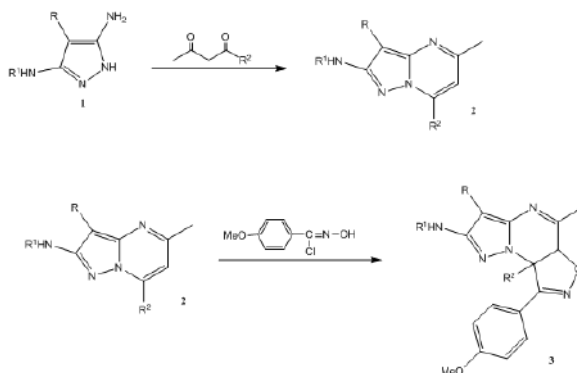


Schéma-1

¹ R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403.

² A. Lilienkamp, M. Pieroni, B. Wan, Y. Wang, S. G. Franzblau, A. P. Kozikowski, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 678.

³ S. Manai, M. Boukraa, M. L. Efrat, A. Ben Akacha, *J. Soc.Chim.Tun*, **2010**, *12*, 123.

SYNTHESIS OF NOVEL SPIROPYRROLIDINE DERIVATIVES BY A ONE POT MULTICOMPONENT REACTION AND EVALUATION OF THEIR CHOLINESTERASE ENZYMES INHIBITORY ACTIVITY

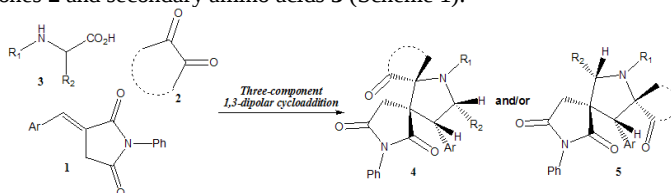
Sarra Boudriga^a, Saoussen Haddad^a,
Moheddine Askri^a, Vikneswaran Murugaiyah^b

^a) Laboratory of Heterocyclic Chemistry Natural Products and Reactivity/LCHPNR,
Department of Chemistry, Faculty of Science of Monastir, 5000 Monastir, Tunisia.

^b) School of Pharmaceutical Sciences, University Sains Malaysia, 11800 USM, Penang, Malaysia.
E-mail: sarra_boudriga@yahoo.fr

Nitrogen spiro-heterocycles are important structural building blocks featured in a large number of naturally occurring alkaloids, drugs and pharmaceutically active compounds [1]. In particular, spiropyrrolidine derivatives are interesting for their exhibition of a wide range of biological activities [2].

As part of our ongoing research programme in the area of cycloaddition reactions, we herein report the facile synthesis of spiropyrrolidine derivatives by a *one pot* three-component 1,3-dipolar cycloaddition of imides **1**, cyclic diketones **2** and secondary amino acids **3** (Scheme 1).



Scheme 1

The structure of the spiroadducts **4** and **5** was confirmed by spectroscopic data. The synthesized compounds have been evaluated for *in vitro* their acetylcholinesterase (AChE) and butyrylcholinesterase (BChE) inhibitory activities.

Keywords: Spiropyrrolidine derivative; 1,3-Dipolar cycloaddition; Cholinesterase enzymes inhibitory activity.

References

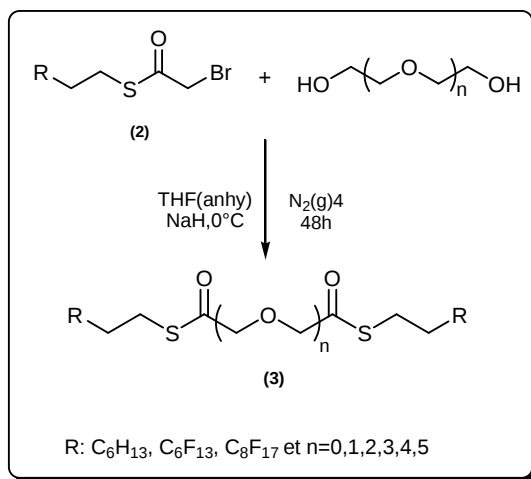
- [1] (a) K. Arya, P. Tomarand, J. Singh, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 3060. (b) C. E. P. Galvis, V. V. Kouznetsov, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 7372.
- [2] (a) R. F. George, N. S. M. Ismail, J. Stawinski and A. S. Girgis, *Eur. J. Med. Chem.*, **2013**, *68*, 339. (b) Y. Arun, G. Bhaskar, C. Balachandran, S. Ignacimuthu and P. T. Perumal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2013**, *23*, 1839.

Synthesis and characterization of new nonionic surfactants

Manel BOUKARI*, Abdelkader KRIAA*, Ahmed HEDHLI*

**Laboratoire de Chimie Moléculaire Organique (UR13ES13),
Ecole Supérieure des Sciences et Techniques de Tunis,
5, avenue Taha Hussein 1089, Montfleury Tunis, Tunisie
email : manuela.1987@outlook.fr*

In this paper, a series of new nonionic surfactants were synthesized from the reaction of hydrocarbon and perfluorinated thiols with bromo acetyl bromide in anhydrous THF at 0°C. This reaction leads to intermediates **(2)**. Their conversions to nonionic surfactants **(3)** were obtained by the action of these intermediates with polyethylene glycol according to literature procedure (Scheme 1).



Scheme 1

These new compounds were well characterized by conventional spectroscopic techniques namely ^1H NMR, ^{13}C and ^{19}F . Surface activity of these new surfactants was evaluated on the base of surface tension (γ_s) measurements. The new fluorinated non ionic surfactants exhibit lowering of surface tension compared to hydrocarbon analogous.

OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE ENZYMATIQUE DU 6-O-DODECANOYL-D-GLUCOPYRANOSE EN PRÉSENCE DE LA LIPASE DUCANDIDA CYLINDRACEA

Bouzaouit Nadia, Rezgui Nacer, Klai Nadia, Bidjou-Haiour Chahra.

LOMOP. Groupe SBOM. Université Badji-Mokhtar.
BP12 El-Hadjar. 23000 Annaba. Algérie.
E-mail : nadiachem21@gmail.com

Les esters de sucres^[1] sont des tensioactifs non-ioniques^[2] possédant des propriétés spécifiques, et utilisés dans de nombreuses industries (pharmaceutique, alimentaire, textile, etc...). Ces composés peuvent être synthétisés par voie enzymatique.

L'une des voies d'accès à de telles molécules est la voie biotechnologique exploitant les capacités synthétiques des enzymes. Il y a eu au cours de ces dernières années un développement important des applications des lipases pour la production d'esters dans les domaines agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique, toutefois l'utilisation de ces enzymes continue à présenter de nombreuses potentialités à exploiter. L'immobilisation que ce soit par inclusion, par adsorption ou par liaison covalente est une stratégie qui permet d'élargir le champ d'utilisation de ces enzymes. D'autre part, les biocatalyseurs immobilisés présentent une stabilité augmentée, des changements dans l'activité enzymatique, le pH optimum et l'affinité pour le substrat^[3].

Le travail entrepris ici a pour objet la production d'esters d'acides gras de D-glucose par estérification enzymatique avec l'acide laurique en présence de la lipase du *Candida cylindracea* libre (CCL), immobilisée sur célite à l'échelle du laboratoire par la méthode d'adsorption. Les réactions ont lieu dans l'EMC à 80°C. L'influence des différents paramètres réactionnels sur l'avancement de la réaction a été étudiée.

L'enjeu principal dans cette réaction est la maîtrise de la stabilité thermique et de l'activité de la nouvelle lipase. En effet, les conversions obtenues sont fonction de la nature du biocatalyseur utilisé et de la température du milieu réactionnel.

Les résultats obtenus montrent que l'immobilisation de la CCL a augmenté son activité catalytique par rapport à celle de la lipase libre. Les meilleures conversions (de l'ordre de 75%) sont observées à 80°C avec la CCL immobilisée au bout de 72h de réaction. Des températures élevées donnent lieu à des conversions élevées en raison de l'activité améliorée de la nouvelle lipase synthétisée au laboratoire.

L'acylation enzymatique du D-glucose avec la CCL libre présente de faibles sélectivités.

Mots clés : esters de sucres, sucres, acides gras, lipases, immobilisation.

Références :

- [1] K.Bagi. ;L.-M., Simon *Biotechnology Technique* **1999**,13, 309-312,
- [2] Manuel Cruz Silva, M.; Riva, S.; Luisa, M. *Tetrahedron* **2005**, 61, 3065-3073
- [3] (a) T. Serradj; C. Bidjou-Haiour. *Alg. J. Adv. Materials.*, **2008**, 4, 297, (b) Piccicuto, S.; Blecker, C.; Brohé, J-C.; Mbampara, A.; Lognay, G.; Deranne, C.; Paquot, M.; Marlier, M. *Biotechnol. Agronom. Soc. Environ.* **2001**, 5, 209.

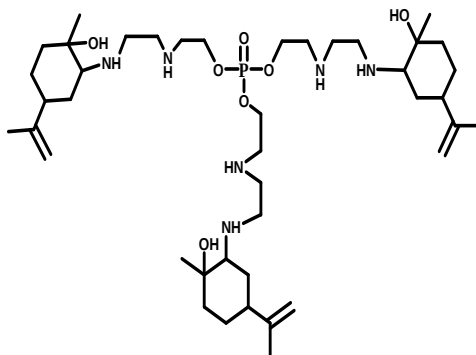
A SYNTHESIS OF NEW AMINO ALCOHOLS AND AMINOPHOSPHINES CHIRAL AUXILIARIES BASED ON LIMONENE OXIDE

F. Brahmi^a et F. Meganem^{a*}

a; Laboratoire de synthèse organique, Université de Carthage. Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie

**.E-mail : faouzi.meganem@yahoo.fr*

In the present work, we are interested in the synthesis of β -amino alcohols from limonene oxide. Ethylenediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine using water as a catalyst were reacted with the limonene oxide. The aim of the second part is the reaction of β -amino alcohols functionalized by ethylenediamine with tris (2-chloroethyl) phosphate and characterization of the obtained products (a) by physico-chemical analyses (IR, UV, NMR).



Keywords: limonene oxide, β -amino alcohols, tris (2-chloroethyl) phosphate.

An efficient way to separation of both diastereoisomers of 1,3-diphenylpropanediol.

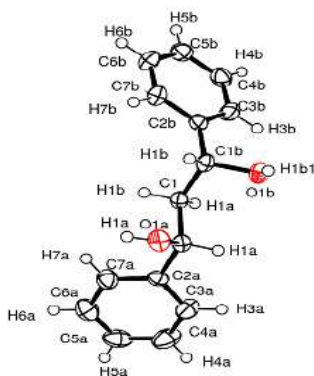
BRAÏA Nabila ^a, BOUZEMI Nassima ^a, ARIBI-ZOUIOUECHE Louisa ^a

^{a)} Eco-compatible Asymmetric Catalysis Laboratory, LCAE,
Badji Mokhtar Annaba- University, Algeria.
e-mail: braia.nabila@gmail.com

Nowadays, the chemistry of the chiral knows a ceaseless progress, especially in the pharmaceutical and food industries. To obtain those chiral building blocks, several modes are available. We have focused our concern on the conception of enantiomerically enriched molecules from prochiral substances *via* enzymatic processes following some ecocompatible chemistry criteria. Especially, the prochiral diols, having notable interest in pharmaceutical domain.

In this presentation we revealed an eco-friendly pathway to conception of prochiral diols, such as the 1,3-diphenylpropanediol through enzymatic desymmetrisation using various lipases.

In the first time, the mono and the diacetates were successfully obtained and their structures were elucidated by NMR data. The separation of the both diastereoisomers *cis* and *trans* of these diol was proved by simple crystallization, and the structure of the *trans* one was determined by DRX analysis.



Synthèse et Réactivité des Azabutadiènes : Complexation et Etude des Propriétés de Luminescence

M. CHAABENE,^a M. ASKRI,^a A. KHATYR,^b M. KNORR,^b
et K. MONNIER-JOBE,^b M. KUBICKI^c

^aLaboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité / LHPNR,

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisie

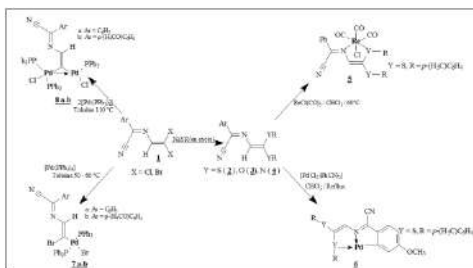
^bInstitut UTINAM - UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, F-25030 Besançon, France

^cInstitut de Chimie Moléculaire - UMR CNRS 5260, Université de Bourgogne, F-21078 Dijon, France

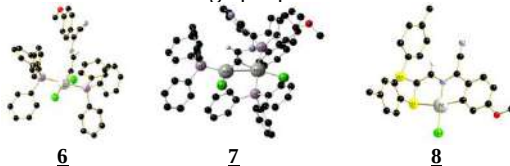
marwa_chaabene@yahoo.fr, moheddine.askri@fsm.rnu.tn

abderrahim.khatyr@univ-fcomte.fr, michael.knorr@univ-fcomte.fr, karin.monnier-jobe@univ-fcomte.fr

La synthèse de ligands π -conjugués et leur complexation par des métaux de transition présente un grand intérêt qui réside dans l'étude de leurs propriétés électrochimique et photophysique.¹ A cet égard, nous présentons la synthèse et la réactivité d'un système π -conjugué, le 1-Aryl-1-cyano-4,4-dihalogéno-2-azabuta-1,3-diène (**1**) vis-à-vis de certains nucléophiles soufrés (**2**), oxygénés (**3**) et azotés (**4**).



Le mode de coordination de ces ligands par l'intermédiaire des fonctions thioéther et imine (S, N) a fait l'objet d'études avec le Re(I)¹ (**5**). Le potentiel de ces ligands lors des réactions de cycloméallation⁴ (**6**), ou des réactions d'addition oxydante⁵ (**7** et **8**) a été étudié et une nouvelle famille de complexes cyclométallés originaux est ainsi obtenue (**6**). L'étude des propriétés de luminescence des ligands et de leurs complexes a été réalisée. Les résultats de quelques structures radiocristallographiques récentes sont illustrés ci-dessous.



Mots-clefs : Azabutadiènes / Palladium / Rhénium / Interactions métal-métal / Cycloméallation.

¹ R. Kinghat et al., *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, 11, 1061-1064.

² N. Sato and J. Adachi, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 340-341.

³ G. Schmitt, M. Knorr et al., *Euro. J. Org. Chem.*, **2006**, 1555-1562.

⁴ S. Jacquot-Rousseau et al., *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 610-613.

⁵ M. Knorr et al., *Euro. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 514-517.

SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF SOME NEW BENZOTHAZOLINONIC SCHIFF BASES DERIVED FROM 3,5-DI-TERT-BUTYLSALICYLALDEHYDE

H. Chabane^a, Y. Adjroud^a, and M. Liacha^a

^a*Laboratory of Organic Synthesis and Biocatalysis, Faculty of Science,
Badji Mokhtar-Annaba University. BP 12, El-Hajar, 23000 Annaba, Algeria
E-mail: hanane_ch@yahoo.com*

Some new Schiff base ligands, which were derived from the condensation of 6-amino-2(3*H*)-benzothiazolone with 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde, were synthesized. Knowing the numerous research effort about the antibacterial profile of Schiff bases built around the 2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzaldehyde template, we thought it's interesting to associate these two pharmacophoric patterns, 2(3*H*)-benzothiazolone and 2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzaldehyde in the same structure. Therefore, we decided to prepare some benzothiazolinonic Schiff bases derivatives. These derivatives were synthesized from 6-nitrobenzothiazolinones, obtained as previously reported taking advantage of the acetic anhydride used as catalyst, which was reduced in the presence of tin chloride dihydrate to give the corresponding benzothiazolinonic amine substrates, which was coupled with 2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzaldehyde, to provide the target Schiff bases. The structures of the newly synthesized compounds were characterized by IR, ¹H-NMR and MS spectral data. For preliminary screening, the antibacterial tests were carried out by using the disc diffusion method. On the basis of the observed zone inhibition values, it was found that, in general, the prepared benzothiazolinonic Schiff bases compounds have shown antibacterial activity against the gram positive bacterial strains. One of these prepared Schiff bases derivatives has inhibited the bacterial strains significantly.

Key words: Schiff base, 2(3*H*)-Benzothiazolone, Antibacterial, 2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzaldehyde.

Irradiations aux micro-ondes: Synthèse de nouveaux benzochromènoypyrimidinones

Aida Chaker^{a,b}, Fathi Zribi^a, Françoise Nepveu^{b,c}, Fakher Chabchoub^a

^{a)} *Department of Chemistry, University of Sfax, road Soukra km 4-3000 Sfax, Tunisia*

^{b)} *UPS, UMR 152 PHARMA-DEV, F-31062 cedex 9, Toulouse, France*

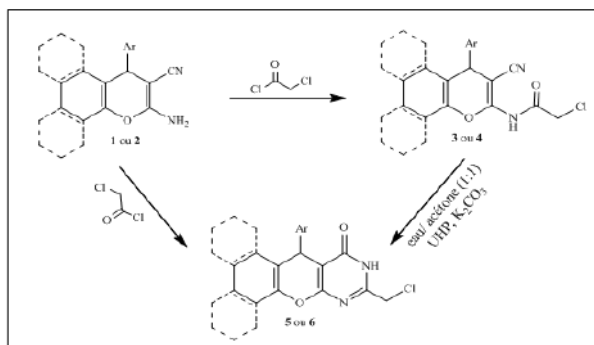
^{c)} *IRD, UMR 152, F-31062 cedex 9 Toulouse, France*

chaker.aida@hotmail.fr

Nous décrivons dans ce travail la synthèse de nouvelles pyrimidinones par deux méthodes différentes sous irradiations aux micro-ondes.

L'utilisation de la méthode MCR (Multi-Component Réaction) lors de l'action d'un aldéhyde aromatique, du malononitrile et du naphтол, nous a permis de préparer des 3-amino-1-aryl-1H-benzo[f]chromène-2-carbonitriles **1** et le 2-amino-4-aryl-4H-benzo[h]chromène-3-carbonitriles **2**.

La condensation de ces substrats avec le chlorure de chloroacétyle suivie de l'UHP a permis de mettre en évidence une nette différence entre l'activation aux rayonnements micro-ondes et le chauffage classiques. En effet, l'utilisation de cette nouvelle technique d'activation permet d'accéder aux 9-chlorométhyl-12-aryl-10,12-dihydrobenzo[5,6]chromeno[2,3-d]pyrimidin-11-ones **5(a-d)** et des 10-chlorométhyl-7-aryl-7,9-dihydrobenzo[7,8]chromeno[2,3-d] pyrimidin-8-ones **6(a-d)** par deux méthodes différentes avec des temps de réaction et des rendements nettement meilleurs.



Mots clés: Micro-ondes, aminonitriles, chlorure de chloroacétyle.

Synthesis of 1, 3, 5-triazino [1, 2-a] benzimidazol-2-amines: Theoretical study and Tautomeric Equilibrium

Monia Chebbi^a, Hedi Mrabet^b, Youssef Arfaoui^a

*a) Unité de Recherche Physico-Chimie des matériaux à l'état condensé, - UR11ES19,
Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar,
1060 Tunis El Manar, Tunisia*

*b) Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique, Faculté des sciences de Tunis
Tunis El-Manar University, El Manar II, Tunis 1060, Tunisia
arfaoui.youssef@gmail.com*

A series of 4-substituted 1, 3, 5-triazino [1, 2-a] benzimidazol-2-amines was synthesized by the cyclocondensation reaction of 2-guanidinobenzimidazole with meta-substituted benzaldehydes[1]. All the structures of the prepared compounds were determined by IR and NMR spectroscopy. DFT quantum chemical calculations of structures and energies were carried out with the aid of GAUSSIAN 09 set of programs [2]. Geometrical parameters of reactants, transition states (TS) and products for the studied reactions were fully optimized at the hybrid density functional B3LYP [3,4] level using the 6-311+G(d,p) basis. The intrinsic reaction coordinate (IRC) was followed to make sure that no intermediate was formed between reactants and products. In order to predict the most favored 2-guanidinobenzimidazole site for nucleophilic attack and to interpret the reaction mechanism, Fukui Function (FF) was used, as an intramolecular reactivity index in the gas phase and in ethanol. The effect of solvent was taken into account with the CPCM model. The results show a significant change of the tautomers' stability from the gas phase to the ethanol. The enthalpies (ΔH°), the corrections of zero point energy (ZPE), and free energies (ΔG°) of the tautomers were also determined.

Key words: 2-guanidinobenzimidazole, DFT, tautomerism, Fukui functions, solvent effect, substituent effect, reactivity.

References

- [1] Anton V. Dolzhenko, M. C. Foo, B. J. Tan, Anna.V. Dolzhenko, G. N. C. Chiu, W. K. Chui *Heterocycles*, Vol.78, No.7, **2009**,
- [2] Frisch, M. J., Trucks, G.W., Schlegel, H. B. et al. (**2009**) Gaussian 09. Revision A1. Gaussian Inc, Wallingford, CT.
- [3] Lee, C., Yang W, Parr, R. G. (**1988**) *Phys. Rev. B* 37:785
- [4] Becke A. D. (**1993**) *J. Chem Phys.* 98:5648.

