

277. Synthèse photochimique de biaryles et hétérobiaryles à partir d'aryl- et hétéroarylamines, d'un nitrite d'alkyle et d'un substrat aromatique ou hétéroaromatique¹⁾

par Michel Julliard²⁾, Chhan Siv, Gaston Vernin et Jacques Metzger

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Associé au C.N.R.S.,
L.A. n° 126, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme,
Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cedex 4

(13.I.78)

Photochemical synthesis of biaryls and heterobiaryls from aryl and heteroarylamines, alkyl nitrite and aromatic or heteroaromatic substrates

Summary

The photochemical reaction of aromatic and heteroaromatic amines with excess *t*-butyl nitrite in aromatic solvents (benzene, *p*-xylene, mesitylene) and in heteroaromatic solvents (furan, thiophene) leads to biaryls or heterobiaryls. *t*-Butyl nitrite is more convenient than isopentyl nitrite which gives by-products. This new method has been used to synthesize 28 compounds in 17 to 60% yield.

1. Introduction. – La substitution homolytique de radicaux aryloxy ou hétéroaryloxy sur des substrats aromatiques ou hétéroaromatiques offre des possibilités de synthèse intéressantes [1–4]. Parmi les différentes sources utilisées, la décomposition aprotique des arylamines [5] ou celle des triazènes correspondants, en présence de nitrite d'isopentyle à 70–80° donne les meilleurs résultats. La formation de nombreux produits secondaires (colorants, produits de polysubstitution etc.) nous a incités à effectuer cette décomposition photochimiquement. Nous avons d'abord synthétisé des aryl-5 et hétéroaryl-5-diméthyl-3,4-isoxazoles [3] par décomposition photochimique de l' amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**1**) en présence de nitrite d'isopentyle au sein de substrats aromatiques ou hétéroaromatiques. Le nitrite d'isopentyle subissant la réaction de *Barton* lors de ces irradiations, nous avons ensuite utilisé le nitrite de *t*-butyle et étendu cette méthode à d'autres aryl- et hétéroarylamines.

2. Photolyse de l' amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole en présence d'un nitrite d'alkyle.

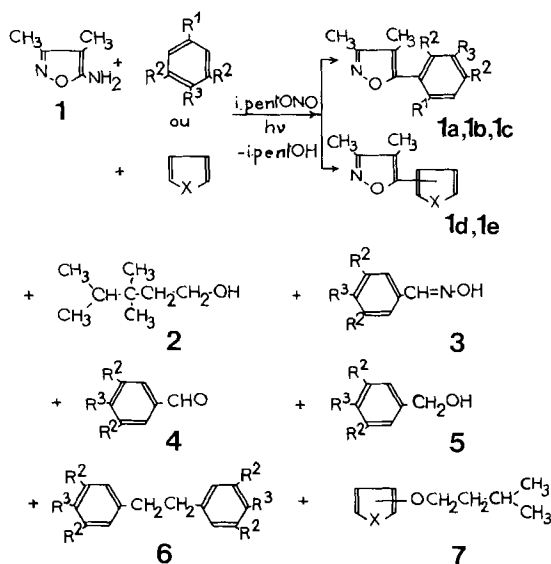
a) *Nitrite d'isopentyle.* L' amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**1**) photolysé en présence d'un léger excès de nitrite d'isopentyle, conduit à différents produits (*Schéma 1*).

¹⁾ Ce travail a été présenté aux journées de Chimie Organique d'Orsay, Septembre 1977.

²⁾ Auteur de correspondance.

Schéma 1. Décomposition photochimique de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole **1** en présence de nitrite d'isopentyle. Produits d'hétéroarylation et produits secondaires.

Solvants: benzène (a): $R^1=R^2=R^3=H$; *p*-xylène (b): $R^1=R^3=CH_3$, $R^2=H$; mésitylène (c): $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$; furanne (d): $X=O$; thiophène (e): $X=S$



Dans le *p*-xylène (b) et le mésitylène (c), les aryl-5-isoxazoles **1b**, **1c** sont obtenus avec des rendements respectifs de 29 et 32% par rapport à l'amine de départ. On observe une assez forte proportion de produits secondaires provenant de l'action photochimique du nitrite d'isopentyle soit sur lui-même (triméthyl-3,3,4-pentanol **2**), soit sur le solvant (**3**, **4**, **5**). Il se forme par ailleurs des quantités non négligeables de produits **6** résultant de la dimérisation de radicaux de type benzylique (*Tabl. 1*).

