

ETUDES PHOTOCHEMIQUES—XII¹ PHOTOREACTIONS DES METHYLISOTHIAZOLES

A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET

Laboratoire de Chimie Organique Physique Université des Sciences et Techniques de Lille B.P. 36, 59-Villeneuve D'ascq

(Received in France 24 January 1972; Received in the UK for publication 28 February 1972)

Résumé—Le photoréarrangement des méthylisothiazoles se fait par l'intermédiaire d'un zwitterion. Le taux de réarrangement croît avec la polarité du solvant. Irradiés en présence d'une amine primaire, le méthyl-3 isothiazole qui est le composé qui s'isomérisé le moins et le méthyl-5 isothiazole, donnent naissance à un complexe de transfert de charge. A partir du radical cation de l'amine, il se forme par hydrolyse un aldéhyde. Le méthyl-4 isothiazole ne donne pas de tel complexe.

Abstract—Photorearrangement of methylisothiazoles proceeds via a zwitterion and the amount of rearranged products increases with solvent polarity. When irradiated in the presence of primary amines, 3-methylisothiazole which is the less isomerised, and 5-methylisothiazole give charge transfer complexes. The amine cation radical is hydrolysed to an aldehyde. 4-Methylisothiazole does not lead to a charge transfer complex.

MALGRÉ de très nombreuses études, il est dans l'état actuel des connaissances, très difficile de proposer un schéma réactionnel s'appliquant aux réactions photochimiques de tous les hétérocycles aromatiques à cinq chaînons.²

Bien qu'il semble que les photoréarrangements des thiophènes aient lieu par des intermédiaires analogues à ceux des furannes correspondants,³ rien ne permet de penser, *a priori*, que les isothiazoles aient un comportement comparable à celui des isoxazoles.

Nous avons étudié le photoréarrangement des méthylisothiazoles afin de savoir si la présence d'un azote en α du soufre entraîne un changement de réactivité de ces composés par rapport aux méthylthiophènes et si le fait de remplacer un atome d'oxygène par un atome de soufre change le mécanisme de photoisomérisation.

Au cours de l'exécution de ce travail, des études relatives aux phénylisothiazoles^{4,5} et à des diphénylisothiazoles⁴ ont été publiées. La comparaison de nos résultats avec ceux-ci montre que la nature du substituant a une influence sur la photoisomérisation du cycle isothiazolique.

Les solutions de méthylisothiazoles, dans divers solvants, ont été irradiées, pendant 24 heures, par une lampe à vapeur de mercure basse pression (Hanau NN 1544, 15 W) séparée de la solution par une gaine en quartz.

Le Tableau 1 résume les résultats expérimentaux.

Lorsque le solvant est la propylamine anhydre, les produits formés par irradiation du méthyl-4 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole ont été isolés par chromatographie sur gel de silice et purifiés par chromatographie en phase vapeur (CPV). Ils ont été caractérisés par leurs propriétés spectrales.

Le méthyl-2 thiazole obtenu à partir du méthyl-3 isothiazole, a été identifié par comparaison de son temps de rétention en CPV sur 3 colonnes différentes, avec celui d'un échantillon authentique.

TABLEAU I

Isothiazole	Solvant	Photoproduits
Méthyl-3 isothiazole I	Propylamine anhydre	Méthyl-2 thiazole (2%)
	Propylamine + 5% Eau	Méthyl-2 thiazole (2%) Méthyl-2 pentène-2-al (25%)
	n-Butylamine + 5% Eau	Méthyl-2 thiazole (2%) Éthyl-2 hexène-2-al (20%)
	EtOH absolu	Pas de réaction
	BuOH absolu	
	BuOH + 5% Eau	
	Cyclohexane	
Méthyl-4 isothiazole II	Propylamine anhydre	Méthyl-4 thiazole (60%)
	Propylamine + 5% Eau	
	EtOH absolu	Méthyl-4 thiazole (53%)
	Cyclohexane	Pas de réaction
Méthyl-5 isothiazole III	Propylamine anhydre	Méthyl-5 thiazole (55%) Méthyl-4 isothiazole (20%)
	Propylamine + 5% Eau	Méthyl-5 thiazole (55%) Méthyl-4 isothiazole (20%) Méthyl-2 pentène-2-al (8%)
	EtOH absolu	Méthyl-5 thiazole (55%) Méthyl-4 isothiazole (8%) Méthyl-3 isothiazole (11%)
	Cyclohexane	Méthyl-4 isothiazole (15%)

Dans le cas des autres solvants, les produits réarrangés ont été identifiés par comparaison de leur temps de rétention en CPV avec celui d'échantillons authentiques.