SEPARATION DE BETAXOLOL DE SES PRODUITS DE SYNTHÈSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (HPLC) : ETUDE DE STABILITE

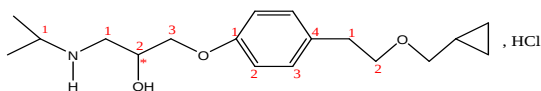
Anis Chmangui^a, Sondes Bouabdallah^a, Mohamed Ridha DRISS^a

a: Laboratoire de Chimie Analytique et environnement, 05/UR/12-03

Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Bizerte.

E-mail: sondes.bouabdallah@laposte.net ; anis.chmangui@gmail.com

Le présent travail consiste à réaliser l'étude de la stabilité et la séparation chromatographique de chlorhydrate de bétaxolol de ses produits de synthèse, le bétaxolol utilisé pour le traitement de l'hypertension ou le glaucome et trouble cardiovasculaires [1] appartenant à la famille des bêtabloquants dont la structure est la suivante.



Bétaxolol HCl

Chlorhydrate de(RS)-3-{4-[2-(cyclopropylméthoxy)éthyl]phénoxy}-1-[(1-méthyléthyl)amino]propan-2-ol

La séparation chromatographique a été réalisée sur une colonne Nucleosil C18, 4 µm (150 x 4,6 mm), en utilisant une élution isocratique à une longueur d'onde de 220 nm [2] avec un détecteur UV visible. La phase mobile est composée d'un tampon phosphate (KH₂PO₄) 0,02 M et d'un solvant organique (méthanol ou acétonitrile).

Nous avons développé dans un premier temps l'étude de l'effet de deux paramètres sur la séparation chromatographique du betaxolol des ses six produits de synthèse à savoir le pH de la phase mobile et le pourcentage du solvant organique. La séparation optimum a été réalisé avec la phase mobile constituée d'un mélange binaire tampon phosphate (pH =6)/ acétonitrile (60 :40).

La deuxième partie est consacrée à l'étude de réactivité betaxolol en milieu acide, basique et oxydant.

Key words: Chlorhydrate de bétaxolol, dégradation forcée, chromatographie HPLC

Références:

- [1]. (a) M. Reza, R. B. J. Dion. *Pharm. Pharmaceut. Sci.*, 4 (2001),185; (b) N.Bodor, A.A. El-Koussi, M. Kano, M. M. J. Khalifa. *Med.Chem.*, 31 (1988), 1651.
- [2]. M. Delamoye, C. Duverneuil, F. Paraire, P. Mazancourt, J. C. Alvarez, *Forensic Science International* 141 (2004) 23–31.

Synthesis and Electrochemical Study of unsymmetrical tetradentate Ni(II)-Schiff base complex Application to the electro-oxidation of methanol

Wassila DERAFA^a, Ali OURARI^a.

^aLaboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR),
Faculté de Technologie, Université Farhat ABBAS, Sétif 19000.
Soussou.derafa@yahoo.fr

The typical electrodeposition process reported for nickel compounds was first investigated by Milczarek using a Ni(II) tetrakis(3-methoxy-4-hydroxyphenyl) porphyrin as monomer to perform its polymer films. The resulting conductive films were used for the electrocatalytic oxidation of methanol and its analogs aliphatic alcohols [1,2].

The electrochemical study of the unsymmetrical tetradentate Ni(II)-Schiff base complex as $[\text{Ni(II)-L.pyridine}]^+2\text{Cl}^-$ (**1**) was performed by cyclic voltammetry technique. The results showed that, under certain conditions, this complex is easily polymerized on the electrode surfaces of vitreous carbon and indium tin oxide (ITO). These electrochemical modification on these surfaces, yielding poly(**1**) showing the characteristic Ni(II)/Ni(III) redox system. Also, the voltamograms showed that the methanol molecules were electrooxidized at the catalytic sites of Ni(II) which are dispersed on the polymeric film, electrodeposited on glassy carbon electrode. The mechanism of methanol oxidation changes from diffusion control at low concentration to a catalytic reaction at higher methanol concentration. The effects of both scan rate and methanol concentration on the anodic peak height of the methanol oxidation were discussed.

Key words: Unsymmetrical tetradentate Ni(II)-Schiff base complex, Polymer films, Modified electrode, Electrocatalytic oxidation of methanol, Electrocatalysis.

References

- [1] Ciszewski, A. and G. Milczarek (1996). Electrocatalytic oxidation of alcohols on glassy carbon electrodes electrochemically modified by conductive polymeric nickel(II)tetrakis(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)porphyrin film. *J. Electroanal. Chem.*, 413, 137–142.
- [2] Ciszewski, A. and G. Milczarek (1997). Glassy carbon electrode modified by conductive, polymeric nickel(II) porphyrin complex as a 3D homogeneous catalytic system for methanol oxidation in basic media. *J. Electroanal. Chem.* 426, 125–130.

Synthesis of some novel chalcones and their facile *one pot* conversion to heterocycles using malonitrile and ammonium acetate

W. El Gabssi¹, N. Hamdi*^{1,2}, F. Zagrouba¹ and A. Romerosa³

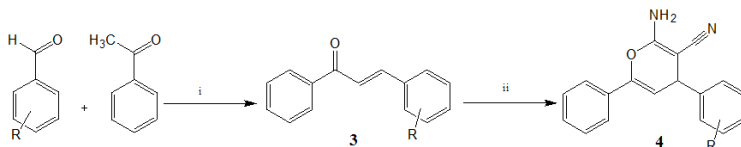
¹*Heterocyclic and Organometallic Chemistry Laboratory, High Institute of Environmental Science and Technologies (HIEST-Borj Cedria, Tunisia), "University of Carthage, Tunisia", Touristic road of Soliman, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisia*

²*Chemistry Department, Faculty of Science and Arts at Al-Rass, Qassim University, Saudi Arabia*

³*Dpto. Química Física, Bioquímica y Química Inorgánica Universidad de Almería (Spain)*

Corresponding author: email: naceur.hamdi@isste.rnu.tn

A facile synthesis of some novel chalcones (**3**) by the condensation of variously Substituted aromatic aldehydes and acetophenone and their subsequent rapid one pot transformations to novel heterocycles (**4**) with malononitrile and ammonium acetate has been described. Structure elucidation of the products has been accomplished on the basis of elemental analysis, IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR data.



i: NaOH, EtOH, r.t., 3 h., ii: Malononitrile; ammonium acetate, reflux, 5h.
R = H, p-OMe, p-NO₂, o-OH

Compounds **4** will be screened for their antibacterial activity against both Gram-positive and Gram-negative bacteria.

Synthesis and coordinative properties of upper-rim thiophosphorylated calix[4]arenes

Fethi ELAIEB,^{a,b} David SEMERIL,^b Ahmed HEDHLI,^a Dominique MATT^b

^aLaboratory of Molecular Organic Chemistry, 5 Avenue Taha Hussein, Montfleury, ENSIT, University of Tunis, Tunisia

^bLaboratory of Molecular Inorganic Chemistry and Catalysis, UMR 7177, Institute of Chemistry, University of Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg cedex, France
elaieb.fethi@gmail.com

Generic *p*-R-calix[4]arenes are cyclic tetramers in which four phenolic rings are linked by methylene bridges. They belong to the class of cavitands known in host-guest chemistry. Calixarenes constitute useful platforms for the preparation of sophisticated, multitopic ligands based on a hydrophobic cavity.

We report herein the synthesis of three new conical calix[4]arenes (**1-3**), in which the upper rim is equipped with one or two P(S)Ph₂ substituents (Figure 1).

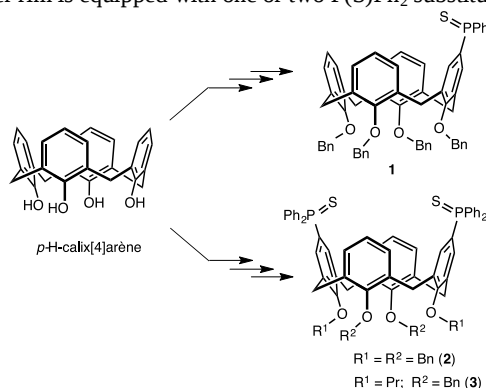


Figure 1: Thiophosphorylated calix[4]arenes **1-3**

Phosphine sulfide **1** reacts quantitatively with [AuCl(THT)] (THT = tetrahydrothiophene) to afford the cationic bis-calixarene complex [Au(**1**)₂]⁺Cl⁻ (**4**).

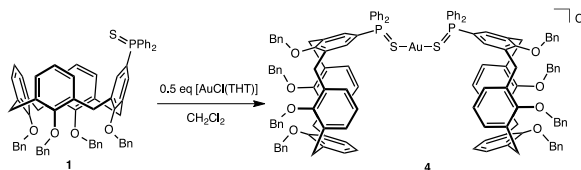


Figure 2: Synthesis of bis-calixarene complex [Au(**1**)₂]⁺Cl⁻ (**4**)

NOUVELLE SYNTHÈSE SIMPLE, EFFICACE ET VERTE DE β -HALOGENO- α -HYDROXYPHOSPHONATES SUR SUPPORT SOLIDE D'OXYDE DE MAGNÉSIUM

Idris ESSID et Soufiane TOUIL

*Laboratoire de Synthèse Organique des Hétéroéléments. Département de Chimie
Faculté des Sciences de Bizerte, Université De Carthage, 7021-Jarzouna-Tunisie
idris_essid@hotmail.fr; soufiane.touil@fsb.rnu.tn*

Les acides α -hydroxyphosphoniques sont mimétiques d'acides hydroxy-carboxyliques naturels avec le groupe acide carboxylique remplacé par un groupe acide phosphonique. Ils présentent généralement une activité biologique puissante comme des agents antimicrobiens ^[1].

Dans le cadre de cette orientation, nous avons développé une nouvelle voie d'accès simple, verte et efficace à des β -halogéno- α -hydroxyphosphonates **1** qui fait intervenir l'action des alkyles ou diphenylphosphites sur les α -halogénocétone réalisée sans solvant, à température ambiante, sur un support solide d'oxyde de magnésium. L'identification des structures de tous les produits synthétisés a été faite par IR, RMN ¹H, ¹³C, ³¹P (Schéma 1).

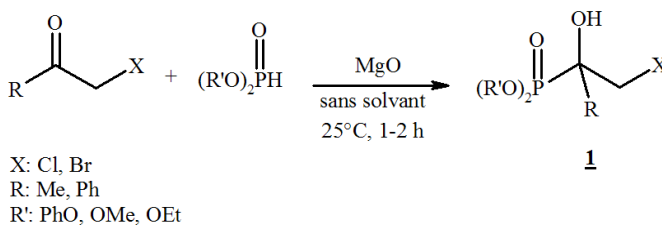


Schéma 1

Mots clés : phosphonates / support solide / chimie verte.

Références

[1] Faisca, A. M.; Borros. M. T.; Pacheco. M.; Dias. R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 49-53.

PAPER FROM *PITURANTHOS CHLORANTHUS*

Faten Ferhi^a, Satyajit Das^b, José Garrido Yanez^b,
Younes Moussaoui^{c,d}, Elimame Elaloui^{a,d}

^{a)} Materials, Environment and Energy Laboratory (06/UR/12-01),
Science Faculty of Gafsa, University of Gafsa, Tunisia.

^{b)} Laboratoire des Génies des procédés papetier LGP2 – UMR 5518 – CS 10065 –
38402, St Martin d'Hères, France.

^{c)} Laboratory of Chemistry of Natural Substances, (UR11ES74),
Science Faculty of Sfax, University of Sfax, Tunisia.

^{d)} Science Faculty of Gafsa, University of Gafsa, Tunisia
email: y.moussaoui2@gmx.fr ; y.moussaoui2@gmail.com

Pituranthos chloranthus is a traditional medicinal annual plant growing in Tunisia. It is quite small plant suitable for Tunisia arid areas. This work aims at studying the potential *Pituranthos chloranthus* as raw material for papermaking. For this purpose, this raw material was studied in terms of chemical composition. The chemical composition has showed that it contains quite high amount of extractives in organic solvents (close to 10%), but low percentage of lignin (around 17%) and acceptable content of holocellulose (62%), with an α -cellulose amount of about 46%. Finally, the ash content was around 5%. Soda-anthraquinone cooking was then carried out with total alkali charge of 5% expressed in NaOH, a cooking temperature of 140°C and a cooking time at constant time of 120 min. The screened pulp yield was close to 37% (w/w). *P. chloranthus* pulps were subsequently beaten using a PFI mill at 500, 1500 and 3000 revolutions and both pulps and papers were characterized in terms of morphological and physical properties. The results showed that this unexploited residue can be considered as a serious alternative raw material to be cooked, in order to prepare fibres for paper-making.

Key words: *Pituranthos chloranthus*, chemical composition, lignocellulosic fibres, paper

CHEMICAL CHARACTERIZATION AND SUITABILITY FOR PAPERMAKING APPLICATIONS STUDIED ON *ASTRAGALUS ARMATUS*

Faten Ferhi^a, Satyajit Das^b, José Garrido Yanez^b,
Younes Moussaoui^{c,d}, Elimame Elaloui^{a,d}

^{a)} *Materials, Environment and Energy Laboratory (06/UR/12-01), Science Faculty of Gafsa, University of Gafsa, Tunisia.*

^{b)} *Laboratoire des Génies des procédés papetier LGP2 – UMR 5518 – CS 10065
38402, St Martin d'Hères, France.*

^{c)} *Laboratory of Chemistry of Natural Substances, (UR11ES74), Science Faculty of Sfax, University of Sfax, Tunisia.*

^{d)} *Science Faculty of Gafsa, University of Gafsa, Tunisia
y.moussaoui2@gmx.fr; y.moussaoui2@gmail.com*

Astragalus armatus (aerial parts) was collected from Kasserine (Tunisia) to study its suitability for pulp and papermaking. The chemical composition revealed that the α -cellulose content was acceptable for pulp production. The Klason lignin content was lower than 20%. The amount of extractives in organic solvents was quite low (close to 4%) and the ash content was around 3%. The previous raw material was pulped by using the soda-anthraquinone cooking process, the morphological properties, kappa number and the degree of polymerization of the pulps obtained were determined. Finally, laboratory handmade standard sheets were prepared from the unrefined pulps. Their characterization showed that the prepared papers present low density values and quite good mechanical properties particularly for the unbleached pulp. This study demonstrates the high potentiality of this species for paper-making applications.

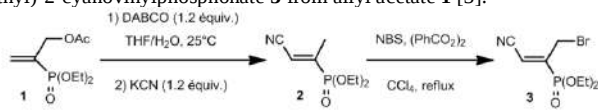
Key words: *Astragalus armatus*, chemical composition, pulping, paper properties

ELECTROPHILIC BEHAVIOUR OF DIETHYL (E)-1-(BROMOMETHYL)-2-CYANOVINYLPHOSPHONATE TOWARDS PRIMARY, SECONDARY AND TERTIARY AMINES

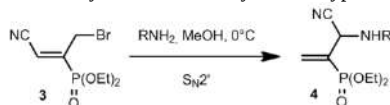
Asma Fray, Jihène Ben Kraïem and Hassen Amri*

*Department of Chemistry, University of Tunis El Manar, Faculty of Science, 2092 Tunis, Tunisia

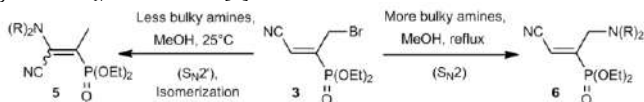
The development of new strategies for the synthesis of organic compounds containing α -bromomethyl group as in product **3** has been and continues to be of great interest in organic synthesis. This is mainly because allylic bromides are versatile intermediates that can be converted to a wide variety of natural products [1] as well as biologically active derivatives [2]. In connection with our long-standing interest in the synthesis of functionalized allyl bromides, we report herein a simple and convenient route for the synthesis of diethyl (E)-1-(bromomethyl)-2-cyanovinylphosphonate **3** from allyl acetate **1** [3].



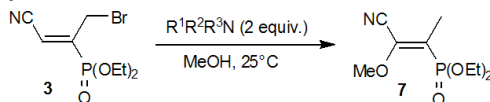
Allyl bromide **3** revealed a great reactivity towards a variety of primary amines to yield a new family of multifunctional allyl amines **4** via allylic S_N2' -type reaction [3].



While the coupling reaction of allyl bromide **3** with secondary amines in methanol leads to the synthesis of unexpected enamines **5** through a successive (S_N2') substitution-isomerization. With more bulky secondary amines, the reaction provides allyl amines **6** resulting from an S_N2 substitution [4].



This coupling reaction was successfully extended to tertiary amines and the reaction leads exclusively, via an S_N2' -type reaction followed by isomerization, to only new functionalized vinyl ether **7** [4].



Keywords: allyl bromide, allyl amine, allyl ether, enamine, vinylphosphonate.

References

- [1] Hoffmann, H. M. R.; Rabe, J. J. *Org. Chem.* **1985**, *50*, 3849–3859.
- [2] Buchholz, R.; Hoffman, H. M. R. *Helv. Chim. Acta.* **1991**, *74*, 1213–1220.
- [3] Fray, A.; Ben Kraïem, J.; Souizi, A.; Amri, H. *Arkivoc* **2012**, (viii), 119–127.
- [4] Fray, A.; Ben Kraïem, J.; Amri, H. *Heteroatom. Chem.* **2013**, *24*, 460–465.

SYNTHESE DE β - HYDROXYSULFONAMIDES CHIRAUX BIOACTIFS DERIVES D'ACIDES AMINES

Gloulou M.^a ; Ghedira D.^a ; Kraiem J.^a ; Bouraoui A.^a

^a *Laboratoire de Développement pharmacologique, chimique et galénique des médicaments, Faculté de pharmacie de Monastir, 5000, Monastir, Tunisie*

Les composés contenant le motif β -hydroxysulfonamide trouvent de multiples applications aussi bien en synthèse organique asymétrique (ligands chiraux utiles dans les réactions d'addition énantiosélective sur les carbonyles, etc...) qu'en chimie médicinale. Notre travail porte sur la synthèse d'une série de 10 β -hydroxysulfonamides chiraux selon une séquence réactionnelle multi-étapes et utilisant des acides α -aminés chiraux comme substrats de départ. La série préparée comporte des dérivés monofluorés, trifluorés et non fluorés. Un test de l'activité anti-inflammatoire de ces dérivés sur l'œdème induit par la carragénine chez des rats a révélé une activité intéressante voire prometteuse pour certains et comparable à celle d'un anti-inflammatoire de référence. Les résultats ont montré aussi une activité diminuée pour les dérivés trifluorés et non fluorés.

ISOFLAVONOID AND MALTOL GLUCOSIDE FROM *LOTUS PUSILLUS* MEDIK. (FABACEAE)

Lynda Golea^{1,2}, Hamada. Haba², C. Lavaud³, C. Long⁴, M. Benkhaled²

¹Département de science de la matière, université de khenchela, khenchela 40000, Algérie.

²Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement (L.C.C.E), Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Batna, Batna 05000, Algérie

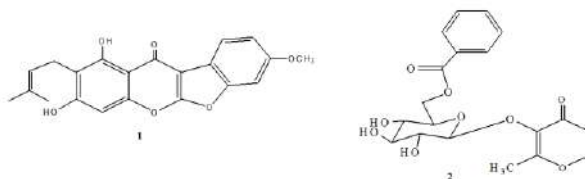
³Laboratoire de Pharmacognosie, Institut de Chimie Moléculaire de Reims, CNRS UMR 6229, BP 1039, 51097 Reims Cedex 2, France.

⁴Centre de Recherche sur les Substances Naturelles, UMS CNRS 2597, 3 rue des Satellites, BP 94244, 31432 Toulouse, France.

The genus *Lotus* (tribe Loteae, family leguminosae) comprises about 120–130 species in the Algerian flora and is represented by fifteen species most of which occur in the Sahara [1]. In folk medicine, plants of genus *Lotus* are used as contraceptives, prophylaxis and treatment of sexually transmitted disorders and peptic ulcers [2]. *Lotus pusillus* Medik. named also *Lotus halophilus* Boiss has a good antimicrobial activity against Gram-positive, Gram-negative bacteria and fungi [3].

Phytochemical investigation of the aerial parts of *Lotus pusillus* Medik. resulted in the isolation and identification of two known compounds. Liquid-Liquid fractionation of the crude extract followed by chromatographic purification resulted in the isolation of prenylated isoflavonoid (1), maltol 3-O-[6-O-benzoyl]-b-D-glucopyranoside (2).

The molecular structures of isolated compounds were established by spectroscopic analysis particularly NMR 1D (¹H and ¹³C J-modulated) and 2D (COSY, HSQC J-modulated, HMBC, TOCSY and ROESY), mass spectrometry EI-MS and by comparison with literature data.



Key words: *Lotus pusillus*; Leguminosae; maltol.

References

- [1] Quezel, P., Santa, S., **1963**- Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, Vol.1-2. CNRS, Paris.
- [2] El Mousallami A. M. D., Afifi MS., Hussein SAM., **2002**- Acetylated flavanol diglucosides from *Lotus polyphyllus*. *Phytochemistry*, Vol. 60, pp. 807-811.
- [3] Mahasneh AM., 2002, Screening of some indigenous Qatari medicinal plants for antimicrobial activity. *Phytother. Res*, 16, 751-53.