Dans le furanne (d) et le thiophène (e), les hétéroaryl-5-isoxazoles correspondants **1d** et **1e** sont obtenus avec des rendements d'environ 30%. Outre ces produits de substitution homolytique, se forment le triméthyl-3,3,4-pentanol (**2**) et les produits **7** résultant de la recombinaison des radicaux hétéroaryle et isopentyloxy (*Tabl. 2*).

Tableau 1. Pourcentages des produits de photolyse de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**1**) en présence de nitrite d'isopentyle (cf. Schéma 1)

Solvants	Composés						Méthyl-4-butanol + produits non identifiés
	1	2	3	4	5	6	
a benzène ($R^1=R^2=R^3=H$)	48	20	-	-	-	-	32
b <i>p</i> -xylène ($R^1=R^3=CH_3$, $R^2=H$)	18	18	10	5,5	12	6,5	30
c mésitylène ($R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$)	24	19	7	8	4	13	25

Tableau 2. Pourcentages des produits de photolyse de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (1) en présence de nitrite d'isopentyle dans le furanne et le thiophène (cf. schéma 1)

Solvants		Composés			Non identifiés
		1	2	7	
d	furanne (X=O)	33	29	18	20
e	thiophène (X=S)	35	25	30	10

b) Nitrite de *t*-butyle. Comme le montrent les résultats du Tableau 3, on observe par rapport à l'isoxazole moins de produits secondaires résultant de la recombinaison des radicaux entre eux 5 ou 7, ou provenant de l'action du nitrite sur le substrat en excès 3, 4, 5. Nous avons donc poursuivi cette étude avec le nitrite de *t*-butyle.

Tableau 3. Pourcentages des produits de photolyse de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (1) en présence de nitrite de *t*-butyle

Solvants		Composés						Alcool <i>t</i> -butylique + non identifiés
		1	3	4	5	6	7	
a	benzène	90	-	-	-	-	-	10
b	<i>p</i> -xylène	53	6	20	13	2	-	6
c	mésitylène	64	4	10	10	3	-	9
d	furanne	83	-	-	-	-	-	17
e	thiophène	90	-	-	-	-	-	10

3. Synthèse de biaryles et d'hétérobiaryles par photolyse d'amines aromatiques ou hétéroaromatiques en présence de nitrite de *t*-butyle. - Les biaryles (ou hétérobiaryles) 8 à 12 sont obtenus avec des rendements de 50 à 60% par rapport à l'amine de départ 1. L'irradiation est effectuée avec une lampe UV. de 400 W. L'utilisation de lampes plus puissantes (1000 W) permet d'utiliser des quantités de l'ordre du g. Mais il n'est pas absolument indispensable d'opérer en lumière UV. car les triazènes formés transitoirement présentent un début d'absorption dans le domaine visible [6-8], ce qui permet l'emploi de lampes à incandescence. Ainsi, on a synthétisé 1 g de diméthyl-3,4-phényl-5-isoxazole (1a) (Rdt. 35%) en 20 h d'irradiation avec une lampe de 1000 W. D'une manière générale les rendements avec les arylamines sont meilleurs qu'avec les hétéroarylamines et les hétérocycles aromatiques. Avec les

Tableau 4. Rendements des synthèses photochimiques et SM.³ des biaryles et hétérobiaryles.
Amines de départ: amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (1), dichloro-2,4-aniline (8), *p*-aminobenzoate d'éthyle (9), *p*-nitraniline (10), amino-3-pyridine (11), amino-2-thiazole (12).
Substrats: benzène (a); *p*-xylène (b); mésitylène (c); furanne (d); thiophène (e)

Composés ^a	Rdt. (%)	SM. <i>m/e</i> (%) ^b
1a	28	174 (12); 173 (100); 115 (14); 105 (50); 104 (50); 103 (15); 78 (14); 77 (50); 68 (28).
1b	31	202 (13); 201 (100); 172 (10); 158 (27); 145 (38); 133 (61); 127 (73); 105 (42); 91 (21); 79 (21); 71 (22).
1c	34	216 (15); 215 (100); 200 (14); 172 (30); 159 (48); 158 (20); 147 (77); 146 (45); 119 (36); 105 (6); 91 (24).
1d	20	164 (11); 163 (100); 134 (26); 128 (59); 127 (44); 126 (50); 115 (65); 102 (42).