Quand la propylamine contient environ 5% d'eau, l'irradiation de méthyl-3 isothiazole et de méthyl-5 isothiazole donne, en plus des produits de photoisomérisation du cycle, un aldéhyde provenant de l'oxydation de l'amine : dans le cas de la propylamine, le méthyl-2 pentène 2 al a été isolé, dans le cas de la n-butylamine, c'est l'éthyl 2 hexène 2 al qui se forme. Ces aldéhydes ont été isolés par chromatographie sur gel de silice et caractérisés par comparaison avec des échantillons authentiques synthétisés par ailleurs.

DISCUSSION DES RESULTATS

Photoisomerisations

Trois mécanismes ont été proposés pour expliquer les photoisomérisations d'hétérocycles aromatiques à cinq chaînons de structure similaire aux isothiazoles.

(a) *Mécanisme par contraction puis expansion du cycle.* Il a été prouvé que les photoréarrangements de diphenyl 3,5 isoxazole⁶ d'alkylfurannes^{7,8} se font suivant ce mécanisme. Celui-ci permet d'expliquer les réactions de photodégradation du furanne⁹ et celles avec les amines primaires du furanne, des méthylfurannes, de certains diméthylfurannes,³ du thiophène, des méthylthiophènes et des diméthylthiophènes.¹⁰ Il a été postulé pour rendre compte des photoisomérisations de pyrazoles et d'indazoles.¹¹

Le Schéma 1 illustre ce mécanisme dans le cas des isothiazoles et du Tableau 2 il

SCHEMA 1

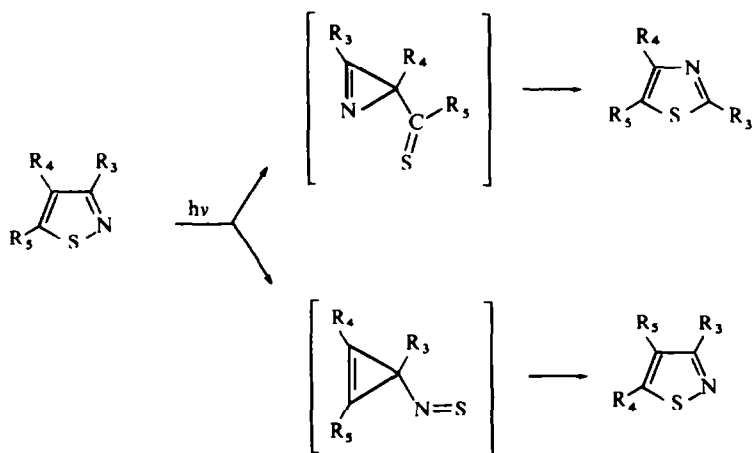


TABLEAU 2

Isothiazole	Isomères obtenus suivant ce mécanisme	Isomères non expliqués Par ce mécanisme
Méthyl-3 isothiazole	Méthyl-2 thiazole *	
Méthyl-4 isothiazole	Méthyl-4 thiazole * Méthyl-5 isothiazole	
Méthyl-5 isothiazole	Méthyl-5 thiazole * Méthyl-4 isothiazole *	Méthyl-3 isothiazole *

* Produits obtenus expérimentalement.

découle que l'un des produits, obtenu par irradiation de méthyl-5 isothiazole dans l'éthanol absolu, ne peut se former ainsi.

La raison qui nous fait penser que la photoisomérisation des méthylisothiazoles n'a pas lieu suivant ce mécanisme, est qu'il ne se forme aucun pyrazole ou imidazole lors de l'irradiation de ces composés dans une amine primaire.