SYNTHESIS OF NOVEL DISPIROPYRROLOTHIAZOLES BY THREE-COMPONENT 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION AND EVALUATION OF THEIR ANTIMYCOBACTERIAL ACTIVITY

Saoussen Haddad^{a,b}, Sarra Boudriga^a, François Porzio^b, Armand Soldera^b,
Moheddine Askri^a, Dharmarajan Sriram^c, Perumal Yogeeswari^c, Michael Knorr^d

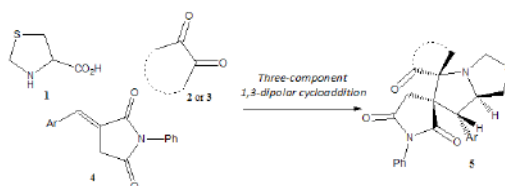
^{a)} *Laboratory of Heterocyclic Chemistry Natural Products and Reactivity/LCHPNR, Department of Chemistry, Faculty of Science of Monastir, 5000 Monastir, Tunisia*

^{b)} *Department of Chemistry, Quebec Center for Functional Materials, University of Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, J1K 2R1*

^{c)} *Medicinal Chemistry and Antimycobacterial Research Laboratory, Pharmacy Group, Birla Institute of Technology & Science-Pilani, Hyderabad Campus, Jawahar Nagar, Hyderabad 500 078, Andhra Pradesh, India*

^{d)} *Institute UTINAM - UMR CNRS 6213, University of Franche-Comté, 16 Route de Gray, F-25030 Besançon, France
E-mail : Saoussen.Haddad@USherbrooke.ca*

The three-component 1,3-dipolar cycloaddition is a well reported methodology already proved to be a powerful tool for the construction of spirothiazole derivatives [1]. These components exhibit a wide range of biological activities [2]. We thus carried out the reaction of 1,3-thiazolane-4-carboxylic acid **1** with isatin **2** or acenaphthenequinone **3** and many imides **4** (Scheme 1). This reaction afforded the kinetic product **5** with high regio- and stereoselectivity.



Scheme 1

The structure of the cycloadduct **5** was confirmed by spectroscopy data RMN ¹H and ¹³C. The stereochemistry has been determined by an X-ray diffraction study.

To support our conclusion, a theoretical analysis of the different reaction channels was achieved by means of Density Functional Theory (DFT) methods at the B3LYP/6-31G(d,p) level.

The synthesized compounds have been evaluated for their *in vitro* antimycobacterial activity against *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv.

References

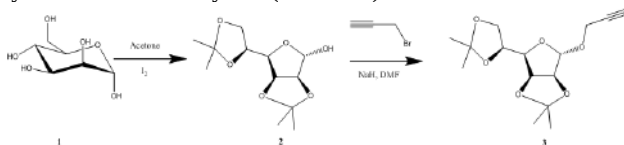
- [1] Ruijter, E.; Scheffelaar, R.; Orru, R. V. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6234-6246.
- [2] Kumar, A.; Gupta, G.; Srivastava, S.; Bishnoi, A. K.; Saxena, R.; Kant, R.; Khanna, R. S.; Maulikand, P. R.; Dwivedi, A. R. S. C. *Adv.* **2013**, 3, 4731.

Preparation of New isoxazoles Through 1, 3-Dipolar Cycloaddition

Khaoula Hajlaoui, Naoufel Ben Hamadi*, Moncef Msaddek

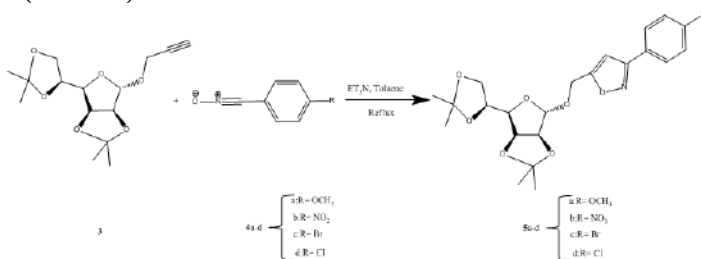
*Laboratory of Synthesis Heterocyclic and Natural Substances, Department of Chemistry,
Faculty of Sciences of Monastir, Boulevard of Environment, 5019 Monastir, Tunisia.
bh_naoufel@yahoo.fr*

The present work deals with the preparation of heterocyclic compounds, especially isoxazoles. Firstly, we are interested in the synthesis of the dipolarophile **3**. Indeed, the protection of α -D-mannopyranose **1** was carried out in acetone in the presence of a catalytic amount of iodine [1]. Then, the reaction of protected mannofuranose **2** with propargyl bromide provides a simple and direct way of access to the alkyne **3** (Scheme 1).



Scheme 1.

Secondly, the synthesis of new series of isoxazoles **5** by 1, 3-dipolar cycloaddition of aryltrinitroxydes **4** with alkyne **3** in refluxing toluene is reported. In all cases, this cycloaddition provides complete regioselectivity with good yields (Scheme 2).



Scheme 2.

Key words: aryltrinitroxydes, 1, 3-dipolar cycloaddition, isoxazoles.

References

- [1] S. P. Chakrabarty, R. Ramapanicker, R. Mishra, S. Chandrasekaran, H. Balaram, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, *17*, 8060.

Terminal conjugated dienes via a ruthenium-catalyzed crossmetathesis/elimination sequence: Application to renewable resources

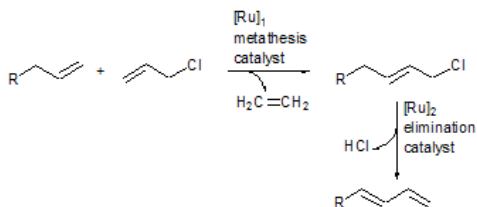
N. Hamdi,^{1,3} H. Bilel,¹ C. Fischmeister,² F. Zagrouba¹ and C. Bruneau²

¹University of Carthage, Higher Institute of Sciences and Technology of Environment of Borj Cedria, B.P. 1003, 2050, Hammam-Lif, Tunisia.

²UMR6226: CNRS-Université de Rennes1, Institut des Sciences Chimiques, Organometallics : Materials and Catalysis, Centre for Catalysis and Green Chemistry, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex,

³Chemistry department, College of Science and Arts, Al-Rass, P.O. Box 53, Qassim University, Buraidah 51477, Saudi Arabia

Catalytic reactions that make possible straightforward transformations of natural products into high added-value products have a potential in the perspective of the utilization of renewable feedstock for fine chemistry. [1] In this respect, olefin cross metathesis has already been investigated with the aim of producing polyfunctional products from various unsaturated renewable sources such as unsaturated fats and oils, terpenes [2,3] and phenylpropenoids. Natural products featuring a conjugated diene motive are scarce. Here we describe a sequence of two ruthenium-catalyzed reactions, which leads to terminal dienes from unsaturated natural products and allylic chloride via olefin cross metathesis followed by HCl elimination (Scheme 1). In the overall transformation, the natural product has been formally rearranged and homologated by one =CH₂ group.



Scheme 1. Two-step sequence ruthenium-catalyzed formation of conjugated dienes

Key words: crossmetathesis/elimination sequence /renewable resources

References

- [1] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüsch gen. Klaas, H. J. Schäfer and M. P. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2206.
- [2] A. Rybak and M. A. R. Meier, *Green Chem.*, **2008**, 10, 1099.
- [3] H. Bilel, N. Hamdi, F. Zagrouba, C. Fischmeister and C. Bruneau, *Green Chem.*, **2011**, 13, 1448.

Mannich bases of 7-hydroxy-4- methylcoumarin: Synthesis and Cation Binding Properties

Naceur Hamdi^{1,2}, Olfa Naouali³, Lassaad Baklouti^{2,3}

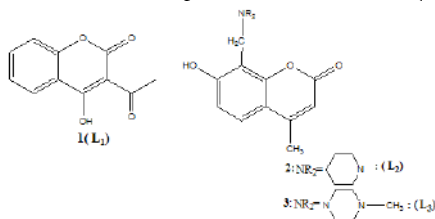
¹*Heterocyclic and Organometallic Chemistry Laboratory, High Institute of Environmental Science and Technologies (HIEST-Borj Cedria, Tunisia), "University of Carthage, Tunisia", Touristic road of Soliman, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisia*

²*Chemistry Department, Faculty of Science and Arts at Al-Rass, Qassim University, Saudi Arabia;*

³*Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE), Faculté des Sciences de Bizerte, Tunisia*

Several novel Mannich bases of 7-hydroxy-4-methylcoumarin were easily prepared through the Mannich reaction. The complexing properties of the Mannich bases of 7-hydroxycoumarin toward alkali metal, alkaline earth metal, some transition metal and some heavy metal cations have been investigated in methanol by means of UV spectrophotometry absorption and conductivity. Thus, the stoichiometries of complexes formed and their stability constants were determined by digital processing of data.

The results of liquid-liquid extraction show that the ligand **L1** extracted only Pb(II) and Fe(III), the ligand **L2** extracted a Cu(II) and **L3** extracted an majority Co(II) and Fe(III) in the series of the picrate salts considered (Scheme 1).



Scheme 1: Mannich bases of 7-hydroxycoumarin and 3-acetyl-4-hydroxycoumarin

Preliminary complexation of some transition metal cations studies were carried out with UV-visible spectrometry in methanol and hexane that the 1:1 stoichiometry is maintained in this solvent with Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} and Mn^{2+} . Conductimetric measurements were also used to obtain preliminary estimates of the stoichiometry of any complexes formed [3].

References

- [1] Rawdha Medyouni, Naceur Hamdi et al. *Heterocycles* **2013**, Vol. 87, No. 11.
- [2] Naceur Hamdi et al., *Molecules* **2012**, 17, 9321- 9324.
- [3] Lassaad Baklouti et al., *Eur. J. Chem.* **2014**, 5, 339-342.

ETUDE DES PROPRIETES ADSORPTIVES DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR LES CATIONS Cu^{2+} ET/OU Zn^{2+}

Habib Hammoudi^a, Souhila Bendenia^a,
Isabelle Batonneau-Gener^b, Amine Khelifa^a

^a *Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des
Matériaux Moléculaires (S.E.A.2.M.), Département de Chimie, Université de Mostaganem,
B.P. 981, R.P., Mostaganem 27000, Algeria*

^b *Laboratoire LACCO – UMR 6503, Université de Poitiers, France
hammoudi1966@yahoo.fr / hammoudi@univ-mosta.dz*

L'application sans cesse croissante des zéolithes est due à leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques: une structure poreuse, régulière, générant un grand volume libre, une surface spécifique importante, des propriétés acides intéressantes à l'origine de leur activité, une sélectivité énergétique et dimensionnelle, conduisant à un phénomène de tamisage. La plupart des propriétés particulières des zéolithes ont été valorisées directement comme applications tels que l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse [1-2].

En raison de leur structure cristalline stable, leur grand volume de pores ainsi que leur teneur élevée en cations, les zéolithes X sont largement utilisées dans les processus d'adsorption et de séparation.

L'étude présentée dans cette communication est consacrée à la modification chimique d'une zéolithe X par échange cationique. L'échange ionique de la zéolithe NaX par les cations Zn^{2+} et/ou Cu^{2+} est progressivement mené en suivant l'évolution de certaines de ses caractéristiques: cristallinité par DRX, volume microporeux par adsorption d'azote. Une fois caractérisés, les différents échantillons vont servir à l'adsorption de propane et de propylène.

Une attention particulière est portée, par la suite, sur la modélisation des isothermes d'adsorption. Dans cet ordre d'idées, diverses équations d'isothermes d'adsorption localisée et mobile, quelques-unes prenant en considération les interactions adsorbat-adsorbat, sont utilisées pour décrire les isothermes expérimentales. Nous avons aussi eu recours à l'équation de Toth, un modèle mathématique à trois paramètres dont l'ajustement nécessite la régression non linéaire. La dernière partie est dédiée à l'étude des propriétés acides de $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$, grâce à l'adsorption-désorption de pyridine suivie par IR [3-4].

Le choix de la zéolithe s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX, ont une affinité nettement plus grande pour l'introduction de cations polyvalents. Par ailleurs, l'introduction des ions Zn^{2+} ou/et Cu^{2+} , dans la zéolithe, par échange cationique, modifie le comportement adsorptif et catalytique de ces solides.

L'effet du remplacement à différents taux des ions Na^+ par les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , sur la cristallinité ainsi que sur les propriétés texturales a été traité. Quelques résultats sur la morphologie des cristallites ainsi que sur les effets thermiques lors d'une élévation de température, obtenus par microscopie électronique à balayage sont également reportés. L'acidité de nos différents échantillons a été aussi étudiée [5-6]. L'évaluation de ces différentes caractéristiques permettra d'établir une comparaison entre $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$. Une étude sur l'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par NaX, $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$ a été abordée,

Mots clés : Adsorption, zéolithe, échange ionique, acidité.

References

- [1] J. W. Mc BAIN, "The sorption of gases and vapors by solids", George Routledge & Sons, Londres 1932, chap. 5.
- [2] A. Dyer, An introduction to zeolite molecular sieves, Wiley, Chichester, 1988.
- [3] D. M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley and Sons, New York, (1984).
- [4] R.M. Barrer, Zeolite: Science and Technology, NATO ASI Ser. E., 1984, 80, 227.
- [5] W. B. Jensen, The Lewis Acid-Base Concepts, an Overview. John Wiley & Sons, New York (1980).
- [6] C. Marcily, Acidité et Catalyse acide: application à la transformation des hydrocarbures 1. Editions Technip, Paris (2000).

EFFECT OF THE BINARY AND TERNARY EXCHANGES ON CRISTALLINITY AND TEXTURAL PROPERTIES OF X ZEOLITES

Habib HAMMOUDI^a, Souhila BENDENIA^a, Kheira MAROUF-KHELIFA^b,
Reda MAROUF^c, Jacques SCHOTT^d, Amine KHELIFA^a

^a *Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des
Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), Département de Chimie,*

Université de Mostaganem, B.P. 981, R.P., Mostaganem 27000, Algeria

^b *Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation
(S.T.E.V.A.), Département de Chimie, Université de Mostaganem, Algeria*

^c *Laboratoire S.E.A.2M., Centre Universitaire de Mascara, Algeria*

^d *Géochimie: Transferts et Mécanismes, CNRS (UMR 5563)-OMP-
Université Paul-Sabatier, Toulouse, France*

hammoudi1966@yahoo.fr / hammoudi@univ-mosta.dz

The ionic exchange of the NaX zeolite[1,2] by Cu²⁺ and/or Zn²⁺ cations is progressively driven while following the development of some of its characteristic: crystallinity by XR diffraction, profile of isotherms, RI criterion, isosteric adsorption heat and microporous volume using both the Dubinin–Radushkevich (DR) equation and the t-plot through the Lippens–de Boer method which also makes it possible to determine the external surface area[3,4,5].

Our study shows that the cationic exchange process, in the case of Cu²⁺ introduced at higher degree, is accompanied by crystalline degradation for Cu(x)X, in contrast to Zn²⁺-exchanged zeolite X. This degradation occurs without significant presence of mesopores, because the RI criterion values were found to be much lower than 2.2. A comparison between the binary and ternary exchanges shows that the curves of CuZn(x)X are clearly below those of Zn(x)X and Cu(x)X, whatever the examined parameter.

On the other hand, the curves relating to CuZn(x)X tend towards those of Cu(x)X. This would again confirm the sensitivity of the crystalline structure of CuZn(x)X with respect to the introduction of Cu²⁺ cations. An original result is the distortion of the zeolitic framework of X zeolites at middle exchange degree, when Cu²⁺ competes with another divalent cation, such as Zn²⁺, for the occupancy of sites distributed within zeolitic cavities. In other words, the ternary exchange accentuates the crystalline degradation of X zeolites. An unexpected result is the no correlation between crystal damage and the external surface area.

Key words: ionic exchange, zeolite, crystallinity, adsorption, microporous volume.

References

- [1] Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves, Wiley-Interscience, New York, **1974**.
- [2] Dyer, A., An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [3] Lippens, B. C., de Boer, J. H., *J. Catal.* **4** (1965) 319.
- [4] Dubinin, M. M., Radushkevich, L.V, *Proc. Akad. Sci. USSR* **55** (1947) 331.
- [5] Ginoux, J. L. Bonnetain, L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 62, Elsevier, Amsterdam, **1991**.

SYNTHESIS AND COMPLEXATION PROPERTIES OF NOVEL IMINO DERIVATIVES OF CALIX[4]ARENE

I. Hamzi^a, T. M. Barhoumi-Slimi^b, M. T. Ben Dhia^b, R. Abidi^a

^{a)} *Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE), Faculty of Science of Bizerte, University of Carthage, Tunisia.*

^{b)} *Laboratory of Organic Synthesis, Department of Chemistry, Faculty of Science of Tunis, University of Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisia.
imenehamzi13@yahoo.com*

Calix[4]arenes received considerable attention, for their ease in derivatization either at lower rim or at upper rim, for their involvement in host–guest chemistry and for their ability to bind metal ions when derivatized appropriately [1]. Though a number of calix[4]arene derivatives were subjected to metal ion complexation studies [2], particularly imine derivatives received scant attention. Therefore, herein we report the synthesis and the spectroscopic studies of novel imino based calix[4]arenes sensors.

By condensation of p-tert-butylcalix[4]arene 1,3-bis-hydrazide and a series of aldehyde derivatives, novel di-imino-calix[4]arenes were prepared and their complexation properties toward transition metal ions will be examined.

Key words: calix[4]arene, imine, transition metal, complex.

References

- [1] Z. Asfari, V. Bohmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens (Eds.), Calixarenes, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
- [2] I. Queslati, R. Abidi, H. Amri, P. Thuery, M. Nierlich, Z. Asfari, J. Harrowfield, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8439.

Etude Théorique et Expérimentale des réactions de formation de thioamidocyanométhylphosphonates

Riadh Hannachi^a, Ridha Ben Said^a, Salima Boughdiri^a

^{a)} Unité de recherche "Physico-Chimie des matériaux à l'état condensé" - UR11ES19,
Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Université El Manar, El Manar I, Tunis 1060, Tunisia
riadhanachi@gmail.com

La condensation des cyanométhylphosphonates avec les isothiocyanates en présence d'une base forte telle que le tertiobutylate de potassium conduit aux thioamides phosphonylés A. Les données spectroscopiques IR et RMN (¹H, ¹³C, ³¹P) montrent que les cyanothioacét-amides A coexistent avec leurs tautomères B (Figure 1).

Cette communication porte non seulement sur la méthodologie de synthèse mais aussi sur les aspects concernant la grande sélectivité de ces réactions.

Le calcul théorique au niveau HF et DFT nous a permis la détermination de la stabilité relative des isomères, l'évaluation des propriétés physico-chimiques et de la sélectivité de ces réactions. Les résultats théoriques sont en bon accord avec l'expérience.

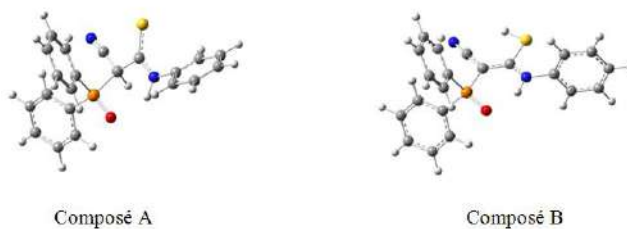


Figure 1

Mots-clés : Thioamides phosphonylés, DFT, HF

Références

- [1] Imen Jalloul, Med Lotfi Efrit, Azaiez Ben Akacha, *J. Soc. Chim. de Tunisie*, **2012**, *14*, 21-28
- [2] S. Tian, C. Zhang, Z. Zhang, X. Chen, K. Xu *Chem. Phys.*, 242 (2) (**1999**), pp. 217–225

ACTION DU REACTIF DE LAWESSON SUR LES HYDRAZONES DE CETONITRILES: SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DE LA 1,2,3-DIAZAPHOSPHOLINE

Marwa HERMI et Soufiane TOUIL

*Laboratoire de Chimie Organique des Hétéroéléments, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Bizerte, Université de Carthage, 7021 Jarzouna (Tunisie)
marwa1hermi@gmail.com; soufiane.touil@fsb.rnu.tn*

Ces dernières années, le développement de nouvelles méthodologies de synthèse d'hétérocycles phosphorés et de leurs dérivés fonctionnalisés a reçu une attention considérable vu la large gamme d'activités biologiques associées à ces composés ^[1,2]. Ceci nous a encouragés à entreprendre la synthèse d'une nouvelle famille de Δ^5 -3-thioxo-1,2,3-diazaphospholines **2** et **2'**, comportant une fonction nitrile sur le noyau hétérocyclique, par action du réactif de Lawesson (RL) sur les hydrazones de cétonitriles **1**.

Expérimentalement, la condensation mole à mole des hydrazones de cétonitriles **1** avec le réactif de Lawesson, réalisée dans le toluène anhydre, à 80 °C, pendant 8 h, conduit suivant la nature des substituants des carbones en α , α' de l'insaturation C=N, soit à une seule diazaphospholine **2** ou **2'**, soit à un mélange de deux diazaphospholines régioisomères (**2** + **2'**). Le rendement global de la réaction est de l'ordre de 60 % (Schéma 1).

Les structures des composés **2** et **2'** obtenus, ont été identifiés à partir de leurs données spectroscopiques IR et de RMN ¹H, ¹³C et ³¹P.

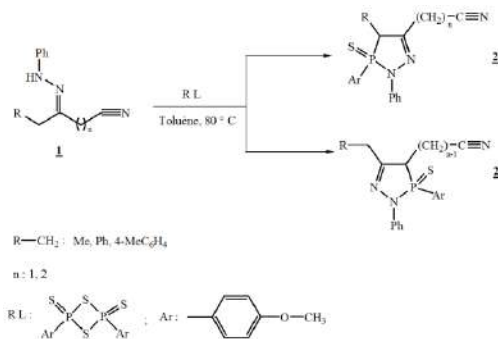


Schéma 1

Mots clés : hétérocycle phosphoré, hydrazone de cétonitrile, réactif de Lawesson

Références :

- [1] S. L. Deng and R. Y. Chen, *Chinese J. Synth. Chem.* **2001**, 9, 122.
- [2] L. N. Rao, V. K. Reddy, and C. D. Reddy, *Heteroatom Chem.* **2000**, 11, 323.