Tableau 4 (cont.)

Composés ^{a)}	Rdt. (%)	SM. <i>m/e</i> (%) ^{b)}
1e	20	180 (12); 179 (100); 136 (6); 122 (8); 121 (6); 111 (50); 110 (44); 109 (12); 96 (9); 85 (6); 83 (7); 77 (8); 68 (17); 66 (11); 51 (7); 45 (8); 43 (8); 42 (11); 41 (13); 40 (8); 42 (11); 41 (13); 40 (8).
8a	43	226 (12); 224 (65); 222 (100); 189 (20); 152 (93); 111 (17); 77 (75); 63 (20).
8b	56	254 (14); 252 (65); 250 (100); 237 (21); 235 (31); 217 (22); 215 (55); 200 (25); 180 (98); 165 (79); 105 (76).
8c	60	268 (13); 266 (65); 264 (100); 251 (22); 249 (33); 231 (10); 229 (22); 216 (10); 214 (26); 194 (50); 193 (20); 180 (10); 179 (45); 178 (20).
8d	32	216 (13); 214 (61); 212 (100); 185 (26); 183 (41); 179 (13); 177 (4); 152 (24); 150 (74); 114 (8); 113 (17); 107 (9); 106 (10).
8e	41	232 (13); 230 (68); 228 (100); 196 (6); 195 (6); 194 (5); 193 (16); 185 (10); 183 (13); 172 (5); 170 (7); 158 (10); 151 (13); 150 (6); 149 (24); 148 (7); 115 (13); 114 (14); 113 (13).
9a	41	227 (10); 226 (55); 198 (25); 181 (100); 153 (27); 152 (53); 76 (18).
9b	51	255 (15); 254 (78); 239 (3); 226 (15); 210 (15); 209 (100); 207 (9); 181 (52); 166 (39); 165 (43).
9c	48	269 (16); 268 (100); 253 (5); 240 (10); 239 (10); 223 (77); 209 (10); 207 (10); 195 (50); 180 (41); 179 (20); 178 (18); 165 (40).
9d	35	217 (8); 216 (52); 188 (32); 171 (100); 154 (32); 143 (28); 115 (32).
9e	37	233 (12); 232 (72); 207 (3); 206 (3); 205 (4); 204 (24); 187 (100); 159 (24); 158 (8); 115 (50).
10a	20	100 (12); 199 (100); 183 (6); 169 (46); 168 (8); 167 (6); 153 (34); 152 (99); 151 (34); 150 (10); 141 (17); 127 (10); 126 (7); 115 (10).
10b	27,5	228 (13); 227 (100); 212 (24); 211 (7); 210 (24); 197 (22); 181 (25); 180 (53); 179 (20); 178 (14); 166 (82); 165 (91); 154 (11); 153 (10); 152 (24); 141 (12); 115 (11).
10c	34	242 (14); 241 (100); 226 (20); 211 (20); 195 (10); 194 (23); 180 (41); 179 (32); 178 (18); 165 (36).
10d	14	190 (16); 189 (100); 159 (27); 143 (14); 131 (14); 130 (13); 115 (57); 114 (11); 113 (10); 89 (25).
10e	26	206 (15); 205 (100); 175 (40); 159 (20); 158 (20); 147 (15); 115 (95); 89 (15).
11a	33	156 (11); 155 (100); 154 (90); 153 (13); 128 (13); 127 (25); 102 (12); 94 (19); 77 (8).
11b	20	184 (13); 183 (100); 182 (60); 168 (70); 154 (20); 112 (18).
11c	17	198 (14); 197 (100); 196 (42); 182 (55); 181 (24); 180 (15); 167 (36); 166 (6); 155 (9); 154 (8); 153 (9); 152 (8); 119 (10); 116 (18); 105 (17).
11e	26	162 (12); 161 (100); 160 (40); 135 (8); 134 (6); 128 (10); 177 (26); 116 (10); 90 (6,5); 89 (8); 78 (12).
12a	39	162 (13); 161 (100); 103 (5); 102 (5); 77 (5); 76 (13); 75 (6); 59 (13); 58 (10); 57 (99).
12b	24,5	190 (14); 189 (100); 188 (81); 174 (24); 173 (22); 130 (10); 117 (10); 116 (10).
12c	24,5	204 (16); 203 (100); 202 (71); 188 (24); 187 (16); 186 (5); 173 (10); 144 (10); 130 (17); 117 (5); 116 (7); 115 (7); 105 (14); 91 (7); 87 (10); 77 (7); 58 (50).
12e	23	169 (10); 168 (10); 167 (96); 110 (4); 109 (3); 69 (5); 60 (6); 59 (5); 58 (100); 57 (5); 45 (8).