En effet, il est probable que les pyrroles formés par irradiation des furannes et des thiophènes dans une amine primaire, le sont par réaction de l'intermédiaire—cétone ou aldéhyde pour les furannes, thiocétone ou thioaldéhyde pour les thiophènes—avec l'amine, réaction qui conduit à une imine; cette dernière, par cyclisation, donne le pyrrole.^{3, 10}

Si le produit primaire de la réaction photochimique des méthylisothiazoles était un dérivé thiocarbonylé, il devrait, de façon analogue, donner un pyrazole ou un imidazole.

(b) *Mécanisme faisant intervenir un intermédiaire bicyclique.* Par piégeage, Hiraoka a montré que le photoréarrangement de N-méthyl cyano-2 pyrrole, se fait par un intermédiaire bicyclique.¹²

Kojima et Maeda¹³ d'une part, Vernin, Dou et Metzger^{14, 15} d'autre part, invoquent ce mécanisme pour expliquer les photoréarrangements de phénylthiazoles. Les

photoréarrangements du diphenyl 2,5 oxazole¹⁶ d'imidazoles¹⁷ de phénylisothiazoles¹⁹ pourraient passer par des intermédiaires de ce type.

Le Schéma 2 illustre ce mécanisme dans le cas des méthylisothiazoles et le Tableau 3 montre qu'il ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux.