A convenient synthesis of new 2-cyanomethylthieno[3,2-e][1,2,4]-triazolo[1,5-c]pyrimidine derivatives

Dhiab Jabli^{a,*}, Khairiddine Dridi^{a,b}, Mohamed Lotfi El Efriti^a

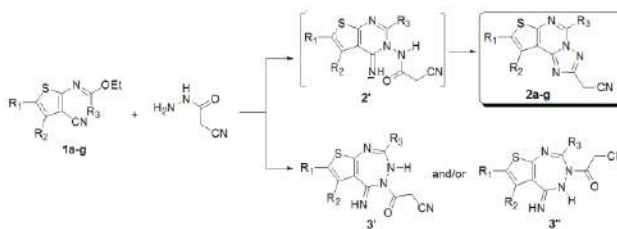
^a Laboratory of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, El Manar University, El Manar II, Tunis 1060, Tunisia

^b Department of Chemistry, College of Sciences and Arts, Qassim University, Al-Rass, 53, Kingdom of Saudi Arabia

*E-mail addresses: jabli.dhiab@yahoo.fr, khairydridi@yahoo.fr, medlotfiefrit@gmail.com

A new series of 2-cyanomethylthienotriazolopyrimidines have been synthesized in good yield through a facile method using substituted aminothiophene-3-carbonitrile as building block and cyanoacetic acid hydrazide as reagent in a one framework. The structures of the synthesized compounds were established on the basis of their mass and spectral data.

Thus, the Abstract of triazole ring moiety to the thienopyrimidine system is expected to influence the biological activity significantly [1,2]. In addition, a wide variety of thienotriazolopyrimidines have been reported as selective antagonists for A_{2A}AR_s [3,4] and as adenosine A₁ receptor antagonists. According to these encouraging results and as a continuation of our interest works on heterocyclic compounds related to thienopyrimidines [5,6], we wish to report herein the synthesis of new thienotriazolopyrimidines **2** in the hope of obtaining compounds of diverse biological activities. Hence a facile method has been attempted by incorporating triazole and pyrimidine rings with substituted aminothiophene-3-carbonitrile as building block in one framework. The action of iminoethers **1** on cyanoacetic acid hydrazide can theoretically lead to the formation of compounds **2**, **3'** and / or **3''**. Only products with structure **2** were obtained. Formation of these compounds was proved based on the spectroscopic data and chemically. Indeed, the isolated intermediate **2'** in some cases, when the reaction is carried out under reflux of ethanol, proves the formation of thienotriazolopyrimidines **2**.



Scheme 1: The two plausible pathways and different products that could be expected

The structure of the synthesized compounds was established on the basis of their mass and spectral data.

- [1] Rashad, A.E.; Ali, M.A. Synthesis and antiviral screening of some thieno[2,3-d] pyrimidine nucleosides. *Nucleosides, Nucleotides, and Nucleic Acids*, **2006**, 25, 17–28.
- [2] Prasad, M.R.; Rao, A.R.; Rao, P.S.; Rajan, K.S.; Meena, S.; Madhavi, K. Synthesis and adenosine receptor binding studies of some novel triazolothienopyrimidines. *Eur. J. Med. Chem.*, **2008**, 43, 614–620.
- [3] Poucher, S.M.; Keddle, J.R.; Singh, P.; Stoggal, S.M.; Caulkett, P.W.R.; Jones, G.; Collis, M.G. The in vitro pharmacology of ZM241385, a potent, non xanthine, A_{2A} selective adenosine receptor antagonist. *Br. J. Pharmacol.*, **1995**, 115, 1096–1102.
- [4] Zocchi, C.; Ongini, E.; Conti, A.; Monopoli, A.; Negretti, A.; Baraldi, P.G.; Dionisotti, S. The non-xanthine heterocyclic compound SCH 58261 is a new potent and selective A_{2A} adenosine receptor antagonist. *J Pharmacol. Exp. Ther.*, **1996**, 276, 398–404.
- [5] Dridi, K.; El Efriti, M.L.; Zantour, H. Action d' amines et de dérivés d'hydrazines sur les N-(3-carboxy-2-thienyl)iminoethers: synthèse de thieno[2, 3-d] pyrimidin-4(3H)-ones. *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1999**, 5, 387–392.
- [6] Dridi, K.; Ben Said, R.; Arfaoui, Y.; Al-Ayed, A.S. Activated bentonite promoted Friedländer condensation reactions: Synthesis of thieno[2,3-b]quinolinones and tacrine analogues derivatives. *Eur. J. Chem.*, **2013**, 4, 216–219.

ACTION DES ENAMINES SUR LES CHLOROPHOSPHATES ET THIOPHOSPHATES: NOUVELLE VOIE D'ACCES A DES β -PHOSPHORYL- ET THIOPHOSPHORYLCETONES

Nejib JEBLI, Hosni SLIMANI et Soufiane TOUIL

*Laboratoire de Chimie Organique des Hétéroéléments, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna (Tunisie)*

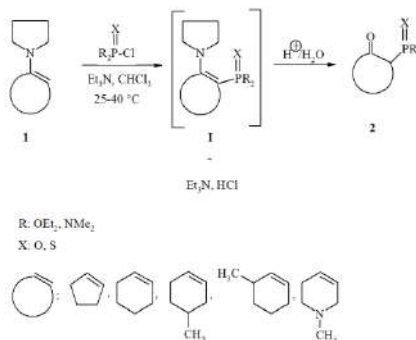
nejib.jebli@yahoo.com; hosni.slimani@gmail.com; soufiane.touil@fsb.rnu.tn

La synthèse des cétones β -phosphonylées connaît un grand essor depuis quelques années. L'intérêt des chimistes pour ces composés s'explique notamment à travers leurs applications comme des intermédiaires de synthèse de divers produits naturels et comme agents complexants permettant l'extraction de cations métalliques tel que l'uranium(VI).

Dans le cadre de nos recherches sur la synthèse et la réactivité des cétones β -phosphonylées^[1,2], nous avons proposé, dans un travail antérieur mené dans notre laboratoire, une synthèse, en trois étapes, de cétones β -phosphonatéées, qui fait intervenir l'action des imines ou bien des énamines sur les monochlorophosphines, suivie d'oxydation, de sulfuration ou de sélénation puis d'hydrolyse acide.

Le présent travail vise à compléter et à développer ces recherches. Nous montrons en effet que l'action des énamines sur les chlorophosphates et thiophosphates suivie d'hydrolyse acide, constitue une voie plus simple et plus directe permettant l'accès à une grande variété de β -phosphoryl- et thiophosphorylcétones. Cette méthode qui a surtout l'avantage d'utiliser deux étapes réactionnelles au lieu de trois, permet des rendements de l'ordre de 80% (Schéma 1).

La structure des composés synthétisés a été confirmée par spectroscopie IR et de RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P .



Mots clés : énamines, cétones β -phosphonylées

Références:

- [1] Touil, S.; Zantour, H.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the related elements*, **2001**, 175,183.
- [2] Barkallah, S.; Boukraa, M.; Zantour, H.; Baccar, B.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the related elements*, **1996**, 51, 56.

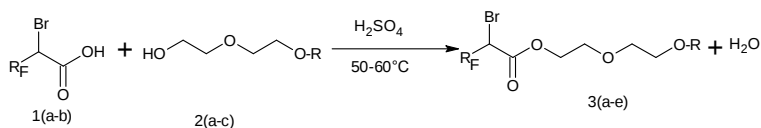
SYNTHÈSE D'UNE NOUVELLE SÉRIE DE F-ALKYL
 α -BROMOESTERS OLIGOETHOXYLES MONOALKYLES

Balsem Jedidi Yaïch, Khaled Debbabi, Moufida Romdhani Younes

Laboratoire de Chimie Organique Structurale et macromoléculaire
Faculté des Sciences de Tunis, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisia
j.belsem@yahoo.fr, moufida.romdhani.@gmail.com

Les tensioactifs oligoéthoxylés ont fait l'objet de plusieurs travaux à cause des nombreuses applications qu'ils peuvent avoir. En effet, ils sont largement utilisés dans plusieurs domaines en tant que solubilisants, émulsifiants, mouillants, anti-mouillants, moussants, anti-moussants, dispersants et détergents. De plus l'introduction d'atomes de fluor et plus particulièrement d'une chaîne perfluorée est à l'origine des propriétés remarquables et très souvent inégales des tensioactifs fluorés comparativement à leurs homologues hydrocarbonés et silylés : une grande stabilité chimique et thermique, une faible tension de vapeur, des points d'ébullition bas, une densité élevée, mais surtout de faibles tensions de surface à des concentrations extrêmement faibles dans le cas des tensioactifs.

On se propose dans ce travail d'étudier la réactivité des *F*-alkyl α -bromoacides dont nous avons rapporté la synthèse dans des travaux antérieurs [1,2] vis-à-vis des alcools oligoéthoxylés monoalkylés.


$$R_F : C_6F_{13} (1a, 3a, 3c, 3e) ; C_8F_{17} (1b, 3b, 3d)$$

R : CH₃(2a, 3a, 3b) ; C₂H₅(2b, 3c, 3d) ; C₄H₉(2c, 3e)

Mots clés: F-alkyl, oligoethoxylés, tensioactifs.

References

1. B. J. Yaïch, A. O. Amanatouallah, M. M. Chaabouni, A. Baklouti, *J. Fluorine. Chem.*, **2002**, *111*, 47.
2. A. O. Amanatouallah, M. M. Chaabouni, A. Baklouti, *J. Fluorine. Chem.*, **1997**, *84*, 149.

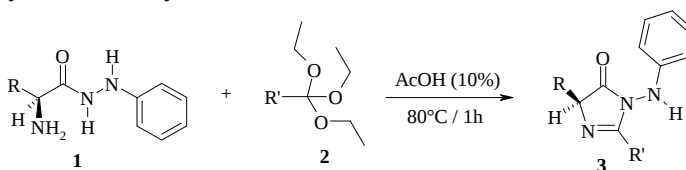
SYNTHESE DES IMIDAZOL-4-ONES OPTIQUEMENT PURES PAR CYCLOCONDENSATION DES PHENYLHYDRAZIDES DES α -AMINOACIDES AVEC DES ORTHOESTERS

Yakdhane Kacem et Béchir Ben Hassine

*Laboratoire de Synthèse Organique Asymétrique et Catalyse Homogène, Faculté des Sciences, Université de Monastir, Avenue de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisie
yakacem@yahoo.com*

Le squelette imidazol-4-one se retrouve dans de nombreuses substances médicamenteuses couvrant un large éventail d'activités pharmaceutiques.¹ Par exemples, les 3,5-dihydroimidazol-4-ones 5,5-disubstituées ont montré des propriétés antihypertenseur et vasodilatateur tel que le cas de l'Irbésartan.² En particulier, depuis la découverte des propriétés agro-pharmaceutiques de l'Imazaquin® comme herbicide et la Fénamidone® en tant que fongicide,^{3,4} de nombreux groupes de chercheurs se sont intéressés à ce motif hétérocyclique.

Dans ce contexte et vu l'importance des molécules renfermant le cycle imidazol-4-one, nous présentons dans cette communication l'étude de la réaction de cyclocondensation des phénylhydrazides des α -aminoacides **1** avec des orthoesters **2** dans l'objectif de synthétiser les molécules cibles qui sont les 3-phenylamino-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-ones **3**.⁵



Le mécanisme de cette réaction sera discuté, ainsi que l'influence des divers substituants sur l'efficacité de la réaction et la stéréochimie des produits obtenus.

Références

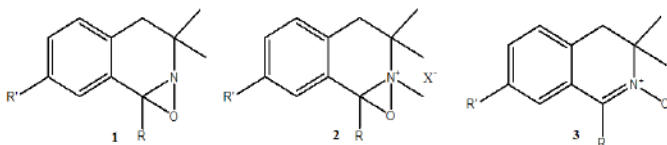
- [1] Mutnick, A. H., "Comprehensive Pharmacy Review", ed. par Shargel, L., Mutnick, A. H., Souney, P. F., Swanson, L. N., Williams, L., Wilkins, Baltimore, Philadelphia, **2010**, p. 850.
- [2] Bernhart, C. B., Perreaut, P. M., Ferrari, B. P., Muneaux, Y. A., Clement, J., Haudricourt, F., Munraux, C. F., Guiraudou, P. R., Lacour, C. A., Roccon, A., Cazaubon, C. F., Breliere, J. C., Fur, G. L., Nisato, D., *J. Med. Chem.*, **1993**, 36, 3371.
- [3] "Bioactive Heterocyclic Compound Classes: Agrochemicals", ed. par Lamberth, C., Dinges, J., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, pp. 83-89.
- [4] Yuan, J. Z., Wei, J. J., Ding, M. W., *Synth. Commun.*, **2006**, 36, 2921.
- [5] Kacem, Y., Ben Hassine, B., *Heterocycles*, **2014**, 89, 197.

SYNTHÈSE ET VALORISATION DE NOUVEAUX HÉTÉROCYCLES À TROIS CHAINONS

Mouna BOUZID, Majed KAMMOUN *

Laboratoire de chimie des Substances naturelles,
Université de Sfax, Faculté des Sciences BP 1171, 3000 Sfax, Tunisie.
E-mail : majed_kammoun@yahoo.fr

Notre travail s'intéresse à la synthèse des hétérocycles comportant un petit cycle à trois éléments tel que par exemple : Oxaziridine **1**, Oxaziridinium **2** et Nitrones **3**.



L'oxaziridine est un hétérocycle exceptionnel, qui a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis de le valoriser dans les domaines biologique et synthétique, pour ces propriétés anti-tumorales, anti-malaria, antifongique, et comme analogues de la pénicilline.

Ainsi, l'oxaziridine a été largement utilisé en synthèse organique comme précurseur de la fonction oxaziridinium **2** qui possède des propriétés nettement différentes de celles des oxaziridines due à la charge positive portée par l'azote, c'est cette singularité qui distingue la fonction oxaziridinium **2** de la fonction oxaziridine **1**.

L'isomérisation des oxaziridines en milieu acide conduit aux nitrones avec de bons rendements. Grâce à leurs propriétés originales, les nitrones possèdent diverses activités biologiques parmi lesquelles de nombreuses maladies du vieillissement, y compris accident vasculaire cérébral, le développement de cancer, la maladie de Parkinson et la maladie d'Alzheimer sont connus pour avoir amélioré les niveaux de radicaux libres et le stress oxydatif.

Dans ce cadre, nous présentons la synthèse de nouvelles oxaziridines et de nitrones isoquinoléiques et nous évaluons leurs activités antifongiques et antimicrobiennes.

Les oxaziridines ont été évaluées pour leurs activités antifongiques contre *Verticillium dahliae* et *Fusarium solani* inoculée dans le PDA, en utilisant la méthode de diffusion. Les résultats de l'activité antifongique ont montré que ces produits possèdent une excellente activité.

Les nitrones ont été évaluées pour leurs activités antimicrobiennes contre divers micro-organismes représentant les bactéries Gram-positives (*Bacillus thuringiensis*) les bactéries Gram-négatives (*E. coli*), en utilisant la méthode de concentration inhibitrice minimale (CIM) par la technique de dilution en série.

Les résultats de cette activité ont montré que ces produits possèdent une excellente activité vis-à-vis des bactéries Gram (-) et des bactéries Gram (+).

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVELLES MOLECULES HYBRIDES A VISEE THERAPEUTIQUE DU TYPE BIS-HETEROCYCLES-QUINOLEINES

A. Kedjadja,¹ A. Zaboub,¹ E. Kolli,¹ R. Merdes¹ et A. Belfaitah²

¹Laboratoire de chimie Appliquée. Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière, Université 08 Mai 45. Guelma 24000. ALGERIE

²Laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique.

Faculté des Sciences Exactes, Campus de Chaabat Ersas,

Université Constantine1.Constantine 25000. ALGERIE

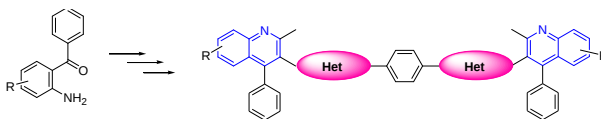
E-mail: kedjadjaalla@yahoo.fr

La chimie des hétérocycles est un domaine attractif, prometteur et en pleine évolution. Bon nombre de structures hétérocycliques sont présentes dans les produits naturels ou produites par voie de synthèse. [1] Ces structures sont parfois associées entre elles mais dans la plupart des cas, elles sont liées à des motifs structuraux très diversifiés. Parmi les entités hétérocycliques répertoriées, les dérivés de la quinoléine constituent une classe de composés d'importance médicinale et/ou thérapeutique avérée. [2]

Dans un travail précédant, nous avons procédé à la synthèse de dérivés de 3-acétylquinoléines originaux. [3] Certains composés possédant ce type de structures sont décrits comme bioactifs. [4]

Dans le cadre du présent travail, nous avons procédé à la préparation et à l'identification structurale de nouvelles gammes de composés bis-poly-hétérocycliques hybrides incorporant dans leur structure un motif quinoléinyle associé à des hétérocycles de structures diversifiées telles que des oxiranes, des 2-pyrazolines et autre pyrrolidines. Ces composés sont obtenus à l'aide de procédures simples et efficaces en trois étapes à partir de 2-aminobenzophénone.

Les dérivés de bis-2-pyrazoline, bis-époxyde et bis-pyrrolidine quinoléiques sont obtenus avec des rendements satisfaisants et les structures de tous les composés préparés ont été élucidées par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN ¹H et ¹³C), et autres analyse complémentaires tel que : GC-MS, analyse élémentaire et diffraction des Rayons X. L'ensemble des séquences réactionnelles sont réunies dans le schéma synthétique général ci-dessous.



Mots clés : hétérocycle, quinoléine, 2-pyrazoline, oxirane, pyrrolidine.

Références

- [1]. (a) Montalban, A. G. *Heterocycles in Natural Product Synthesis* Ed., Wiley-VCH: New York, **2011**, pp 299-339; (b) Eicher, T.; Hauptmann, S. in "The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis and Applications". 2nd ed., eds Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2003**.
- [2]. (a) Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **2007**, 24, 223; (b) Pocidalo, J. J. «Les nouvelles quinolones», Ed. Amette, Paris. **1985**. Zhao, Y. L.; Chen, Y. L.; Shuo, F.; Cheng, C.; Tzeng, C. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, 40, 792-797. Raoni S. B.; Gonçalves, M. C. S.; Lourenço, F.; Bezerra, A. F. M.; de Souza, M. V. N.; Wardel, J. L.; Wardell, M. S. V.; Maria das Graças, M. O. H.; Costa, T. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 243-248. Abonia, R.; Insuasty, D.; Castillo, J.; Insuasty, B.; Quiroga, J.; Nogueras, M.; Cobo, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 57, 29-40.
- [3]. Kedjadja, A.; Merdes, R.; Bouacida, S.; Roisnel, T.; Belfaitah, A. *Acta Cryst.*, **2013**, E69, o37-o38.
- [4]. (a) Alma, A.-M. Abdel-Aziz; Hussein, I. El-Subbagh; Takehisa, K. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13, 4929-4935. (b) H. Choi, H. Lee, Y. Kang, E. Kim, S. O. Kang, J. Ko, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8291-8297.

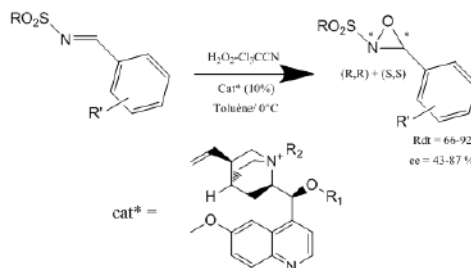
OXYDATION ENANTIOSELECTIVE DES *N*-SULFONYL IMINES CATALYSEE PAR DES DERIVES DE LA QUININE

Jamil KRAIEM^a et Sihem REBET^a

^{a)} Université de Monastir, Faculté de Pharmacie, Rue Avicenne, 5000, Monastir, Tunisie
jamilkraiem@gmail.com

La synthèse énantiosélective des *N*-sulfonyl oxaziridines a fait l'objet de plusieurs travaux [1-3] vu leur importance comme précurseurs des β -aminoalcools [4,5].

Dans ce travail, nous décrivons une synthèse énantiosélective des *N*-sulfonyloxaziridines par oxidation des imines correspondantes par l'intermédiaire du système peroxyde d'hydrogène-trichloroacétonitrile[6], catalysée par des dérivés de la quinine.



Les oxaziridines préparées sont obtenues avec de bons rendements chimiques et optiques.

Key words: Oxydation, énantiosélectivité, *N*-sulfonyloxaziridines, quinine, peroxyde d'hydrogène, trichloroacétonitrile.

Références

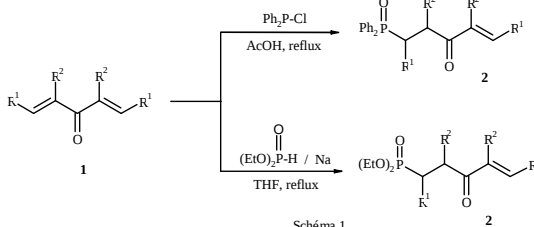
- [1] Lykke, L.; Rodríaguez-Eschrch, C.; Jørgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14932.
- [2] Olivares-Romero, J. L.; Li, Z.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5440.
- [3] Uraguchi, D.; Tsutsumi, R.; Ooi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8161.
- [4] Tamas Benkovics, Juana Du, Ilia A. Guzei, and Tehshik P. Yoon. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5545.
- [5] Kevin S. Williamson and Tehshik P. Yoon. *Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12370.
- [6] Kraiem, J.; Ben Othman, R.; Ben Hassine, B. *C. R. Chim.* **2004**, *7*, 1119.