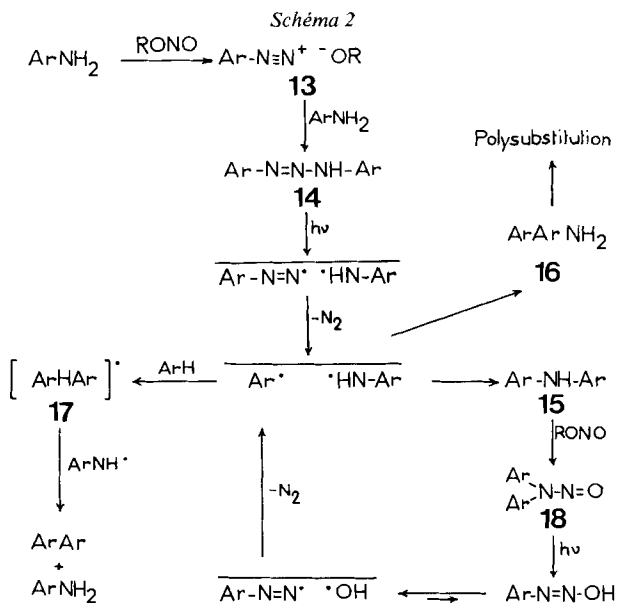
^{a)} **8-12; a-e:** cf. Tableau 3.

^{b)} En italique, pics moléculaires et pics de base.

systèmes amino-3-pyridine/furanne et amino-2-thiazole/furanne, les dérivés furylés correspondants n'ont été obtenus qu'à l'état de traces.

4. Identification des composés. - L'utilisation en *CG.* des volumes de rétention relatifs (α_r) et des incréments d'indice de *Kováts* (ΔI) constituent un moyen rapide d'identification dans ces séries homologues [3] [4]. Cette identification préliminaire a été confirmée par utilisation du couplage *CG./SM.* (*Tabl. 4*). Enfin les spectres 1H -*RMN.* des aryl-5 et hétéroaryl-5-diméthyl-3,4-isoxazoles, **1a-e**, sont conformes aux structures proposées (*Tabl. 5*).

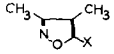





5. Mécanisme. - a) *Arylamines.* La décomposition thermique des amines aromatiques diazotées par un nitrite d'alkyle s'effectue par l'intermédiaire des triazènes [4] [9] [10]. La photolyse des diaryl-1,3-triazènes dans les solvants aromatiques, conduit également à des biaryles [11] [12]. Ces composés sont généralement accompagnés de produits secondaires tels que les biarylaminés que nous n'avons pas observés ici, bien que nous ayons mis en évidence en *CCM.* l'apparition puis la disparition progressive des triazènes. Ceci nous amène à proposer le schéma suivant (*Schéma 2*):



L'amine de départ diazotée par le nitrite d'alkyle, donne le sel de diazonium **13** qui réagit avec une deuxième molécule d'amine pour donner le diaryl-1,3-triazène **14**. Celui-ci est homolysé sous l'action de la lumière, avec formation des radicaux aryle et arylamino, dont le couplage à l'intérieur de la cage de solvant conduit à l'amine secondaire **15** ou à l'aminobiaryle **16**.

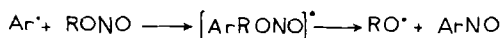
L'arrachement intermoléculaire d'hydrogène du solvant par les radicaux aryl-amino qui s'échappent de la cage redonne l'amine de départ qui peut à nouveau être diazotée. L'aminobiaryle **16** peut, selon le même processus, être la source de produits de polysubstitution.