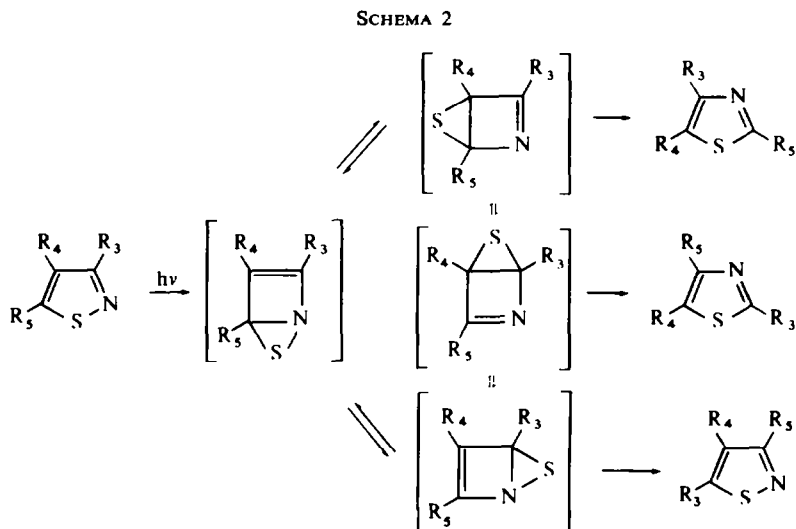


TABLEAU 3

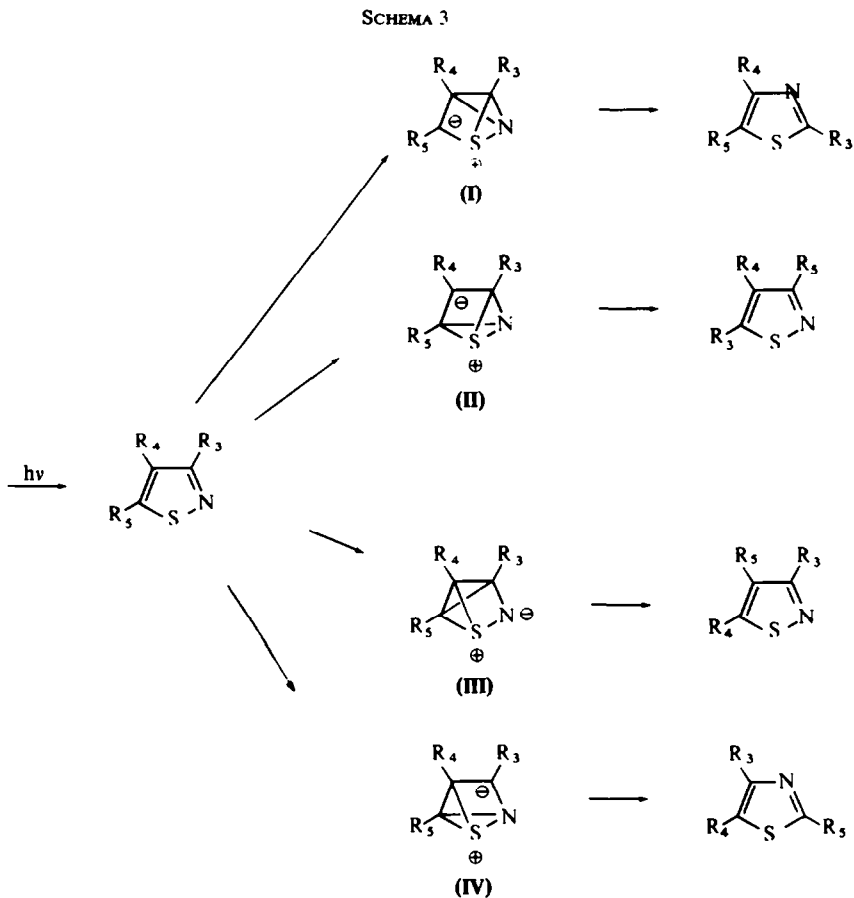
Isothiazole	Isomères obtenus suivant ce mécanisme	Isomères non expliqués par ce mécanisme
Méthyl-3 isothiazole	Méthyl-4 thiazole Méthyl-2 thiazole* Méthyl-5 isothiazole	
Méthyl-4 isothiazole	Méthyl-5 thiazole	Méthyl-4 thiazole*
Méthyl-5 isothiazole	Méthyl-2 thiazole Méthyl-4 thiazole Méthyl-3' isothiazole*	Méthyl-5 thiazole* Méthyl-4 isothiazole*

* Produits obtenus expérimentalement.

(c) *Mécanisme faisant intervenir des zwitterions tricycliques.* Wynberg et Alii pensent que des zwitterions dans lesquels les orbitales 3d du soufre sont mises en jeu, sont les intermédiaires des photoisomérisations des phénylthiophènes.¹⁹ Kojima et Maeda¹³ n'excluent pas de tels intermédiaires pour le photoréarrangements de diphenylthiazoles. Pour Ohashi et Alii,⁴ les photoréarrangements de phényl 3 isothiazole, de phényl 5 isothiazole et de diphenyl 3,5 isothiazole se font par des zwitterions tricycliques.

Le Schéma 3 représente les 4 zwitterions que peuvent donner les isothiazoles. Le Tableau 4 montre que ce mécanisme explique tous nos résultats expérimentaux.

Le zwitterion I est impliqué dans le photoréarrangement des 3 méthylisothiazoles, alors que les zwitterions II et III n'interviennent que dans le cas du méthyl-5 isothiazole.



Le fait que dans le cyclohexane, solvant peu polaire, les taux de photoisomérisations soient nettement plus faibles que dans l'éthanol ou dans la propylamine, est un argument en faveur de ces intermédiaires. Plus les zwitterions sont stabilisés par le solvant, plus il y a isomérisation.

Riou *et al.* constatent que la polarité du solvant n'a aucune influence sur la transposition du phényl-2 thiazole qui, suivant ces auteurs, se fait par un intermédiaire bicyclique.¹⁵

Cette différence d'influence de la polarité du solvant est une preuve du fait que les intermédiaires de photoréarrangement des phénylthiazoles et des méthylisothiazoles ne sont pas de même nature.