SYNTHESE ET REACTIVITE DE γ -CETO- δ -ALCENYLPHOSPHONATES ET PHOSPHINOXYDES : VOIE D'ACCES A DES 3-PHOSPHONOETHYL-4,5- DIHYDROPYRAZOLES

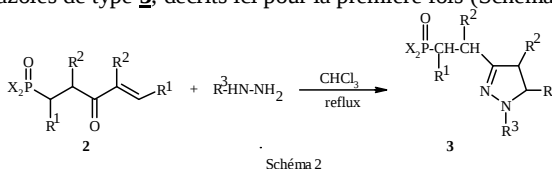
Imen LAMOUCI et Soufiane TOUIL

*Laboratoire de Chimie Organique des Hétéroéléments, Département de Chimie,
 Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna (Tunisie)
 imenlamouchii@gmail.com ; soufiane.touil@fsb.rnu.tn*

Dans le cadre de nos travaux de recherches sur la synthèse et la réactivité de γ -phosphonylcétone simple et fonctionnalisées^[1,2], nous décrivons ici deux voies d'accès simple et efficaces à des γ -cétod-alcénylphosphonates et phosphinoxydes, non décrits dans la littérature. La première méthode utilise la réaction des α,α' -diarylidénécétone **1** avec la *P*-chlorodiphénylphosphine, réalisée à reflux d'acide acétique. La deuxième méthode fait intervenir la réaction des mêmes substrats de base **1** avec un équivalent de diéthylphosphites, réalisée à reflux de THF, en présence d'une quantité catalytique de sodium (Schéma 1).



Les γ -cétod-alcénylphosphonates et phosphinoxydes synthétisés peuvent être précurseurs d'une large gamme de nouveaux composés hétérocycliques à cinq et à six chaînons, par réaction avec des réactifs binucléophiles-1,2 et 1,3. Nous avons jugé intéressant, dans ce travail, d'étudier leur réactivité vis-à-vis des dérivés de l'hydrazine en vue d'accéder à une nouvelle classe de phosphopyrazoles. Expérimentalement, la condensation molaire à molaire des γ -cétod-alcénylphosphonates et phosphinoxydes **2** avec les dérivés de l'hydrazine, réalisée au reflux du chloroforme, conduit à des 3-phosphonoéthyl-4,5-dihydropyrazoles de type **3**, décrits ici pour la première fois (Schéma 2).



Mots clés: γ -phosphonylcétone; phosphopyrazoles.

[1] Touil, S.; Kremp, E.; Baccar, B.; Zantour, H. *J. Soc. Chim. Tun.* **1997**, 4, 85.

[2] Wahbi, A.; Mhamdi, A.; Hassen, Z.; Touil, S. *Green Chem. Lett. Rev.* **2014**, 7, 73.

2D-QSAR STUDIES ON FLAVONOIDS AS α -GLUCOSIDASE INHIBITORS

Aïcha LAOUD¹; Khairreddine KRAIM^{1, 2}; Youcef SAIHI¹; Fouad FERKOUS¹

¹Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Université Badji Mokhtar,
Annaba. BP12 Annaba 23000 Algérie.

²Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique (ENSET)
Azzaba – Skikda Algérie.

aïcha.laoud@gmail.com ; kkhchem@gmail.com

Due to their huge use in traditional medicine, the flavonoids have been paying attention of researchers for several decades in order to improve their therapeutic effects. In addition to the proved biological activities such as antioxidant, antitumoral anticancer [1]. Recently, several researches have been focused on flavonoids and their use as antidiabetic drugs [2] and specifically as α -glucosidase inhibitors. In order to improve the inhibition of α -glucosidase by flavonoid derivatives, we have used QSAR as efficient approach to model the inhibition of α -glucosidase using a data set composed of 56 molecules, derived from flavonoid, divided into training and test sets. We have used genetic algorithms and multiple linear regressions as features election and training algorithms respectively. As results, the model presented good statistical parameters ($R^2=0.86$, $Q^2_{loo}=0.80$, $Q^2_{ext}=0.53$) and has more predictive power as requested from Tropsha [3].

Keywords: flavonoids derivatives, α -Glucosidase, Inhibitory activity, QSAR.

References:

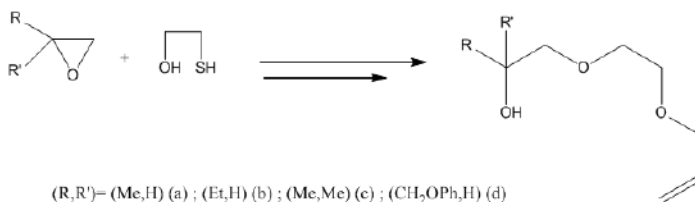
- [1] Havsteen B. *Pharmacol Ther.* **2002**; 96, 67–202.
- [2] Lafuente G. A., Guillaumon E, Villares A, et al., *Inflamm Res.*, **2009**, 58, 537-52.
- [3] Golbraikh A, Tropsha A., *Mol. Divers.*, **2002**, 5, 231–243.

Synthèse de dérivés d'allyloxy-éthylthioéthanol

Maazaoui Abir^a, Moufida Romdhani Younes^a, Mohamed Moncef Chaabouni^a

^(a) Université Tunis-El Manar, Laboratoire de Chimie Organique Structurale et Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Tunis, Département de chimie, Campus Universitaire, 2092 El Manar I

Les éthers allyliques sont des intermédiaires importants pour la synthèse organique¹. Ils sont fréquemment utilisés comme un groupe protecteur pour les amines et les alcools. Ils constituent des intermédiaires pour la synthèse des composés ayant des propriétés biologiques², anti tumorales et antivirales. Ils ont été synthétisés par condensation des thioétherdiols³ sur le chlorure d'allyle en milieu basique.



Key words: epoxyde, mercaptoethanol, allyl chloride.

Références :

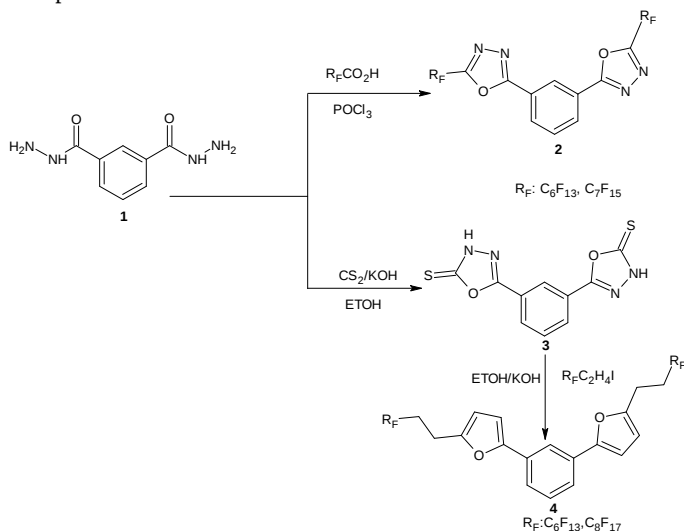
- [1] M. D. Mbaye, B. Demerseman, J. L. Renaud, L. Toupet, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 835.
- [2] K. S. Petersen, P. M. Dolan, T. W. Kensler, S. Peleg, G. H. Posner. *J. Med. Chem.* **2007**, 50, 5824.
- [3] M. Romdhani-Younes, M. M. Chaabouni. *J. Sulfur Chem.*, **2012**, 33, 223.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME FLUORINATED 1,3,4-OXADIAZOLES

Afef MABROUKI*, Ahmed HEDHLI*

**Laboratoire de Chimie Moléculaire Organique (UR13ES13),
Ecole Supérieure des Sciences et Techniques de Tunis,
5, avenue Taha Hussein 1089, Montfleury Tunis, Tunisie
mail : afef131@gmail.com*

In the present study, a series of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives **2** and **4** have been synthesized (Scheme 1). The new compounds were characterized by spectroscopic methods.



SYNTHESE ET PROPRIETES COMPLEXANTES DE DERIVES DU CALIX[4]ARENES AMIDE

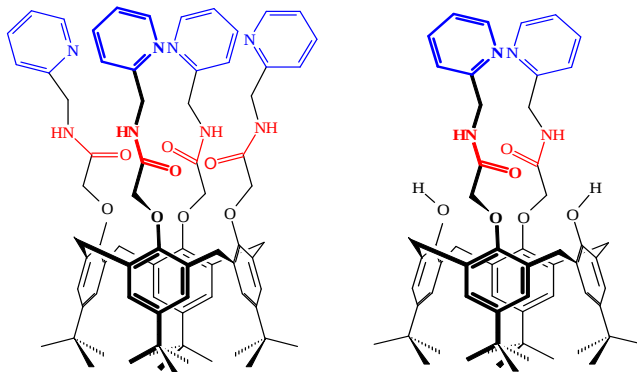
Slim MANAI, ^a Abdelwaheb HAMDI, ^a Rym ABIDI, ^a Jacques VICENS^b

^aLaboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles
et à l'Environnement (LACReSNE), Faculté des Sciences de Bizerte, Tunisie.

^bIPHC-ULP-ECPM-CNRS, 25 rue Becquerel, F-67087, Strasbourg, France.
manai.slim@yahoo.fr

La reconnaissance et la détection sélective d'un cation par des récepteurs moléculaires macrocycliques peuvent trouver des applications dans différents domaines: environnement, médecine, systèmes biologiques ainsi des systèmes auto-assemblés peuvent être obtenus avec de telles associations.

C'est dans ce contexte que nous avons synthétisé et étudié les propriétés complexantes de deux dérivés: tétra(2-pyridylméthyl) amide calix[4]arène **L1** et Di(2-pyridylméthyl) amide calix[4]arène **L2**, vis-à-vis de cations lanthanides (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} et Yb^{3+}).



L'étude de la complexation des espèces **L1** et **L2** a été conduite essentiellement dans l'acétonitrile. Afin de déterminer les stœchiométries des complexes formés et la localisation du ou des sites de coordination, ainsi que l'évaluation de sélectivités, nous avons eu recours à la spectrophotométrie UV-visible et la RMN du proton.

Mots clés : Calix[4]arene, Complexation, Lanthanides

Synthesis of fluorinated liquid crystals derived from biphenyl

Marzouk Samir^{ab}, Kriaa Abdelkader^a, Hedhli Ahmed^a, Mery Stéphane^b

^aLaboratory of Molecular Organic Chemistry, 5 Avenue Taha Hussein, Montfleury., ENSIT, University of Tunis, Tunisia.

^bIPCMS, DMO, 23 RUE du LOESS, BP43, 67034 Strasbourg cedex
Email: Marsamir8724@gmail.com

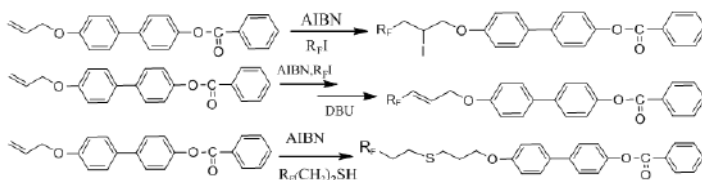
Fluorinated liquid crystals are a family of particular materials exhibiting specific properties usable for different applications. In general, the substitution of hydrogen atoms by fluorine ones improves the heat and chemical resistance and enhances the dielectric characteristics.

The reaction of allyl bromide with 4, 4'-biphenol in presence of KOH at 65°C gives the 4'-(allyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-ol. The latter is reacted with benzoyl chloride in the presence of triethylamine N(Et)₃, affording 4'-(allyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl benzoate according to the following experimental protocol (Scheme 1).



Scheme 1: Synthesis of 4'-(allyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl benzoate. Reagents and conditions: (i) KOH, Br-CH₂-CH=CH₂, 65°C; (ii) N(Et)₃, C₇H₅OCl, 35°C

Addition of the fluorinated chain R_FI and R_F(CH₂)₂SH to 4-(allyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl benzoate in the presence of AIBN at 75 °C leads to the perfluorinated compounds, showing liquid crystalline properties (Scheme 2).



With: R_F = C₆F₁₃ and C₈F₁₇

Scheme 2: Synthesis of the fluorinated liquid crystals

The liquid crystalline properties of the molecules were characterized by Polarized Light Optical Microscopy, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-ray diffraction. All molecules show a sequence of smectic phases on a broad temperature range. The nature and the stability of the mesophases are found to depend on the molecular structure.

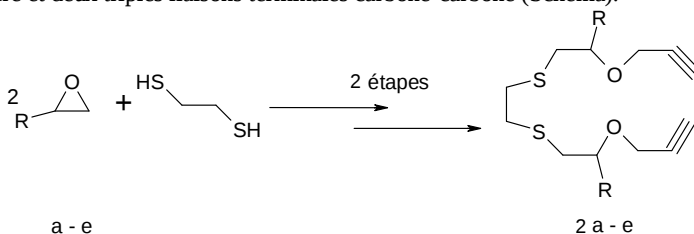
Synthèse de bis(propargyl) éthers de dithiatriéthylène disubstitués

Atef Mayoufi^a, Moufida Romdhani Younes^b, Mohamed Moncef Chaabouni

Université Tunis-El Manar, Laboratoire de Chimie Organique Structurale et
Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Tunis, Département de chimie,
Campus Universitaire, 2092 El Manar I

mayoufiatef@yahoo.com; moufida.romdhani@gmail.com; medmoncef50@gmail.com

La triple liaison carbone-carbone est un groupe fonctionnel très important en chimie organique. Plusieurs réactions connues, dans lesquelles de nouveaux composés sont formés par l'intermédiaire de ce groupe acétylénique [1], sont citées dans la littérature. Motivés par l'intérêt toujours croissant envers les substances soufrées, contenant une triple liaison carbone-carbone, nous présentons dans ce travail l'étude de la réactivité des dithioétherdiols; produits obtenus par action de l'éthanedithiol sur les époxydes [2]. Cette étude nous a permis d'accéder à de nouveaux composés contenant à la fois des atomes de soufre et deux triples liaisons terminales carbone-carbone (Schéma).



R = CH₃(a) , CH₃CH₂(b) , C₆H₅(c) , C₆H₁₀(d) , (CH₃)₂(e)

Schéma

Mots clés : dithioétherdiol, éthanedithiol, bis (propargyl) éther,

Références :

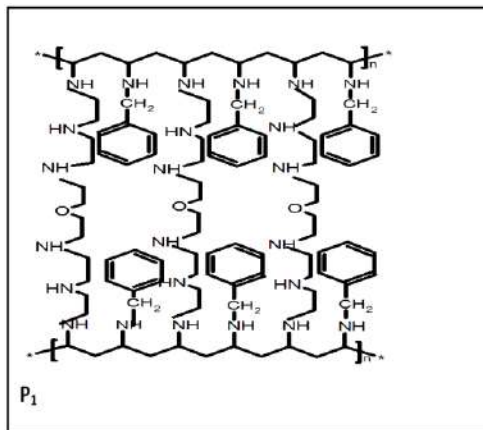
- [1] F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski, *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science*, Eds, Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.
- [2] M. R. Younes, M. M. Chaabouni, A. Baklouti, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3167.

ADSORPTION OF METALS CATIONS BY MODIFIED PVC THROUGH AQUEOUS SOLUTIONS

F. MBARKI * and F. MEGANEM*

**Laboratory of Organic Synthesis. Carthage University.
Faculty of Science of Bizerte, 7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie.*

The polyvinyl chloride is the most used plastics in the world thanks to their thermal and physical properties [1-2]. The polymer has been subjected to many changes, mainly chemical modification [3]. In this work we substituted PVC with amino groups (aromatic and aliphatic) then we finished by reticulation of dichlorodiethyl ether. The obtained structure of P₁ was proved by the different techniques of physicochemical analysis: IR spectroscopy, DSC and elemental analysis. The modified polymer by different groups was tested for his extracting properties of some metals (Cu, Zn, Cd, Pb). The study of this extraction with modified PVC was followed by measuring electrical conductivity and atomic absorption.



Key words: PVC, chemical modification, extraction.

1. K. Endo, *Prog. Polym. Sci.*, 27, (2002), 2021
2. W.L. Semon, G.A. Stahl, *History of polymer science and technology*, New York: Marcel Dekker, (1985).
3. E. Maréchal, in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 67, (1989), G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, (Eds.), Pergamon, Oxford, Chapter 1, pp. 1Y47.

Synthesis of metal-free and metallophthalocyanines derivatives appending with four peripheral benzylamine derivatives: A novel class of potential antimicrobial agents

R. Medyouni^a, N. Hamdi^{(a)(b)}, F. Zagrouba^a and C. Bruneau^c

^{a)} Borj Cedria Higher Institute of Sciences and Technology of Environment
Touristic road of Soliman B.P. 95. 2050 Hammam- Lif, Tunisia

^{b)} Chemistry Department, College of Science and Arts at Ar-Rass,
Qassim Universit, P.O. Box 53, Saudi Arabia

^{c)} Institut des Sciences Chimiques, Campus de Beaulieu, UMR6226:
CNRS-Université de Rennes1, 35042 Rennes Cedex, France
Corresponding author's email : naceur.hamdi@isste.rnu.tn

A series of different metal-free and metallophthalocyanines were synthesized by cyclotetramerization reaction with the corresponding metal salts {Mg(CH₃COO)₂·4H₂O, Zn(ClO₄)₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O and CuCl₂·2H₂O}, using different benzylamine derivatives as starting material. The newly prepared compounds were synthesized by the reaction of 4-nitrophthalonitrile and different benzylamine derivatives in dry 2-*N,N*-dimethylaminoethanol. All the newly prepared compounds have been characterized by FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopies. These compounds were screened for their antibacterial activities.

Key words: Benzylamine, Phthalocyanine, Metallophthalocyanine

References

- [1] R. Medyouni, N. Hamdi and F. Zagrouba, "Synthesis of a novel antibacterial metal-free and metallophthalocyanines appending with four peripheral coumarin derivatives and their separation of structural isomers", *Heterocycles*, **2013**, 87, 2283 – 2297.
- [2] A. Erdogmus, T. Nyokong, *Dyes and Pigments*, **2010**, 86, 174-181.

**ANALYSES DES RESIDUS DES BIPHENYLES POLYCHLORES
(PCB) DANS UN ORGANISME MARIN CLOVISSES
(*Ruditapes decussatus*) PAR CHROMATOGRAPHIE
EN PHASE GAZEUSE (CPG-ECD)**

Mekni Sabrina^a, El magdich Yassine^b, Bouabdallah Sondes^c, M.R. Driss^d

^{a)} *Laboratoire de chimie analytique et environnement, Faculté des sciences de Bizerte*
Sabrine_mekni@hotmail.fr

We wish to develop a protocol interested in the analysis of the residue of 12 congeners of polychlorinated biphenyls in marine organisms by gas chromatography. The specie studied is the clams ‘‘*Ruditapes decussatus*’’ collected from the Bizerte lagoon. We compared two treatment protocols lipid extracts, the first one is based on the saponification and the second one on the attack acid on the former, followed by purification by adsorption chromatography on a column of florisil. Finally, the gas phase chromatographic analyzes were performed on a capillary column with an electron capture detector [1]. The total PCB contents recorded by the hydrolysis of the fat allow better recovery than the acid attack. Levels of PCBs measured in samples Clams from two sampling sites showed a general contamination with variable levels. The highest concentrations for important chlorinated congeners is in relation with their elevate bioaccumulation and the non-metabolism of these compounds [2].

Keywords: PCB, Clams, GC-ECD, saponification, attack acid.

References

- [1] Giuliana, B., Giuseppe, N., Dominga, B., Giuseppe, A., Achille, P., Tommaso, R., *Chemosphere*, **2008**, 73, 104–112.
- [2] Wan, Y., Liu, F., Wiseman, S., Zhang, X., Chang, H., Hecker, M., Jones, P. D., Lam, M. H. W., Giesy, J. P. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44, 8729-8735.

ECO-COMPATIBLE PATHWAYS TO ENANTIOENRICHED FORM OF 1,2-DISUBSTITUTED FERROCENE VIA ENZYMATIC KINETIC RESOLUTION

Mounia Merabet^a, Zahia Houiene^a, Louisa Aribi-Zouiouche^a, Olivier Riant^b.

^{a)} Eco-compatible Asymmetric Catalysis Laboratory, LCAE, UBMA, Algeria.

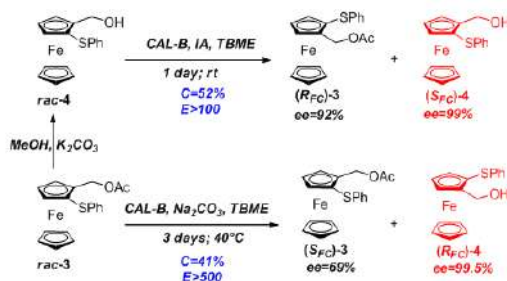
^{b)} CHOM. UCL, Belgium.

*e-mail : mounia.merabet@univ-annaba.dz

The optically active 1,2-disubstituted ferrocene derivatives are broadly employed as chiral ligands in a wide range of asymmetric synthetic processes. The enzymatic kinetic resolution appears as the ideal way to obtain them.