Tableau 5. Spectres ¹H-RMN. des aryl-5 et hétéroaryl-5-isoxazoles (δ ppm/TMS)

	Solvant	Groupements méthyle		Groupement X en 5
		3(s)	4(s)	
 1a	CCl ₄	2,06	2,14	7,62-7,52 (m, H _a) 7,38-7,26 (H _b , H _c)
 1b	CCl ₄	2,18	2,25	7,10-6,90 (m, 3 H) (s, CH ₃ -o) (s, CH ₃ -m)
 1c	CCl ₄	2,18	2,24	6,78 (s, H) 1,98 (s, CH ₃ -o) 1,72 (s, CH ₃ -p)
 1d	CCl ₄	2,10	2,14	7,44 (d × d, J = 1,8 Hz, H _a) 6,41 (d × d, J _{1,2} = 1,8 Hz; J _{1,3} = 3,6 Hz, H _b) 6,67 (d, J = 3,6 Hz, H _c)
 1e	CDCl ₃	2,08	2,19	7,38 (d, J = 4 Hz, H _a) 7,07 (d × d, J _{1,2} = 4 Hz; J _{1,3} = 5 Hz, H _b) 7,38 (d, J = 5 Hz, H _c)

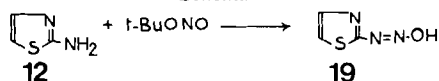
Les radicaux aryles (ou hétéroaryles) réagissent avec le substrat hors de la cage de solvant pour former les complexes intermédiaires σ , qui sont oxydés en biaryles (ou hétérobiaryles) avant de se dimériser ou de se dismuter. L'amine secondaire **15** est *N*-nitrosée par le nitrite d'alkyle. La nitrosamine **18** conduit par photolyse à une paire de radicaux hydroxyle et aryldiazényle. Ce dernier donne à nouveau des radicaux aryles. D'après les récents résultats de *Cadogan* [14] une autre possibilité serait la formation d'un radical arylisopentyloxynitrosyle qui se décomposerait à son tour en radicaux alkoxy et nitrosobenzène (*Schéma 3*). Les radicaux alkoxy pourraient se substituer homolytiquement sur les substrats aromatiques ou hétéroaromatiques et conduire à des éthers tels que **7d** et **7e**.

Schéma 3



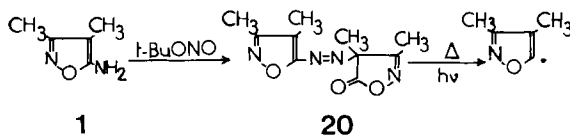
b) *Hétéroarylamines*. Le mécanisme est plus complexe et dépend de la nature des hétéroatomes et de la position du groupement amino par rapport à ces derniers. Ainsi, l'amino-3-pyridine (**11**) donne bien le triazène correspondant [15] [16] et se comporte donc comme l'aniline, mais avec l'amino-2-thiazole (**12**), le triazène n'a pu être isolé. On passerait dans ce cas par un intermédiaire thiazole-2-diazo-hydroxy **19** [17] (*Schéma 4*).

Schéma 4



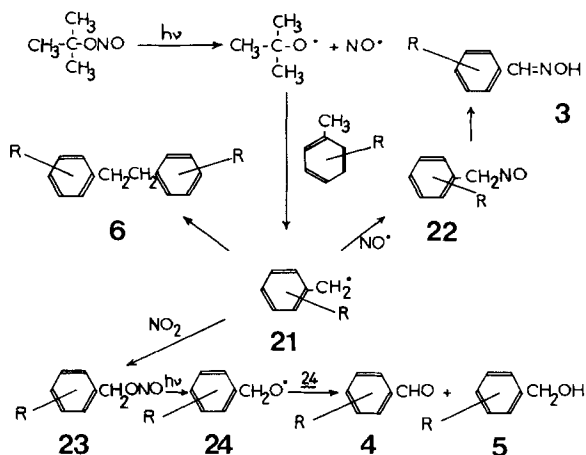
Enfin avec l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**1**), l'intermédiaire réactionnel n'est pas un triazène mais la (diméthyl-3,4-isoxazolyl-5)azo-4-diméthyl-3,4-isoxazolone-5 **20** [10] (*Schéma 5*).

Schéma 5



c) *Réactions secondaires.* L'oxydation des alkylbenzènes (*p*-xylène, mésitylène) par les nitrites d'alkyle, en présence de lumière, est connue [18]; elle a pour point de départ le radical aralkyle formé par action photochimique du nitrite d'alkyle sur la chaîne latérale de l'hydrocarbure (Schéma 6).