(d) *Comparaison du photoréarrangement des méthylisothiazoles et des phénylthia-*

TABLEAU 4

Isothiazoles	Photoisomères suivant ce mécanisme
Méthyl-3 isothiazole	Méthyl-2 thiazole* Méthyl-5 isothiazole Méthyl-4 thiazole
Méthyl-4 isothiazole	Méthyl-4 thiazole* Méthyl-5 isothiazole Méthyl-5 thiazole
Méthyl-5 isothiazole	Méthyl-5 thiazole* Méthyl-3 isothiazole* Méthyl-4 isothiazole* Méthyl-2 thiazole

* Produits obtenus expérimentalement.

zoles. Le Tableau 5 rassemble les résultats obtenus à partir des méthylisothiazoles et à partir des phénylisothiazoles par Dou, *et al.* d'une part,⁵ Ohashi et Alii d'autre part.⁴

Les phénylisothiazoles ne se réarrangent pas de la même façon que les méthylisothiazoles. Dou *et al.* constatent que les intermédiaires bicycliques dans lesquels le phényl est conjugué à la double liaison permettent, dans le cas des phénylisothiazoles¹⁸ comme dans celui des phénylthiazoles^{15, 16} d'expliquer la structure des produits de photoréarrangement.

On peut penser que les phénylisothiazoles se réarrangent par des intermédiaires bicycliques stabilisés par conjugaison alors que les méthylisothiazoles s'isomérisent par des intermédiaires zwitterioniques.

Les irradiations des méthylisothiazoles dans l'acétonitrile donnent les résultats suivants:

- Méthyl-3 isothiazole → pas d'isomérisation
- Méthyl-4 isothiazole → méthyl-4 thiazole (37%)
- Méthyl-5 isothiazole → méthyl-5 thiazole (12%)
méthyl-4 isothiazole (6%)

La formation anormalement importante de goudrons nous a fait écarter ces résultats de nos remarques au sujet de la polarité du solvant.

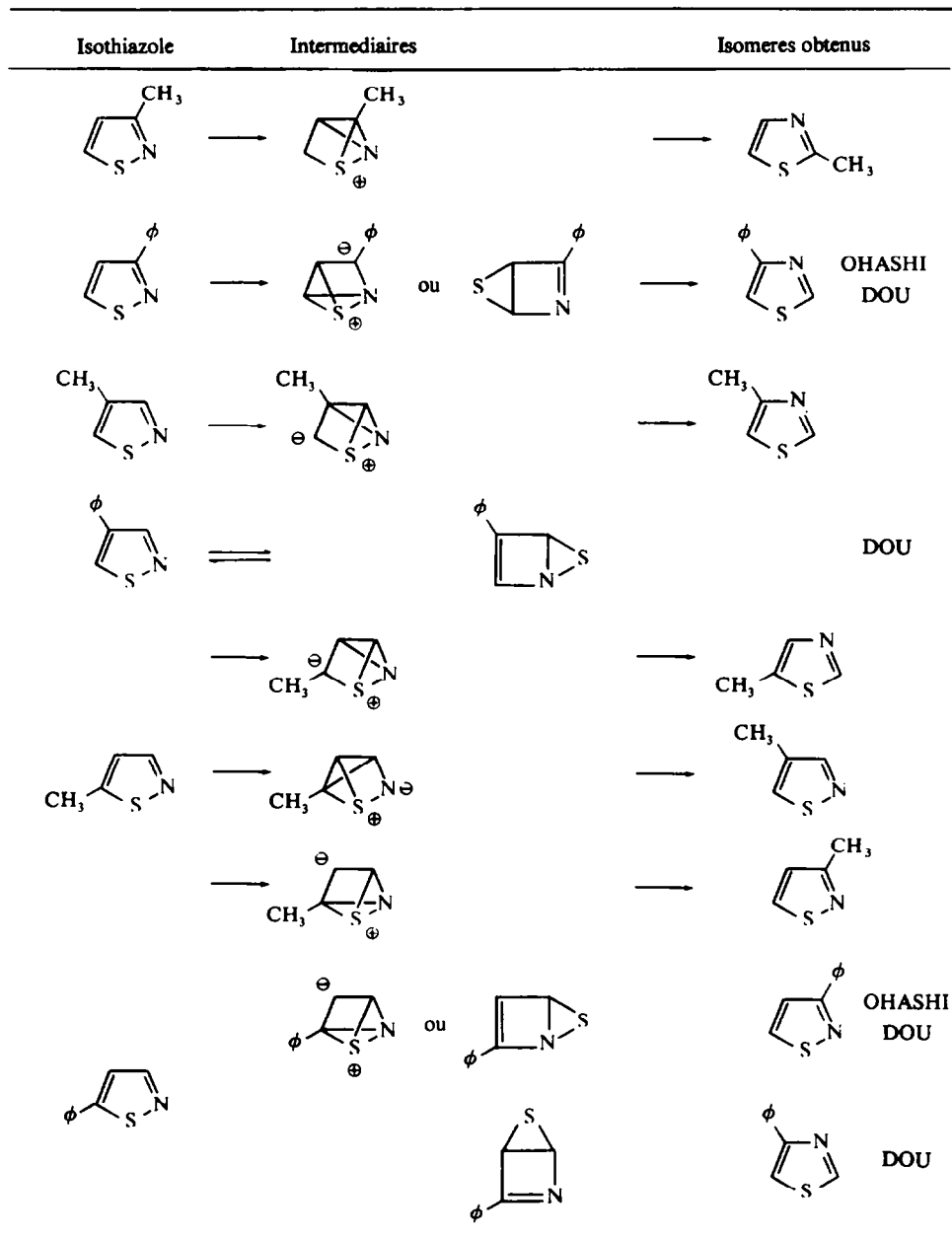
Ce raisonnement repose sur l'hypothèse que les photoréarrangements se font par un seul processus et non pas par une suite de transpositions sigmatropiques {1,3}.²⁰