Lipases are highly active and stable both in aqueous and non-aqueous media. Although, they are powerful tools for biotransformation involving either esterification of carboxylic acids and alcohols in organic media, or hydrolysis in the aqueous one. Both enzymatic acetylation and hydrolysis are considered as the most successful chemo-enzymatic processes to achieve enantioenriched alcohols under greener criteria.

In this communication, we describe an eco-compatible and enantioselective pathway to both enantiomers of 2-hydroxymethyl-1-phenylthioferrocene and 2-acetoxymethyl-1-phenylthioferrocene *via* enzymatic acetylation with isopropenyl acetate and enzymatic hydrolysis in non-aqueous media, *co*-catalyzed by carbonate salts. Both enzymatic reactions catalyzed by the immobilized *Candida Antarctica Lipase* (CAL-B) have shown perfect enantio-complementarity.



On the same line, we detail our attempt to resolve both enantiomers of 2-hydroxymethyl-1-arylferrocene catalyzed by means of lipases. The obtained results have shown a big stability of the structure of 2-hydroxymethyl-1-phenylthioferrocene compared to the last one. This stability was attributed probably to the presence of the sulphur atom attached directly to the cyclopentadienyl ring.

Key words: Enzymatic kinetic resolution, Lipases, 1,2-disubstituted ferrocenes.

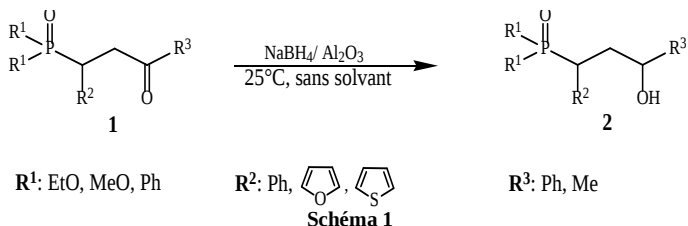
SYNTHESE ET REACTIVITE DE γ -HYDROXYPHOSPHONATES: VOIE D'ACCES A DES 2-ETHOXY-2OXO-1,2-OXAPHOSPHOLANES

Aïcha MHAMDI, et Soufiane TOUIL

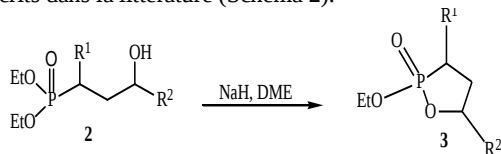
*Laboratoire de Chimie Organique des Hétéroéléments, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Bizerte, Université de Carthage 7021 Jarzouna (Tunisie).
am_acha41@hotmail.fr ; soufiane.touil@fsb.rnu.tn*

De nombreux travaux réalisés ont montré que les γ -hydroxyphosphonates constituent une classe importante de composés en chimie médicinale. Plusieurs composés ont été utilisés dans les processus biologiques en tant qu'inhibiteurs de la rénine ^[1] et de la protéase du VIH ^[2].

Dans ce contexte, nous avons développé une nouvelle voie d'accès simple, efficace et verte aux γ -hydroxyphosphonates **2** qui fait intervenir l'action du borohydrure de sodium sur les γ -cétophosphonates **1**, réalisée en l'absence de solvant, à température ambiante, sur un support solide tel que l'alumine (Schéma 1).



Dans le but d'explorer l'utilité synthétique des γ -hydroxyphosphonates **2**, en particulier pour l'accès à de nouveaux systèmes hétérocycliques phosphorés, nous montrons ici que sous l'action de l'hydruure de sodium, dans le diméthoxyéthane comme solvant, les composés **2** subissent une cyclisation intramoléculaire, conduisant ainsi à des 2-éthoxy-2-oxo-1,2-oxaphospholanes de type **3**, non décrits dans la littérature (Schéma 2).



Mots clés : γ -Hydroxyphosphonates, 1,2-oxaphospholanes, chimie verte.

Références

- [1] Patel, D. V.; Rielly-Gauvin, K.; Ryono, D. E.; *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5587-5590.
[2] Stowasse, B.; Budt, K.; Jian-Qi, L.; Ruppert, D.; *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6625-6628.

Halogénéation sélective d'énones cycliques δ,δ -dicarboxylées

O. Mhasni^{a,b}, F. Rezgui^a

^{a)} University of Tunis El Manar, Faculty of Science, Campus, 2092 Tunis, Tunisia

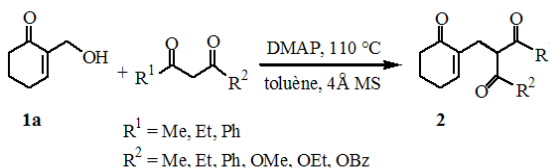
E-mail : rez_far@yahoo.fr (a)

^{b)} Institute for Research and Physico-Chemical Analysis (INRAP),

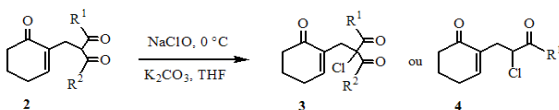
Pôle Technologique Sidi Thabet 2020, Tunis

E-mail : olfa.mha@gmail.com (b)

Dans des travaux antérieurs¹, nous avons décrit une nouvelle méthode de type Tsuji-Trost permettant la C-allylation directe des composés 1,3-dicarboxylés par l'alcool allylique **1a**.



Dans le cadre de l'étude de la réactivité des énonés **2**, de nombreux travaux ont été décrits dans notre Laboratoire.^{2,3} En vue de poursuivre cette étude, nous rapportons une méthode peu coûteuse et hautement régiosélective permettant l' α -chloration des énonés **2**, utilisant une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium. La réaction conduit, selon les conditions opératoires adoptées, aux dérivés monochlorés **3** ou **4**.⁴



Keywords: Chloration, hypochlorite de sodium, composés β -dicarboxylés

Références

- [1] Mhasni, O., Rezgui, F., *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 586.
- [2] Rezgui, F., El Gaïed, M. M. *J. Chem. Res., (S)*, **1999**, 510.
- [3] Jmour, A., Rezgui, F. *J. Chem. Res.*, **2009**, 642.
- [4] Mhasni, O., Rezgui, F. *J. Chem. Res.*, **2013**, 122.

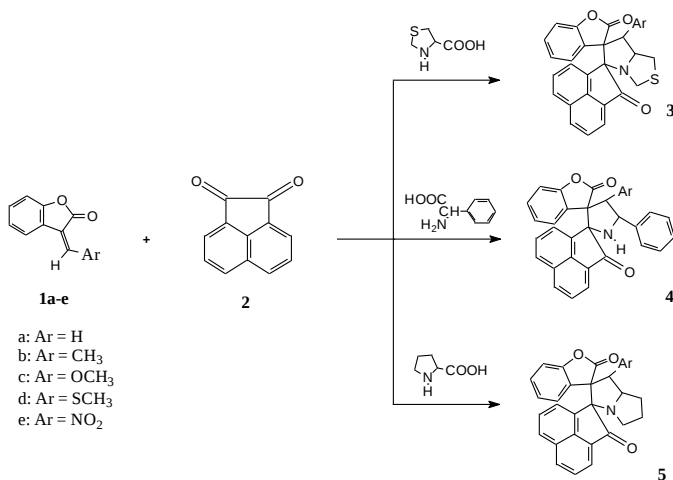
SYNTHESE DE SPIROPYRROLIDINES ET DE SPIROTHIAPYRROLIZIDINES VIA LA REACTION DE CYCLOADDITION DIPOLAIRE-1,3

Chourouk Mhiri, Sarra Boudriga, Moheddine Askri

*Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité/LCHPNR,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisie.
E-mail: mhiri.chououk@yahoo.com*

La réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 des ylures d'azométhines sur les alcènes présentant une double liaison exocyclique est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour la synthèse des spiropyrrolidines et spiropyrrolizidines [1].

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 des (Z)-3-arylidènebenzofuran-2-ones **1** avec divers ylures d'azométhines non stabilisés dérivés de l'acénaphthènequinone et d' α -amino acides tels que la proline, la thioproline et la phénylglycine (Schéma 1).



Mots clés : cycloaddition dipolaire-1,3, acénaphthènequinone, α -amino acide, (Z)-3-arylidènebenzofuran-2-ones

Référence :

[1] R. R. Kumar, S. Perumal, S. C. Manju, P. Bhatt, P. Yogeeswari, D. Sriram. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 3461–3465.

ETUDE DE L'INTERACTION CHITOSANE-CHARBON ACTIF EN VUE DE L'ELABORATION DE GELS COMPOSITES A VISEE CICATRISANTE

Najib Mnasri^{a,b}, Elimame Elaloui^{a,c}, Younes Moussaoui^{c,d}, Ridha ben Salem^d.

^{a)} Laboratoire de Matériaux, Energie et Environnement (06/UR/12-01),
Faculté des Sciences de Gafsa, Université de Gafsa, Tunisie.

^{b)} Laboratoire de Agrégats, Interface et Matériaux pour l'Energie,
Institut Charles Gerhardt, Université Montpellier 2, France

^{c)} Département de Chimie, Faculté des Sciences de Gafsa, Université de Gafsa, Tunisie.

^{d)} Laboratoire de Chimie Organique Physique (UR11-ES74), Faculté des Sciences de Sfax,
Université de Sfax, Tunisie.

E-mail: y.moussaoui2@gmx.fr; y.moussaoui2@gmail.com.

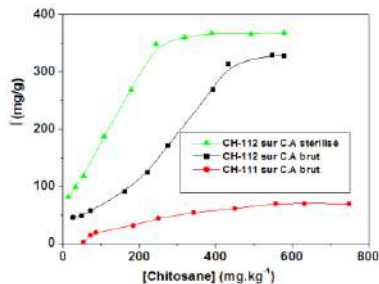
Les déchets de la production commerciale piscicole et coquillière et de la transformation des produits de la mer sont synonymes de problèmes environnementaux mais ils offrent également d'excellentes possibilités d'exploitation. L'élimination de ces déchets a toujours été dispendieuse et a souvent eu un impact nuisible sur l'environnement. A cet égard,, il est maintenant possible, de transformer ce flux de déchets en produits utiles et commercialisables. Dans ce contexte, on peut citer la chitine et son dérivé principal le chitosane.

Nous présentons dans ce travail, l'interaction de deux lots de chitosane (CH-112, DA = 2.9% et CH-111, DA =13%) sur charbon actif en vue de l'élaboration de gels composites à visée cicatrisante. Le chitosane est utilisé pour ces propriétés cicatrisantes tandis que le charbon actif a pour rôle l'adsorption des émanations qui se dégagent de plaies malodorantes provenant des exsudats et de l'humidité des plaies. L'analyse des isothermes d'adsorption du chitosane sur charbon actif visualise que :

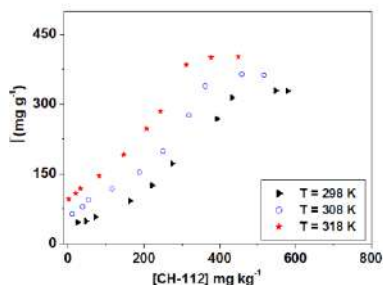
-L'affinité du chitosane par rapport au charbon actif semble être liée au degré d'Acétylation du chitosane. Elle diminue lorsque le degré d'acétylation augmente et vice-versa.

-La stérilisation du charbon actif par les rayons gamma ne semble pas avoir d'effet sur la capacité maximale d'adsorption du chitosane sur charbon actif.

-La capacité d'adsorption du chitosane sur charbon actif augmente avec l'augmentation de la température.



Isothermes d'adsorption des deux lots de chitosane (lot 112 et lot 111) sur CA Norit supra A (brut et stérilisé) en solution aqueuse à pH = 4 à T = 298°K



Isothermes d'adsorption de chitosane (lot 112) sur le CA Norit supra A à différentes températures.

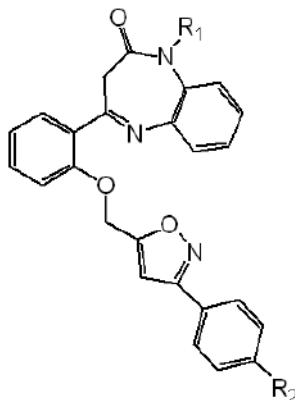
A regioselective 1, 3-dipolar cycloaddition for the Synthesis of novel -1,2,3-triazoles derived from 1, 5-benzodiazepin-2-one

Mtiraoui Hassan, Moncef Msaddek

Laboratory of Heterocyclic Chemistry, Natural Products and Reactivity, Team: Medicinal Chemistry and Natural Products, Faculty of Science of Monastir, University of Monastir, 5000 Monastir, Tunisia

E-Mail: mtiraoui1hasan@gmail.com

Triazoles have occupied an important role not only in organic chemistry but also in medicinal chemistry and are one of the key structural units found in a large variety of bioactive molecules¹ as anti-fungal, anti-allergic, anti-tubercular and anti-inflammatory agents. In addition, benzodiazepines are a class of psychoactive drugs whose core chemical structure is the fusion of a benzene ring and a diazepine one. Therapeutic use of benzodiazepines such as triazolam and alprazolam encouraged research groups to the development of new alternative synthetic methods to a variety of 1,5-benzodiazepines.



¹ Y. C. Duan, Y. C. Ma, E. Zhang, X. J. Shi, M. M. Wang, X. W. Ye, H. M. Liu, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 62, 11.

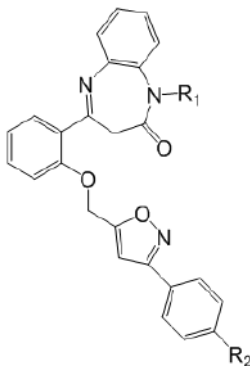
Synthesis of novel isoxazole derived from 1, 5-benzodiazepin-2-one by click chemistry

Mtiraoui Hassan,^a Rafik Gharbi,^a Moncef Msaddek^a

^{a)} Laboratory of Heterocyclic Chemistry, Natural Products and Reactivity.
Faculty of Science of Monastir, University of Monastir, 5000 Monastir, Tunisia
E-Mail: moncef.msaddek@fsm.rnu.tn

Heterocyclic compounds occur widely in nature and quite a few of these are essential to life processes. The literature on heterocyclic compounds is replete with examples of a large number of synthetic methods of naturally occurring systems which are pharmacologically active. Virtually a limitless series of structurally novel compounds with a broad spectrum of reactivity and stability has been developed.

We describe herein a *one-pot* synthesis of novel heterocyclic scaffolds that incorporate a fusion of aryl nitrile oxides with alkynes related to [1,5]-benzodiazepin-2-one ring systems following click chemistry.¹ These compounds show potent anticancer activity.²



Key words: [1, 5] benzodiazepines, click chemistry.

¹ T. V. Hansen.; P. Wu, V.V. Fokin. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 7761.

² A. kamal et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 3924.

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE FROM DEGLET NOUR SEEDS (*Phoenix dactylifera*)

Abdelkader Nabili^a, Arbi Fattoum^a,
Mohamed Naceur Belgacem^b and Elimame Elaloui^a

^{b)} *Unit of Research Materials Environment and Energy, Science Faculty of Gafsa, 2112
University of Gafsa, Tunisia*

^{b)} *Laboratory of Pulp, Paper and Graphic arts sciences, UMR CNRS 5518,
Grenoble INP-Pagora-461, rue de la papeterie, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France
Corresponding author email: abdelkader.nabili@gmail.com*

Deglet Nour seeds were subjected to sodium hydroxide delignification and sodium chlorite single step bleaching. The obtained holocellulose was treated with potassium hydroxide to extract cellulose. The structural features of the isolated cellulosic sample were examined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The morphological characteristics of the cellulosic preparation were investigated with morphology fibre (MorFi). The degree of polymerization was investigated by standard test method for intrinsic viscosity. It was found that cellulosic preparation was composed of fines (elements with the length under 100 µm and width under 5 µm) and has a monoclinic crystal structure Iβ. The international standard (ISO 5351, 2009) allowed estimating a degree of polymerization of 943. FTIR spectra show that extracted cellulose was free of lignin and hemicellulose. The crystallinity index (CI) calculated according to the Segal method was 10%.

Key words: Date seeds, delignification, bleaching, cellulose Iβ, crystallinity index, degree of polymerization

EXTRACTION OF HOLOCELLULOSE AND CELLULOSE FROM DATE PALM KERNL (*Phoenix dactylifera* L.) WITH SEQUENTIAL MECHANICAL GRINDING

Abdelkader Nabili^a, Arbi Fattoum^a,
Mohamed Naceur Belgacem^b and Elimame Elaloui^a

^{a)} *Unit of Research Materials Environment and Energy, Science Faculty of Gafsa,
2112 University of Gafsa, Tunisia*

^{b)} *Laboratory of Pulp, Paper and Graphic arts sciences, UMR CNRS 5518,
Grenoble INP-Pagora-461, rue de la papeterie, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France
email: abdelkader.nabili@gmail.com*

In this work, a study on the feasibility of extracting holocellulose from date palm seeds, with sequential mechanical grinding was carried out. This process was optimized using Response Surface Methods for Design of Experiments. The differential alkali-extraction of cellulose in 10 % KOH was the only chemical procedure included. The final products were characterized by means of Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TGA) and Laser-diffraction Particle-size Analysis (LDA). The extraction procedure that was used led to purified cellulose microfibrils with 900 as degree of polymerization.

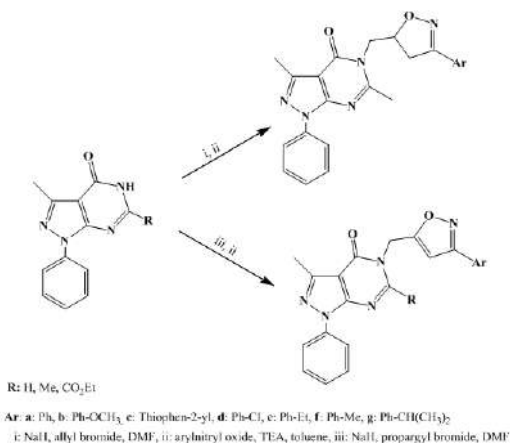
Key words: Date palm seeds, mechanical grinding, cellulose, degree of polymerization.

Access to new isoxazoles and isoxazolines of pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-4(5H)-ones via 1,3-dipolar cycloaddition

Ameur Rahmouni, Anis Romdhane,
Abderrahim Ben said and Hichem Ben Jannet

Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité (CHPNR), Equipe Chimie Bio-organique et Produits Naturels, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, Université de Monastir, Avenue de l'Environnement, 5019 Monastir Tunisie
E-mail: ameur_rahmouni@hotmail.com

Isoxazoles and isoxazolines are an important class of five membered ring heterocycles, displaying a wide variety of biological properties¹ including antiviral, antidepressant as well as anti-inflammatory activity. A plethora of methodologies exist toward the synthesis of isoxazoles and isoxazolines and most of them endeavor nitrile oxide cycloaddition (NOC) as a key step. On the other hand, the intermolecular [3+2] cycloaddition reaction of aryl nitrile oxides with various alkenes and alkynes represent an efficient and convergent method for the construction of isoxazoline and isoxazole rings². As part of our continued interest in the development of efficient methods for the synthesis of heterocyclic compounds of biological importance, we report herein a facile and efficient synthesis of novel isoxazolines and isoxazoles of *N*-allyl or propargylpyrazolo [3,4-*d*] pyrimidin-4(5H)-ones in good yields by 1,3-dipolar cycloaddition.



References:

- Sureshbabu, D., Adel, N., *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2096-2099.
- Guilherme, D.V., Rafaela, R. da R., Paulo, H. S., Ivan, H. B., Juliana, E., Aloir, A M., *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6569-6572.

BEHAVIOR OF POLYELECTROLYTE / SURFACTANT COMPLEXES

Wifek RAISSI^a, Wafa ESSAFT^a, François BOUE^b

^{a)} *Laboratoire des Substances Naturelles, INRAP, Pôle technologique de Sidi Thabet, 2020 Sidi Thabet, TUNISIE. (a)*

^{b)} *Laboratoire Léon Brillouin, UMR 12 CNRS - IRAMIS CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France. (b)*
wifekraissi@hotmail.com

A polyelectrolyte is a polymer which, in aqueous solution, carries electrostatic charges. The solubility of polyelectrolytes in water opens up many applications such as in medicine, biology, food industry, oil, cosmetics... Any application of these systems needs an understanding of their thermodynamic and structural properties. That's why they have been the subject of many active academic and industrial studies. [1,2]. In our case, we are interested in studying the behavior of both hydrophobic and hydrophilic polyelectrolytes in aqueous solution, associated to entities of opposite charge. For that purpose, we have synthesized a series of hydrophobic polyelectrolyte: the poly (styrene sulfonate-co- styrenesulfonate) sodium, called PSSNa and hydrophilic polyelectrolytes: the poly (acrylamide-co-acrylamido-methylpropanesulfonate), called AMAMPS. We performed a chemical characterization of these polyelectrolytes and we studied their properties in aqueous solution.

The viscosimetric study of hydrophobic polyelectrolytes in water showed that the reduced viscosity, and therefore the intrinsic viscosity increase with the size of the chain length and the chemical charge, due to the increase of dissociation of the charged groups along the chain. On mixed systems, viscosimetric measurements showed that intrinsic viscosity decreases with the addition of cationic surfactant. This behavior is explained by the gradual neutralization of electrostatic charges of the polyelectrolyte and the appearance of attractive hydrophobic interactions. On the other hand, for the same chemical charge, the intrinsic viscosity of hydrophobic polyelectrolyte PSSNa decreases faster than that of the hydrophilic polyelectrolyte, AMAMPS.