Schéma 6



Le piégeage du radical **21** par NO^\bullet produit le composé nitrosé monomère **22** qui s'isomérise en aryloxime **3**. Ce même radical benzylique **21** peut se dimériser en biaryl-1,2-éthane **6**; par réaction avec NO_2 , il peut également donner le nitrite **23**, dont la photolyse donne le radical aryloxy **24**, lequel se dismute en aldéhyde **4** et en alcool **5**.

Partie expérimentale

Généralités. La dichloro-2,4 aniline (*Fluka*), la *p*-nitraniline (*Prolabo*), le *p*-aminobenzoate d'éthyle (*Fluka*), l' amino-3-pyridine (*Eastman*), l' amino-2-thiazole (*BLB*) et l' amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (*Fluka*) ont été utilisés tels quels. Le nitrite d'isopentyle est commercial (*Merck*); le nitrite de *t*-butyle a été synthétisé suivant la méthode de *Noyes* [20].

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse (CG.) sont réalisées sur un appareil *Hewlett Packard 5750* à ionisation de flamme: colonne de 2 m $\frac{1}{8}$ de pouce. SE 30 à 10% sur Chromosorb W AW DMCS 80/100 mesh; T: 8°/min de 100 à 280°. Les spectres de masse sont enregistrés par couplage CG./SM. sur un chromatographe *Varian-Aérogaph* modèle 1400 (colonne SE 30 à 5%) couplé avec un spectromètre de masse *Varian Mat 111* (I=270 μA , 80 eV)³. Les spectres de ^1H -RMN. sont enregistrés sur un spectrographe *Perkin-Elmer R-32* en solution dans CDCl_3 ou CCl_4 avec le TMS comme référence interne.

1. Irradiation en présence de nitrite de *t*-butyle. - Les amines **1**, **8** à **12** (2 mmol) sont photolysées (lampe *Mazda MAF 400 W*) dans 200 ml des substrats aromatiques et hétéroaromatiques, en présence

³) Nous remercions *Mme Charlot* du Centre de Couplage CG./SM. pour l'enregistrement des spectres de masse.

d'un léger excès de nitrite de *t*-butyle (2,5 mmol). La réaction contrôlée en CCM, est complète après 2 h d'irradiation. Les rendements sont déterminés par CG. (colonne SE 30) selon la technique de l'étalon interne. Dans certains cas (aryl-5-isoxazoles par ex.), les produits ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice et leurs spectres ¹H-RMN, enregistrés (Tabl. 5).

2. Identification des produits secondaires (CG./SM.)⁴. - *Triméthyl-3,3,4-pentanol-1* (**2**): 130 (1) (*M*⁺), 129 (1,5) (*M*-H)⁺; 85 (73) (*M*-CH₂CH₂OH)⁺; 70 (100); 57 (46); 55 (28); 43 (56) ((CH₃)₂CH)⁺; 42 (16); 41 (28).

Méthyl-4-benzaldoxime (**3b**): 135 (63) (*M*⁺); 118 (44) (*M*-OH)⁺; 117 (100) (*M*-H₂O)⁺; 116 (66); 92 (67); 91 (66) (*M*-CH=N-H)⁺; 90 (67); 89 (37); 79 (11); 65 (29); 63 (18).

Diméthyl-3,5-benzaldoxime (**3c**): 149 (70) (*M*⁺); 134 (45) (*M*-CH₃)⁺; 131 (100) (*M*-H₂O)⁺; 119 (23) (*M*-NO)⁺; 105 (55) (*M*-CH=NOH)⁺; 91 (35); 77 (10); 65 (10).

Méthyl-4-benzaldéhyde (**4b**): 120 (75) (*M*⁺); 119 (93) (*M*-H)⁺; 91 (100) (*M*-CHO)⁺; 65 (25).

Diméthyl-3,5-benzaldéhyde (**4c**): 134 (70) (*M*⁺); 133 (90) (*M*-H)⁺; 119 (34) (*M*-CH₃)⁺; 105 (100) (*M*-CHO)⁺; 104 (25); 65 (24).