Formation d'aldéhydes

Il n'y a formation d'aldéhydes que lorsque le méthyl-3 isothiazole ou le méthyl-5 isothiazole est irradié dans une amine légèrement aqueuse. Il ne se forme pas plus d'aldéhyde en milieu amine rigoureusement anhydre, qu'en milieu alcoolique aqueux.

Nous pensons que les deux aldéhydes -méthyl-2 pentène-2 al pour les solutions de propylamine, éthyl-2 héténe-2 al pour celles de n-butylamine se forment suivant le schéma réactionnel 4.

TABLEAU 5



Le réaction primaire serait la formation d'un complexe de transfert de charge entre l'isothiazole -accepteur- et l'amine -donneur-.

Il y aurait ensuite transfert d'un proton du radical cation de l'amine (vraisemblablement un de ceux portés par l'azote, ce sont les plus acides) sur le radical anion de l'isothiazole dont la densité de spin est maximum sur le carbone 5.²¹

Le radical provenant de l'amine évoluerait en imine. Par hydrolyse, cette imine conduirait à un aldéhyde qui, par aldolisation et crotonisation donnerait l'aldéhyde conjugué.

En l'absence d'isothiazole, il ne se forme pas d'aldéhyde.

L'hypothèse précédente est basée sur le fait qu'irradiés en présence de composés susceptibles de jouer le rôle d'accepteur d'électron, tels que dérivés aromatiques ou cétones aromatiques, les amines donnent des radicaux cations.

Weller a montré, en particulier par photolyse éclair, la formation du radical anion du dérivé aromatique et du radical cation de l'amine, dans le cas de l'irradiation d'anthracène, de pérylène, de tétracène et de coronène en présence de NN-diéthylaniline dans un solvant à grande constante diélectrique comme l'acétonitrile.²² Il a donné de nombreux autres exemples de réactions de ce type.^{23, 24}

Dans des solvants moins polaires, il y a inhibition de la fluorescence des dérivés aromatiques et apparition d'une nouvelle fluorescence due au complexe de transfert de charge. Ceci a fait l'objet de très nombreux travaux cités dans les références 23 et 25.

Barltrop et Owers pensent que l'acte primaire de la photoaddition de la triéthylamine sur le naphthalène est la formation du radical cation amine et du radical anion naphthalène.²⁶

D'après Davidson, un processus similaire aurait lieu lors de la photolyse d'anthracène et d'acénaphthylène en présence de Et₃N.²⁷

Bryce-Smith et Alii font intervenir un mécanisme analogue pour expliquer la formation de dérivés d'addition des amines sur le benzène.²⁸

Plusieurs NN diéthyl-naphtyl 1-amines et NN diéthyl-anthryl 9-amines forment, lorsqu'elles sont irradiées, des exciplexes intramoléculaires.²⁹

Par irradiation dans de la propylamine contenant de l'eau, de naphthalène et de benzo{b}thiophène -qui réagit avec les amines primaires et secondaires comme le naphthalène³⁷ il se forme également du méthyl-2 pentène-2 al.