Key words: polyelectrolyte, hydrophobia, aqueous solution, viscosity

References

- [1] P. Pfeuty ; Conformation des polyélectrolytes ; *Journal de physique* ; Colloque C2, supplément au n° 6, Tome 39 (Juin 1978), 2-149.
- [2] Andrey V. Dobrynin, M.Rubinstein; Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces; *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 1.

SYNTHESE DES NOUVELLES DERIVES SPIRO-OINDOLE PYRRAZOLIDINE ET SPIRO-OXINDOLE PYRROLIDINE

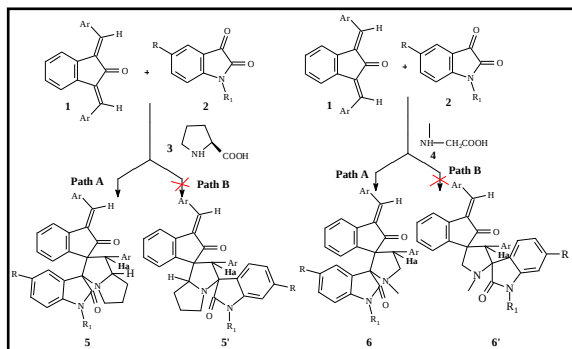
Fadwa ROUATBI^a, Moheddine ASKRI^{a*}, Gilbert Kirsch^b

^a) Laboratoire de Chimie Hétérocyclique Produits Naturels et Réactivité,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisie

^b) Université de Lorraine, Laboratoire d'ingénierie moléculaire et biochimie pharmacologique,
SRSMC-UMR 7565, 1 Boulevard Arago, 57050 Metz Technopole, France

*Moheddine.Askri@fsm.rnu.tn

Dans le but de synthétiser des nouvelles spiro-oxindol pyrrolidines, spiro-oxindol pyrrazolidines, nous avons pensé à étudier la réaction de cycloaddition dipolaire 1,3^{1,2} des ylures d'azométhines non-stabilisées générées *in situ* de 1,2-diones telles que les dérivés d'isatin et les acides aminés secondaires (L-proline, Sarcosine..), avec (E, E) -1,3-bis (arylidène) indan-2-one comme dipolarophile. Cette réaction est diastéroselective dans tous les cas.



Mots clés : (E,E)-1,3-bis(arylidène) indan-2-one, ylure d'azométhines non stabilisés, cycloaddition dipolaire-1,3, acides aminés secondaires.

Références

[¹] P. Saravanan et coll, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 3449–3452.

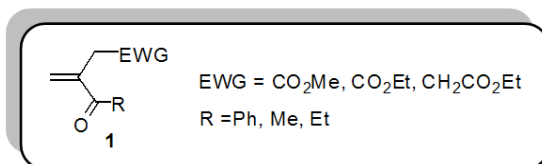
[²] Tatyana L. Pavlovskaya, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, 10, 117–126.

A direct use of α -functionalized vinyl ketones in the synthesis of β -acylated pyrrolidin-2-ones

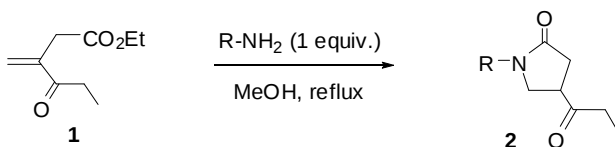
Fatma Saâdi, Aïcha Arfaoui and Hassen Amri*

**Laboratory of Selective Organic Synthesis & Biological Activity,
Department of Chemistry, Faculty of Sciences of Tunis,
El Manar University, 2092 - Tunisia.
E-mail: saadifatma276@gmail.com*

α -Functionalized ketones **1** are sought in organic chemistry because of their simple structures and also for their good electrophilicity in conjugate addition reactions. Taking into account of their polarity, they are considered as powerful Michael acceptors which react with various nucleophiles and they have become a very wide field of applications. In this context, our research group has initiated a wide range of work for their preparation and the study of their reactivity [1] to develop some interesting plurifunctional structures which can serve to the synthesis of biologically active compounds.



In order to expand the synthetic utility of these electrophilic synthons, we focused on a new alternative [2] for the synthesis of β -acyl- γ -butyrolactams **2**, obtained by addition reaction of primary amines on the enone **1** in methanol as solvent. The results of this synthesis and the biological tests are also announced and discussed in this communication.



References

- [1] Lahmar, N.; Ben Ayed, T.; Bellassoued, M.; Amri, H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2005**, *1*, 11.
- [2] Saâdi, F.; Jebali, K.; Arfaoui, A.; Amri, H. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 42.

SYNTHESE DE 1,4-BENZOXAZEPINES

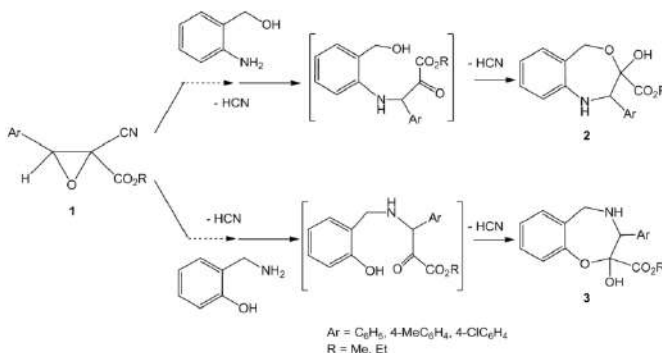
H. Serrar, M. Saadouni, S. Boukhris, A. Hassikou et A. Souizi

*Laboratoire de Synthèse Organique, Organométallique et Théorique, Université Ibn Tofaïl
Faculté des Sciences B.P 133, Kénitra, Maroc*

L'étude des systèmes hétérocycliques à sept chaînons a connu un développement considérable grâce à leurs activités biologiques.

Les 1,4-benzoxazépines présentent des propriétés biologiques et pharmacologiques très intéressantes, à savoir leur action antimicrobienne, antivirale, antifongique, anticancéreuse, hypnotique, anti-inflammatoire, analgésique, tranquillisante, anthelminthique, antihistaminique et antiallergique.¹⁻⁴

Compte tenu des activités thérapeutiques importantes que présentent ces hétérocycles, et dans le but de contribuer au développement de la chimie des hétérocycles à sept chaînons, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques polyfonctionnels tels les 3-hydroxy 1,4-benzoxazépines **2** et les 2-hydroxy-1,4-benzoxazépines **3**.



Les structures des produits synthétisés ont été identifiées par spectroscopie IR, RMN (¹H et ¹³C) et par spectrométrie de masse.

Références

1. R. C. Effland, G. C. Helsley, J. J. Tegeler, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1998**, 537.
2. F. Okada, Y. Torii, H. Saito, N. Matsuki, *Jpn. J. Pharmacol.*, **1994**, 2, 109.
3. R. A. Mueller, *Ger. Offen.*, **2007**, 2, 700, 091 (Cl. C07D413/12).
4. S. A. Bright, L. M. Greene, T. F. Greene, G. Campiani, S. Butini, M. Brindisi, D. C. Williams, D. M. Zisterer, *Biochem. Pharmacol.*, **2009**, 310.

LES LICHENS DE TUNISIE: CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE ET CHROMATOGRAPHIQUE ; EFFETS ANTIBIOTIQUES DE L'ACIDE USNIQUE

TABBABI Karima, KARMOUS Tijani

*Unité de recherche 1201 de Chimie Industrielle, Faculté des Sciences de Bizerte,
7021, Zarzouna, Bizerte*

tabbabikarima@yahoo.fr ; karmoustijani@yahoo.fr

Vu l'intérêt considérable que suscite le domaine des extraits végétaux et devant une demande accrue en ces produits, une meilleure connaissance de leurs compositions et leurs propriétés thérapeutiques s'est imposée. Notre choix s'est porté sur les lichens dont les substances trouvent actuellement un grand champ d'applications en cosmétologie, en parfumerie et en alimentaire.

L'objectif de cette étude est l'isolement de substances thérapeutiquement actives se trouvant dans certaines espèces de lichens de Tunisie et l'appréciation de leur activité antibactérienne.

Tout d'abord, les analyses morphologiques utilisant des instruments habituels d'optique⁽¹⁾ et des réactifs de coloration spécifique⁽²⁾⁽³⁾ ont abouti à l'identification de 28 espèces de lichens prélevés appartenant à des familles lichéniques très diverses : *Xanthoria*, *Parmelia*, *Caloplaca*, *Ramalina*, *Diploschistes*, *Usnea*, *Roccella*, *Lobaria*, *Evernia*,...

La composition chimiques des lichens cités a été réalisée par la technique HPTLC⁽⁴⁾ (High Performance Thin Layer Chromatography) utilisant trois systèmes de solvants et six révélateurs différents⁽⁵⁾ (chimiques et UV). La HPTLC s'avère une technique précise pour l'analyse des lichens puisqu'elle a permis d'identifier, dans les lichens soumis à l'étude, 32 substances lichéniques appartenant à diverses classes chimiques : des depsides (érythrone, atranorine, acides divaricatique, sténosporique, gyrophorique), des depsidones (diploïcine, acides salazanique, protocétrarique, lécanorique, physodique), des xanthones (arthothéline, granuloline), des anthraquinones (pariétine, émodyne), des dibenzofuranes (acide usnique).

Cette caractérisation chromatographique a confirmé la présence de l'acide usnique accompagné d'autres composants dans 8 lichens étudiés et comme composant unique dans le lichen *Usnea hirta*. Cet acide est isolé pour étudier son pouvoir antibactérien. Ainsi, des essais ont montré que les souches *Staphylococcus epidermidis*, *Enterococcus* et *Staphylococcus aureus* ont manifesté une sensibilité vis-à-vis de l'acide usnique extrait du lichen *Usnea hirta* récolté à Sèjnane.

Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) de l'acide usnique sont estimées respectivement à 0.156 mg/mL vis-à-vis des germes *Staphylococcus epidermidis* et 0.312 mg/ml vis-à-vis des *Entérocoques*.

Les perspectives ouvertes par cette étude seraient tout d'abord l'étude de l'isolement d'autres composants ayant des effets thérapeutiques efficaces car actuellement le principal intérêt des lichens en médecine réside dans la possibilité d'en extraire des antibiotiques.

MOTS CLES : lichen, acide usnique, analyses morphologiques, caractérisation chromatographique, HPTLC, activité antibactérienne

REFERENCES

- [1] Pitard G. J., Bouly De LesDain (1909) «Contribution à l'étude des lichens de Tunisie». *Bull. Soc. Bot. France* 56, pp. 243-264.
- [2] Nylander W. (1866) «Les lichens du jardin de Luxembourg». *Bull. Soc. Bot. Fr.* 13, pp. 364-372.
- [3] Brodo I.M. (1966) «Lichen growth and cities: a study on long island New York». *The Biologist* 69, pp.427-449.
- [4] Culberson C.F (1979) «Chemical and botanical Guide to lichen Products». *University of N. Carolina Press*. Chapel Hill, pp. 171-177.
- [5] Santesson J. (1967) «Thin-layer chromatography». *J. Acta Chem. Scand.* 21, 1162-1172.

ACTION DU REACTIF DE LAWESSON SUR LES OXIMES γ -PHOSPHONATEES: SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DE LA 1,2,5-OXAZAPHOSPHOLINE

Aymen WAHBI et Soufiane TOUIL

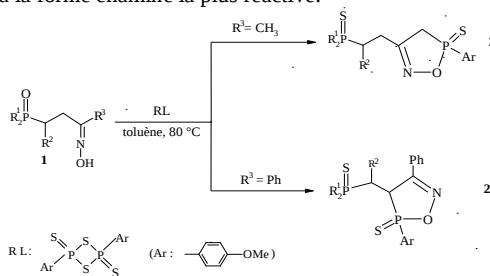
*Laboratoire de Chimie Organique des Hétéroéléments, Département de Chimie, Faculté
des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna (Tunisie).*

wahbi.aymen@gmail.com ; soufiane.touil@fsb.rnu.tn

La synthèse de nouvelles familles d'hétérocycles phosphonylés constitue l'un des axes de recherche les plus étudiés dans notre laboratoire. L'objectif que nous nous sommes assignés dans ce travail vise l'étude de la réactivité des oximes γ -phosphonatéés **1** vis-à-vis du réactif de Lawesson (RL) en vue d'accéder à de nouveaux dérivés de la 1,2,5-oxazaphospholine, substitués en position 3 ou 4 par un groupe éthyl- ou méthylthiophosphoryle. Il convient de signaler à cet égard que ce genre d'hétérocycles sont connus pour leurs activités biologiques intéressantes en tant qu'agents antibactériens et antifongiques^[1].

Ainsi, la condensation molaire d'une γ -phosphonyloxime **1** et du RL, réalisée dans le toluène anhydre à 80°C, conduit selon la nature du substituant R³ en α de l'insaturation C=N, soit à une 3-(thiophosphonoéthyl) 1,2,5-oxazaphospholine **2** (R³ = Me), soit à une 4-(thiophosphonométhyl)1,2,5-oxazaphospholine **2'** (R³ = Ph). Le rendement de la réaction est de l'ordre de 70% (Schéma 1).

L'orientation de la réaction vers la formation de l'une des deux oxazaphospholines isomères **2** et **2'** est liée directement à la réactivité des carbones en positions α et α' par rapport à l'insaturation C=N. Ainsi, pour les oximes γ -phosphonatéés comportant le motif -CH₂-C(=N-OH)-CH₃, où la formation d'un mélange de deux oxazaphospholines régioisomères est possible, la réaction est régiosélective et se fait exclusivement du côté du CH₃, fournissant ainsi l'oxazaphospholine la moins substituée **2**. Il semble donc que la réaction est sous contrôle stérique et se fait majoritairement du côté du carbone en α de l'insaturation C=N le moins encombré, qui correspond à la forme énamine la plus réactive.



Mots clés: Oximes γ -phosphonatéés, réactif de Lawesson, 1,2,5-oxazaphospholines.

Références

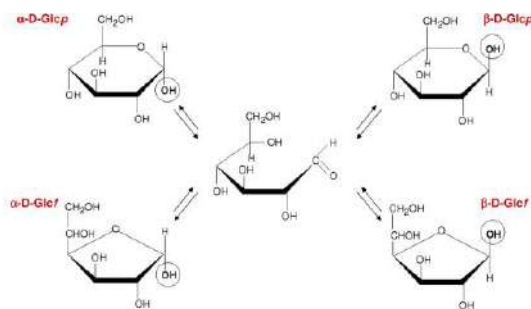
- [1] Mhamed, N. R.; Elmejeed, G. A.; Younis, M.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2003**, 178, 2003.

REACTIVITY OF THE α -D-GLUCOPYRANOSE IN ACIDIC MEDIUM: A DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY

Baha eddine Walha^a and Youssef Arfaoui^a

*a) Unité de recherche "Physico-Chimie des matériaux à l'état condensé" - UR11ES19,
Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Université Tunis El Manar, El Manar I, Tunis 1060, Tunisie
arfaoui.youssef@gmail.com*

The density functional theoretical (DFT) calculations were performed at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) and M06-2X/6-311+G(2d,2p) levels to derive the structure and the reactivity of the α -D-glucopyranose in acidic medium^{1,2}. Furthermore, the molecular orbital calculations such as: natural bond orbitals (NBOs) and HOMO-LUMO energy gap were also performed at the same level of theory. In addition, the nucleophilic sites of the α -D-glucopyranose were predicted. The results also suggested that interconversion between the α - and β -D-glucopyranose anomers may easily occur under slightly energetic conditions.



Key words: α -D-glucopyranose, density functional theory calculations (DFT), IRC, mutarotation.

References

- [1] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [2] Zhao, Y., Donald, G. *Theor. Chem. Account* **2008**, *120*, 215–241.

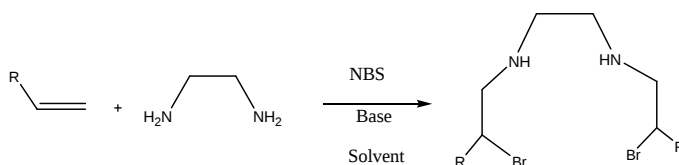
SYNTHESE DE *N,N'*-BIS-(2-BROMO-ETHYL)-ETHANE-1,2-DIAMINES DISUBSTITUES

Lassaad WECHTATI, Moufida ROMDHANI YOUNES,
Mohamed Moncef CHAABOUNI

*Université Tunis-El Manar, Laboratoire de Chimie Organique Structurale et
Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Tunis,
Département de chimie, Campus Universitaire, 2092 El Manar I
lwechteti@yahoo.fr ; moufida.romdhani@gmail.com ; medmoncef50@gmail.com*

Bien que les réactions de cobromation des alcènes avec divers nucléophiles aient été décrites dans la littérature, peu de travaux ont été publiés sur ce types de réactions en utilisant les dérivés d'amines comme nucléophiles. Dans des travaux antérieurs [1,2], nous avons présenté nos résultats concernant l'étude de la réaction de cobromation des alcènes par le *N*-bromosuccinimide (NBS) en présence du 1,2-éthanedithiol et d'autres dérivés de thiols.

Dans le même contexte, nous développons dans le présent travail l'étude de la réaction d'addition de l'éthanediamine sur divers alcènes en présence du *N*- bromosuccinimide, Cette réactions nous a permis de synthétiser une série de dibromodiamines (Schéma 1).



R= n-C₃H₇ ; n-C₄H₉ ; t-Bu ; Ph ; (CH₂)₄

(Schéma 1)

Mots clés: alcènes, éthylènediamine, *N*-bromosuccinimide, cobromation

Références:

- [1] M. Y. Romdhani, M. M. Chaabouni, A. Baklouti, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5263.
- [2] H. Zoghلامي, I. Chehidi, M. Romdhani, M. M. Chaabouni, A. Baklouti, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 5645.

Effect of microwave heating with different exposure times on physical and chemical parameters of four Tunisian extra virgin olive oils

Amira Yahyaoui ^a, Ghayth Rigane ^{a, b}, Ridha Ben Salem ^{a,*}

^{a)} Laboratoire de Chimie Organique-Physique UR11ES74, Faculté des Sciences de Sfax, Département de Chimie, B.P « 1171 » 3038, Sfax, Université de Sfax, Tunisie.

^{b)} Département de Physique-Chimie, Faculté Des Sciences et Techniques de Sidi Bouzid, B.P «380», 9100, Sidi Bouzid, Université de Kairouan, Tunisie.

*Corresponding author: ridha.bensalem@voila.fr

In this work, the effect of different microwave heating times, that simulate the usual times used to cooking, on Tunisian olive oils was investigated. Traditional parameters, including free acidity, peroxide value, ultraviolet absorbance values at 232 and 270 nm, phenolic, chlorophyll and carotenoid compositions, were determined in four extra-virgin olive oil samples before and after microwave treatment. The results showed that heating by microwave apparatus produce losses in the quality of the different analyzed olive oils. The heating time did not promote the occurrence of hydrolysis in the samples since no changes in free acidity values were found. All other parameters were affected by exposure time in a similar way: in the first 3 min no marked changes were observed, after that the quality of the oil decrease significantly. Globally, the microwave heating time also affects the total chlorophylls, carotenoids and phenolic contents which clearly decreased as long as the exposure time increases. The use of extra-virgin olive oil may be encouraged especially at short microwave treatment times for both domestic and food catering applications.

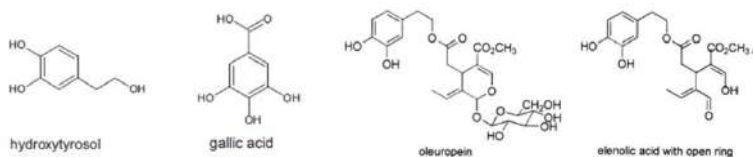


Figure 1. The major constituents of olive oil.

Keywords: olive oil, microwave treatment, phenolic compounds, chlorophylls content.

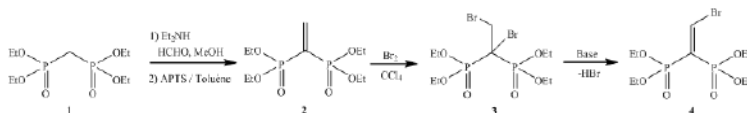
SYNTHÈSE D' α -BROMOÉTHÉNYLIDÈNE *gem*-BISPHOSPHONATE

Marwa Yahyaoui, Ali Samarat et Soufiane Touil

Laboratoire de Chimie Organique des Hétéroéléments,
Département de Chimie, Université de Carthage,
Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Tunisie.
Ali.Samarat@fsb.rnu.tn ; soufiane.touil@fsb.rnu.tn

Le grand intérêt qu'accordent les chimistes organiciens à la synthèse des bisphosphonates fonctionnels est dû à leur larges spectres d'applications. En effet, il est connu depuis longtemps que les composés bisphosphonates sont utilisés pour leurs propriétés utiles allant de la capacité de complexation des métaux lourds ^[1-3] jusqu'aux activités pharmacologiques liées essentiellement au traitement des pathologies osseuses (Ostéoporose, arthrite, tumeur...) ^[4-6].

Nous décrivons, dans le présent travail, une nouvelle méthode d'accès à l' α -bromoéthénylidène *gem*-bisphosphonate **4**, en trois étapes, à partir du tétraéthylméthylènebisphosphonate **1**. Le traitement de l'éthénylidène-bisphosphonate **2** par un léger excès de dibrome, au reflux du tétrachlorure de carbone, conduit au dérivé dibromé **3**, lequel subit une déshydrobromation pour donner le nouveau bromure vinylique *gem*-bisphosphonate **4**, non décrit dans la littérature.



Mots clés : méthylènebisphosphonate, éthénylidènebisphosphonate, bromation, déshydrobromation, α -bromoéthénylidènebisphosphonate.