Alcool méthyl-4-benzylque (**5b**): 122 (97) (*M*⁺); 121 (15) (*M*-H)⁺; 120 (37) (*M*-2H)⁺; 119 (39) (*M*-3H)⁺; 107 (100) (*M*-CH₃)⁺; 105 (22) (*M*-OH)⁺; 93 (44); 91 (98) (*M*-CH₂OH)⁺; 79 (66); 77 (65).

Alcool diméthyl-3,5-benzylque (**5c**): 136 (90) (*M*⁺); 135 (10) (*M*-H)⁺; 134 (12) (*M*-2H)⁺; 133 (15) (*M*-3H)⁺; 121 (96) (*M*-CH₃)⁺; 119 (30) (*M*-OH)⁺; 106 (67); 105 (100) (*M*-CH₂OH)⁺; 79 (56); 77 (53).

Diméthyl-4,4'-dibenzyle (**6b**): 210 (32) (*M*⁺); 195 (1,5) (*M*-CH₃)⁺; 105 (100) (*M*-CH₂C₆H₆-CH₃)⁺; 91 (2) (*M*-CH₂-CH₂-C₆H₄-CH₃)⁺; 79 (16); 77 (15).

Tétraméthyl-3,3',5,5'-dibenzyle (**6c**): 238 (23) (*M*⁺); 223 (125) (*M*-CH₃)⁺; 208 (20); 193 (2); 154 (10); 133 (10); 132 (10); 119 (100) (C₉H₁₁)⁺; 105 (28); 79 (8); 77 (10).

Furyl-2-isopentyléther (**7d**): 154 (16) (*M*⁺); 84 (100) (*M*-(CH₃)₂CH-CH₂CH)⁺; 71 (74) (*M*-C₄H₄O₂)⁺; 55 (28); 43 (98) ((CH₃)₂CH)⁺.

Thiényl-2-isopentyléther (**7e**): 170 (28) (*M*⁺); 100 (100) (*M*-(CH₃)₂-CH-CH₂CH)⁺; 71 (58) (*M*-C₄H₄SO)⁺; 55 (22); 43 (97) ((CH₃)₂CH)⁺.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Vernin, M. A. Lebreton, H. J. M. Dou & J. Metzger, *Tetrahedron* 30, 4171 (1974).
- [2] G. Vernin, J. Metzger & C. Párkányi, *J. org. Chemistry* 40, 3183 (1975).
- [3] G. Vernin, C. Siv, S. Treppendahl & J. Metzger, *Helv.* 59, 1705 (1976).
- [4] G. Vernin, *Bull. Soc. chim. France* 1976, 1257.
- [5] a) Hwang Shu, *Acta chim. Sinica* 25, 171 (1969); b) J. I. G. Cadogan, *J. chem. Soc. B*, 1962, 4257; c) J. I. G. Cadogan, D. A. Roy & D. M. Smith, *J. chem. Soc. C*, 1966, 1249.
- [6] P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 129.
- [7] P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 480.
- [8] B. F. Day, T. W. Campbell & G. M. Coppinger, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4687 (1951).
- [9] R. N. Buther, *Chem. Rev.* 75, 241 (1975).
- [10] G. Vernin, C. Siv & J. Metzger, *Helv.*, en préparation.
- [11] M. Julliard, M. Scelles, A. Guillemonat, G. Vernin & J. Metzger, *Tetrahedron Letters* 1977, 375.
- [12] M. Julliard, G. Vernin & J. Metzger, *Tetrahedron* (à paraître).
- [13] T. A. Turney & G. A. Wright, *Chem. Rev.* 59, 497 (1959).
- [14] J. I. G. Cadogan, R. M. G. Landells, R. M. Paton, J. T. Sharp & R. U. Weber, *J. chem. Research S*, 1977, 108.
- [15] G. Vernin, C. Siv & C. Párkányi, *Synthesis* 1977, 691.
- [16] G. Vernin, C. Siv & C. Párkányi, *C.r. hebd. séances Acad. Sci.* 284, 253 (1977).
- [17] a) G. T. Morgan & G. V. Morrov, *J. chem. Soc.* 114, 1294 (1919); b) A. Hantzsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 249, 1 (1888).
- [18] B. Hok, Thèse Sciences, Faculté des Sciences Saint-Jérôme, Université de Marseille 1976.
- [19] W. A. Noyes, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. II, 108, John Wiley & Sons Ed.

⁴) Les pics moléculaires et de base sont en italiques et les intensités relatives au pic de base entre parenthèses.