D'après Cohen, lors de l'irradiation d'une cétone dans une amine, il y aurait initialement formation d'un complexe de transfert de charge qui serait à l'origine des produits de réaction.³⁰⁻³²

Cadwell,³³ Davis et Alii,³⁴ Davidson et Wilson³⁵ partagent l'opinion de Cohen; ces auteurs ont étudié la photoréduction de la fluorénone par les amines.

Wagner et Kempainen admettent que lors de la photoréduction intramoléculaire de la γ diméthylaminobutyrophénone, il y a formation d'un complexe de transfert de charge possédant un net caractère dipolaire.³⁶

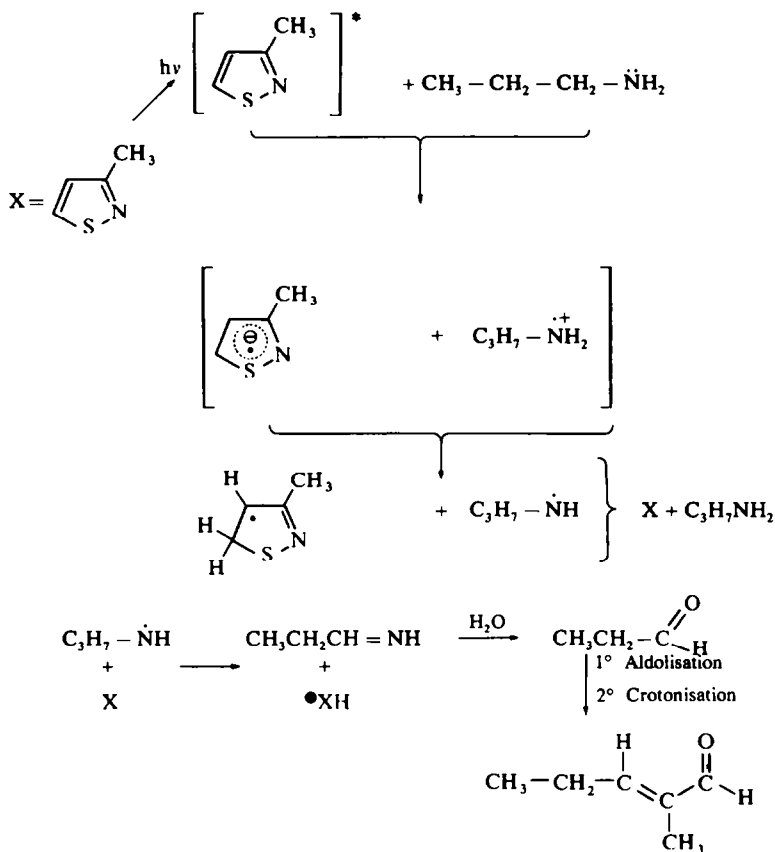
Cohen considère que la formation de diéthylamine et d'acétaldéhyde, lors de l'irradiation de la benzophénone dans la Et₃N aqueuse, est une preuve du mécanisme qu'il propose.³²

Comme dans notre cas, lors de l'irradiation de l'acide benzoyl-4 benzoïque dans des amines, la structure du composé carbonyle isolé dépend de la nature de l'amine utilisée.³¹ Il est à noter que dans ces réaction, les amines primaires sont isolables.

Que les alcools, dont le potentiel d'ionisation est supérieur à celui des amines, ne conduisent pas à des aldéhydes, est en accord avec le mécanisme proposé dans le Schéma 4.

C'est par un processus analogue que nous expliquons l'obtention de composés d'addition entre le benzo{b}thiophène et les amines, primaires et secondaires.³⁷ Le fait de ne pas isoler de produits d'addition dans le cas des méthylisothiazoles doit être dû à ce

SCHEMA 4



que de tels composés dihydro seraient instables dans les conditions de l'expérience et se réaromatiseraient en redonnant principalement le composé de départ.