Références

- [1] Rzikallah, E. N. *Rev. Inorg. Chem.* **1988**, 5, 223.
- [2] Cristau, H. J.; Virieux, D. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 703.
- [3] Gan, X. M.; Binyamin, I.; Pailloux, S.; Duesler, E. N.; Pain, R. T. *Dalton Trans.* **2006**, 3912.
- [4] Fleisch, H. *Endocrine Rev.* **1998**, 18, 80.
- [5] Carrel, J. P.; Najm, S. A.; Lysitsa, S.; Lescoulous, Ph.; Lombardi, T.; Samson, J. *Med Buccale Chir Buccale*. **2006**, 12, 7.
- [6] Dombrecht, E. J.; Tollenaere, C. B. D.; Aerts, K.; Cos, P.; Schuerwegh, A. J.; Bridts, C. H.; Offe, J. F. V.; Ebo, D. G.; Stevens, W. J.; Clerck, L. S. D. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2006**, 348, 459.

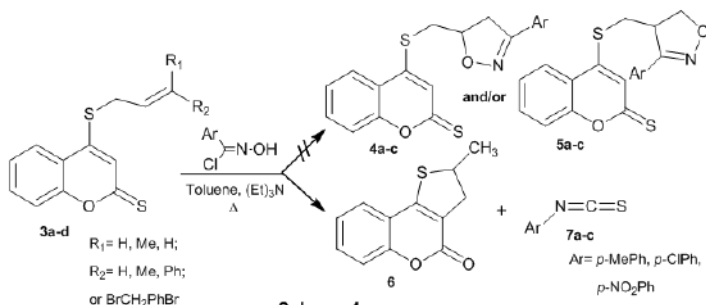
CHEMIOSPECIFICITY OF THE 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION OF SOME ARYLNITRILE OXIDES WITH 4-(ALLYLTHIO)-2H-CHROMENE-2-THIONE

Imen Zghab, Belsem Trimeche and Hichem Ben Jannet

Laboratory of Heterocyclic Chemistry, Natural Products and Reactivity (LR11ES39),
Team: Medicinal Chemistry and natural Products, Faculty of Science of Monastir,
University of Monastir, 5000 Monastir, Tunisia
imenzghab@yahoo.fr

1,3-Dipolar cycloaddition is one of the most useful reactions for the synthesis of five-membered ring heterocycles, due to their high degree of site-, regio- and stereoselectivity. Furthermore, it gives access to several substances with pronounced biological activities.^[1] In this context, we wish to investigate the behavior of the 4-(allylthio)-2H-chromen-2-thione **3a**, prepared from 4-hydroxycoumarin, towards different aryl nitrile oxides as dipoles. The reaction was strictly chemiospecific and provided, via the *thio-Claisen rearrangement*,^[2] the 2-methyl-2,3-dihydrothieno[3,2-*c*]chromen-4-one **6** and the aryl isothiocyanates **7a-c**.

Compatible spectroscopic data were obtained for all the new compounds. A mechanism is proposed to explain the formation of compound **6**.



Key words: 1,3-Dipolar cycloaddition, Allylic halides, chemiospecificity, five-membered heterocycle.

References

- [1] E. S. Darwish, *Molecules*, **2008**, 13, 1066.
- [2] K. C. Majumdar, A. Biswas, *Monatsh. Chem.*, **2004**, 135, 1001.



Participants' List

Nr.	Last Name	First Name	Institution	Email	Ref
1	ABDA	Heithem	FSM - Monastir	abda_he@hotmail.fr	PC1 - PC2
2	ABDELKAFI	Med Mouldi	SCT / FST - Tunis	abdelkafi.mouldi@planet.tn	
3	ABDELLI	Abderrahmen	FST - Tunis	abdeli.abderrahmen@gmail.com	OC9B
4	ABID	Majdi	FSS - Sfax	majdi.abid@fss.mu.tn	
5	ABID	Souhir	FSS - Sfax	abidsouhir@yahoo.fr	
6	ABIDI	Rym	SCT / FSB - Bizerte	abidi_rym@yahoo.fr	
7	ABOUMESSAAD	Mohamed Firas	CNRSM - Borj Cédria	firasaboumessaad@gmail.com	OC10B
8	ABU SHMEIS	Reham	Al Isra University - Jordan	r.abushmeis@yahoo.com	PC3
9	ADJEROUD	Yasmina	Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria	yasminachimie@yahoo.com	PC4
10	ALLOUCHE	Fatma	FSS - Sfax	fatmaallouch@yahoo.fr	
11	AMEUR	Maha	FST - Tunis	maha.ameur@gmail.com	OC3B
12	AMMAR	Houcine	FSS - Sfax	houcine_fss@yahoo.fr	
13	AMMAR	Mohamed	FSM - Monastir	ammarmohamed10@yahoo.fr	PC5
14	AMRI	Hassen	FST - Tunis	hassen.amri@fst.mu.tn	
15	AOUADI	Kaïss	FSM - Monastir	kaiss_aouadi@yahoo.com	OC7B - PC6
16	AOUANI	Iyadh	FSB - Bizerte	aouani_iyadh@yahoo.fr	OC21B
17	ARFAOUI	Aïcha	FST - Tunis	acha.arfaoui@gmail.com	PC7
18	ARFAOUI	Youssef	FST - Tunis	arfaoui.youssef@gmail.com	
19	ASKRI	Moheddine	FSM - Monastir	moheddine.askri@fsm.mu.tn	
20	BAHRI	Leila	FST - Tunis	leila.bahri8@gmail.com	PC8
21	BALTAS	Michel	Université de Toulouse - France	baltas@chimie.ups-tlse.fr	Conf 11
22	BARHOUMI-SLIMI	Thouraya	FST - Tunis	b.sthouraya@yahoo.com	OC9A
23	BELADHRIA	Anissa	FSS - Sfax	anissabeladhria@yahoo.fr	OC6A
24	BELAFRIEKH	Abderahmane	Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria	belafriekh.abdelrahmane@univ-annaba.org	PC9
25	BELLAKHAL	Nizar	SCT / INSAT - Tunis	nizar_bellakhal@yahoo.fr	

Nr.	Last Name	First Name	Institution	Email	Ref
26	BEN AKACHA	Azaïez	FST - Tunis	azaiezbenakacha@yahoo.fr	
27	BEN AYED	Taïcir	SCT / INSAT - Tunis	taicir.benayed@insat.rnu.tn	
28	BEN HASSINE	Béchir	SCT / Université de Monastir - Tunisie	bechirbenhassine@fsm.mu.tn	Conf 10
29	BEN MAHMOUD	Souha	INSAT - Tunis	bmahmoudsouha@yahoo.fr	OC15A - PC10
30	BEN ROMDHANE	Hatem	SCT / FST - Tunis	hatem.benromdhane@fst.rnu.tn	
31	BEN SAID	Abderrahim	FSM - Monastir	bsa_abd@yahoo.fr	OC12B - PC11
32	BEN SALAH	Bochra	FSS - Sfax	bensalah_bochra@yahoo.fr	OC13B
33	BEN SALEM	Ridha	SCT / FSS - Sfax	ridha.bensalem@voila.fr	
34	BEN SGHAIER	Asma	FST - Tunis	souma-souma1@hotmail.fr	PC12
35	BEN TRAD	Rawia	FST - Tunis	rawia.bentrad@gmail.com	PC13
36	BESBES	Néji	CNRSM - Borj Cédria	besbesneji@yahoo.fr	
37	BESBES	Rafâa	FST - Tunis	rafaa.besbes@fst.mu.tn	
38	BOKRI	Khouloud	FST - Tunis	khouloud.bokri@gmail.com	PC14
39	BOUABDALLAH	Sondes	FSB - Bizerte	sondes.Bouabdallah@laposte.net	
40	BOUDRIGA	Sarra	FSM - Monastir	sarra_boudriga@yahoo.fr	PC15
41	BOUKARI	Manel	ENSIT - Tunis	manuela.1987@outlook.fr	PC16
42	BOUKRAA	Mohamed	FST - Tunis	mohamedboukraa@laposte.net	
43	BOUKTHIR	Mouna	FSS - Sfax	monabokthir@yahoo.fr	OC14B
44	BOUZAOUIT	Nadia	Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria	nadiachem21@gmail.com	PC17
45	BRAHMI	Faten	FSB - Bizerte	brahmifaten85@yahoo.fr	PC18
46	BRAHMI	Jihed	FSM - Monastir	jihedbrahmi85@live.fr	OC2B
47	BRAÏA	Nabila	Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria	braia.nabila@gmail.com	PC19
48	BRUNEAU	Christian	Université de Rennes - France	christian.bruneau@univ-rennes1.fr	Conf 6
49	CHAABENE	Marwa	FSM - Monastir	marwa_chaabene@yahoo.fr	PC20

Nr.	Last Name	First Name	Institution	Email	Ref
50	CHAABOUNI	Mohamed Moncef	SCT / ESIAT - Tunis	medmoncef50@gmail.com	
51	CHAABOUNI	Slim	FSS - Sfax	chaabouni_slim@yahoo.fr	OC10A
52	CHABANE	Hanane	Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria	hanane_ch@yahoo.com	PC21
53	CHAKER	Aida	FSS - Sfax	chaker.aida@hotmail.fr	PC22
54	CHATAIGNER	Isabelle	University of Rouen - France	isabelle.chataigner@univ-rouen.fr	OC6B
55	CHEBBI	Mohamed Rami	FST - Tunis	ramilechimiste@hotmail.com	
56	CHEBBI	Monia	FST - Tunis	monia.chimiste@gmail.com	PC23
57	CHEHIDI	Ikram	FST - Tunis	ichehidi@yahoo.com	
58	CHMANGUI	Anis	FSB - Bizerte	anis.chmangui@gmail.com	PC24
59	CHNITI	Ines	FST - Tunis	ines.chniti@yahoo.com	OC23A
60	DBIRA	Béchir	SCT / ISET - Zaghouan	bechir.dbira@isetsf.mu.tn	
61	DERAFA	Wassila	UNIVERSITE SETIF 1	soussou.derafa@yahoo.fr	PC25
62	DIXNEUF	Pierre		pierre.dixneuf@univ-rennes1.fr	
63	DJEMEL	Samir	SCT / IPEIS - Sfax	samirjmal@yahoo.fr	
64	DWADNIA	Nejib	University of Bourgogne - France	nejib_dwadnia@etu.u-bourgogne.fr	OC25A
65	EFRIT	Mohamed Lotfi	FST - Tunis	medlotfi.efrit@gmail.com	
66	EL GABSI	Wissal	FST - Tunis	el.gabsi.wissal@gmail.com	PC26
67	EL GHARBI	Rachid	FSS - Sfax	rachidelgharbi@yahoo.fr	
68	ELAIEB	Fethi	ESSTT - Tunis	elaieb.fethi@gmail.com	PC27
69	ESSID	Idris	FSB - Bizerte	idris_essid@hotmail.fr	PC28
70	FERHI	Faten	FSS - Sfax	ferhifeten@yahoo.fr	PC29 - PC30
71	FRAY	Asma	FST - Tunis	frayasma@gmail.com	PC31
72	GARDELLY	Marwa	FSM - Monastir	marwa.gardelli@yahoo.fr	OC4B
73	GHARBI	Soumaya	IPEST - La Marsa	sough594@gmail.com	OC11A
74	GLOULOU	Monia	FSM - Monastir	glomoniam@hotmail.rf	PC32

Nr.	Last Name	First Name	Institution	Email	Ref
75	GOLEA	Lynda	Khenchela University - Algeria	golea_lynda@yahoo.com	PC33
76	GOSMINI	Corinne	Ecole Polytechnique - Palaiseau, France	corinne.gosmini@polytechnique.edu	Conf 7
77	GUERMAZI	Refka	ENSIT - Tunis	refka.guemazi@gmail.com	OC5B
78	HACHICHA	Maha	FST - Tunis	hachicha19@gmail.com	OC15B
79	HADDAD	Amor	SCT / ISSAT - Mahdia	amor.haddad@planet.tn	
80	HADDAD	Saoussen	FSM - Monastir	haddad_saoussen@live.fr	OC12A - PC34
81	HAJI	Rihab	INSAT - Tunis	hajirihab22@yahoo.com	
82	HAJLAOUI	Khaoula	FSM - Monastir	khaoulahajlawi@hotmail.fr	OC2A - PC35
83	HAMDI	Naceur	ISSTE - Borj Cédria	hamdi_naceur@yahoo.fr	PC36 - PC37
84	HAMMI	Halim	SCT / CNRSM - Borj Cédria	halimhammi2009@gmail.com	
85	HAMMOUDI	Habib	Mostaganem University - Algeria	hammoudi1966@yahoo.fr hammoudi@univ-mosta.dz	PC38 - PC39
86	HAMZAOUI	Salwa	FSS - Sfax	hamzaouisalwa@yahoo.fr	OC16B
87	HAMZI	Imane	FSB - Bizerte	imenehamzi13@yahoo.com	PC40
88	HANNACHI	Riadh	FST - Tunis	riadhanachi@gmail.com	PC41
89	HEDHILI	Lassaad	Faculty of Medicine - Monastir	lassaad.hedhili@issatgb.rnu.tn	
90	HERMI	Marwa	FSB - Bizerte	marwa1hermi@gmail.com	PC42
91	JABLI	Dhiab	FSB - Bizerte	jabli.dhiab@yahoo.fr	PC43
92	JEBLI	Nejib	FSB - Bizerte	nejib.jebli@yahoo.com	PC44
93	JEBRI	Khouloud	INSAT - Tunis	j.khouloud@gmail.com	OC13A
94	JEDIDI-YAICH	Balsem	FST - Tunis	j.belsem@yahoo.fr	PC45
95	JEGHAM	Samir	SANOFI, Montpellier - France	samir.jegham@sanofi.com	Conf 8
96	KACEM	Yakdhane	FSM - Monastir	yakacem@yahoo.com	OC17B - PC46
97	KAMMOUN	Majed	ISBS	majed_kammoun@yahoo.fr	PC47

Nr.	Last Name	First Name	Institution	Email	Ref
98	KEDJADJA	Allaoua	Guelma University - Algeria	kedjadjaalla@yahoo.fr	PC48
99	KHEMAKHEM	Kacem	FSS - Sfax	kacem22111@hotmail.fr	OC14A
100	KHITOUNI	Mohamed	SCT / FSS - Sfax	khitouni@yahoo.fr	
101	KOSSENTINI	Mohamed	ISBS - Sfax	med_kossentini@yahoo.fr	
102	KOUKLOVSKY	Cyrille	Université de Paris-Sud, Orsay - France	cyrille.kouklovsky@u-psud.fr	Conf 2
103	KRAIEM	Jamil	FPM - Monastir	jamilkraiem@gmail.com	OC25B - PC49
104	LAAJIMI	Imed	SCT / FST - Tunis	imed.laajimi@gmail.com	
105	LAKHDAR	Sami	ENSICAEN, Université de Caen - Basse-Normandie, France	sami.lakhdar@ensicaen.fr	Conf 4
106	LAMOUCHE	Imen	FSB - Bizerte	imenlamouchii@gmail.com	PC50
107	LAOUD	Aicha	Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria	aicha.laoud@gmail.com	PC51
108	MAAZAOUI	Abir	FST - Tunis	maazaoui.abir@hotmail.fr	PC52
109	MABROUKI	Afef	FST - Tunis	afef131@gmail.com	PC53
110	MADDALUNO	Jacques	University of Rouen - France	jmaddalu@crihan.fr	OC1A
111	MAJDOUB	Hatem	SCT / FSM - Monastir	hatemmajdoub@yahoo.fr	
112	MEJDOUB	Samir	INRAP - Sidi Thabet	mejhdoub.samir@ymail.com	
113	MANAI	Slim	FSB - Bizerte	manai.slim@yahoo.fr	PC54
114	MAOUATI	Hamida	FST - Tunis	maouatihamida@gmail.com	OC16A
115	MARZOUK	Samir	ESSTT - Tunis	marzouk.samir87@gmail.com	PC55
116	MAYOUFI	Atef	FST - Tunis	mayoufiatf@yahoo.com	PC56
117	MBARKI	Faten	FSB - Bizerte	mbarkifeten12@yahoo.fr	PC57
118	MEDYOUNI	Rawdha	FST - Tunis	rawdha.medyouni@gmail.com	OC17A - PC58
119	MEGRICHE	Adel	SCT / FST - Tunis	adel.megrache@fsm.rnu.tn	
120	MEKNI	Sabrine	FSB - Bizerte	sabrine_mekni@hotmail.fr	PC59

Nr.	Last Name	First Name	Institution	Email	Ref
121	MERABET	Mounia	Badji Mokhtar University - Annaba, Algeria	mounia.merabet@univ-annaba.dz	PC60
122	MHAMDI	Aicha	FSB - Bizerte	am_acha41@hotmail.fr	PC61
123	MHASNI	Olfa	INRAP - Sidi Thabet	olfa.mha@gmail.com	PC62
124	MHIRI	Chourouk	FSM - Monastir	mhiri.chourouk@yahoo.com	OC18B - PC63
125	MOUSSAOUI	Younes	FSG - Gafsa	y.moussaoui2@gmx.fr	PC64
126	M'RABET	Hédi	FST - Tunis	mrabet.fst@gmail.com	
127	M'SAHEL	Malek	INRAP - Sidi Thabet	msahel.malek@gmail.com	OC4A
128	MTIRAOUI	Hassan	FSM - Monastir	mtiraoui1hasan@gmail.com	PC65 - PC66
129	NABILI	Abdelkader	FSG - Gafsa	abdelkader.nabili@gmail.com	PC67 - PC68
130	OMRANI	Rania	FST - Tunis	omrani.rania@gmail.com	OC19B
131	OULYADI	Hassen	University of Rouen - France	hassen.oulyadi@univ-rouen.fr	OC18A
132	PRIM	Damien	University of Versailles - France	damien.prim@uvsq.fr	OC3A
133	PRUNET	Joelle	University of Glasgow - Scotland	joelle.prunet@glasgow.ac.uk	Conf 5
134	RAHMOUNI	Ameur	FSM - Monastir	ameur_rahmouni@hotmail.com	OC1B - PC69
135	RAISSI	Wifek	INRAP - Sidi Thabet	wifekraissi@hotmail.com	PC70
136	REZGUI	Farhat	SCT / FST - Tunis	rez_far_far@yahoo.fr	
137	RIGANE	Ghayth	FSS - Sfax	gaith.rigane@yahoo.fr	OC19A
138	ROGER	Julien	University of Bourgogne - France	julien.roger@u-bourgogne.fr	OC7A
139	ROMDHANE	Mehrez	SCT / ENIG - Gabès	mehrez.romdhane@laposte.net	
140	ROMDHANI YOUNES	Moufida	FSB - Bizerte	moufida.romdhani@gmail.com	
141	ROMEROSA	Antonio	University of Almeria - Spain	romerosa@ual.es	Conf 12
142	ROUATBI	Fadwa	FSM - Monastir	filoroi@yahoo.fr	OC20B - PC71
143	SAADAOU	Asma	INRAP - Sidi Thabet	asmaasaadaoui1@gmail.com	OC22A
144	SAADI	Fatma	FST - Tunis	saadifatma276@gmail.com	PC72

Nr.	Last Name	First Name	Institution	Email	Ref
145	SAHMIM	Wissem	FSB - Bizerte	wissemсах@hontail.fr	
146	SAIED	Tarak	FST - Tunis	tarak.saied@gmail.com	OC23B
147	SALHI	Slim	FSS - Sfax	slim_salhi@hotmail.com	
148	SANHOURY	Mohamed Abderrahmane	FST - Tunis	senhourry@yahoo.com	OC8A
149	SLAMA	Soumaya	FST - Tunis	slamasouma@gmail.com	OC22B
150	SOUIZI	Abdelaziz	Ibn Tofail University - Kénitra, Morocco	souizi@yahoo.com	OC11B - PC73
151	SOUSSI	Mohamed Ali	Faculty of Pharmacy - Monastir	mohamedalisoussi@yahoo.fr	OC24A
152	TABARKI	Mohamed Ali	FST - Tunis	daly.tabarki@gmail.com	OC24B
153	TABBABI	Karima	FSB - Bizerte	tabbabilkarima@yahoo.fr	PC74
154	TAILLEFER	Marc	ENSCMontpellier - France	marc.taillefer@enscm.fr	Conf 1
155	TAKTOUK	Sonia	FST - Tunis	soniataktouk@gmail.com	OC8B
156	TAOUAI	Marwa	FSB - Bizerte	taouai.marwa@yahoo.fr	OC20A
157	TLILI	Anis	CEA - Saclay, France	anis.tlili@cea.fr	OC5A
158	VIDAL	Virginie	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris - France	virginie.vidal@chimie-paristech.fr	Conf 3
159	VRANCKEN	Emmanuel	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier - France	emmanuel.vrancken@enscm.fr	Conf 9
160	WAHBI	Aymen	FSB - Bizerte	wahbi.aymen@gmail.com	PC75
161	WALHA	Bahaeddine	FST - Tunis		PC76
162	WECHTATI	Lassaad	FST - Tunis	lwechteti@yahoo.fr	PC77
163	YAHYAOUUI	Amira	FSS - Sfax	yahyaoui.amira@hotmail.fr	PC78
164	YAHYAOUUI	Marwa	FSB - Bizerte	my.marwayahyaoui@gmail.com	PC79
165	ZGHAB	Imen	FSM - Monastir	imenzghab@yahoo.fr	OC21A - PC80