CONCLUSION

Les conclusions qui peuvent être tirées de ce travail sont triples.

La première est que le comportement photochimique des isothiazoles est complètement différent de celui des furannes, des thiophènes et de celui du diphenyl-2,5 isoxazole. Le photoréarrangement des isothiazoles n'a pas lieu par un mécanisme de contraction puis expansion du cycle.

La seconde est que, suivant que le substituant du cycle isothiazolique soit un méthyle ou un phényle, il semble que les intermédiaires de photoisomérisation soient différents.

La troisième est que, suivant la position du substituant méthyle, la photoréactivité des méthylisothiazoles diffère.

Alors que le méthyl-3-isothiazole ne se réarrange pratiquement pas, les 2 autres dérivés subissent des photoisomérisations avec de bons rendements. En présence d'amine, le méthyl-3-isothiazole et le méthyl-5-isothiazole conduisent à un complexe de transfert de charge. C'est la première fois qu'est mise en évidence la formation d'un

complexe de transfert de charge entre une amine et un dérivé aromatique hétérocyclique à 5 chaînons.

Le méthyl-4 isothiazole ne donne pas de réaction de ce type. Ni les furannes, ni les méthylfurannes et les méthylthiophènes ne forment d'exciplexes avec les amines aliphatiques primaires. Le benzo{b}thiophène, qui ne se réarrange pas mais donne des composés d'addition avec les amines, a un comportement similaire à celui du méthyl-3 isothiazole vis-à-vis des amines primaires aliphatiques. Riou *et al.*¹⁵ rapportent que l'isomérisation du phényl-2-thiazole est inhibée par la propylamine et par la triéthylamine, on peut penser qu'un exciplexe se forme également dans ce cas.

Aucune explication ne peut être donnée, pour l'instant, à la différence de réactivité des méthylisothiazoles.

PARTIE EXPERIMENTALE

Irradiations des méthylisothiazoles. Les solutions à 1% en poids sont irradiées dans des réacteurs à tube plongeant en quartz avec système de barbotage d'azote.

Les lampes sont à vapeur de mercure, basse pression, HANAU NN 1544, 15 W.

Après réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite, et le brut de réaction après "filtration" sur silice, est chromatographié sur gel de silice (Merck 0.05-0.2 mm).

Les produits de réaction sont purifiés par chromatographie phase vapeur (Autoprep A 700, Colonne Carbowax 20 M 10%, longueur 3m, four à 160°C).

Le méthyl-2 thiazole, obtenu par irradiation du méthyl-3 isothiazole, est identifié à partir d'un échantillon authentique par CPV sur les colonnes suivantes:

Carbowax 20 M 10%, 3 m	} Autoprep A 700
S.E. 30 20%, 3m	
Capillaire PPG 7 G3, 100m Perkin-Elmer 154	

Pour les irradiations dans d'autres solvants que la propylamine, la caractérisation des photoproduits est faite par CPV sur capillaire Carbowax 20 M + 1% KOH, 100 m (Girdel 75 FH).

Pour les irradiations faites dans les conditions anhydres, la propylamine est séchée sur potasse, l'azote est séché par passage dans 2 tubes à actigel. Les tuyauteries et le montage sont en verre.

Les aldéhydes formés, ont été caractérisés par comparaison de leurs données spectrales avec celles d'échantillons authentiques, ainsi que par les points de fusion de leurs 2,4 D.N.P.H. Pour les irradiations anhydres ni pic correspondant à l'aldéhyde, ni 2,4 D.N.P.H. n'ont été trouvés.

Irradiations témoins. Une solution de propylamine à 10% d'eau est irradiée 24 heures. Elle reste incolore.

Après distillation totale de l'amine, le test à la dinitro-2,4-phénylhydrazine est effectué sur la phase aqueuse. Aucune trace de méthyl-2 pentène-2-al n'est mise en évidence par CPV.

3.5 g de naphthalène sont irradiés 24 hr dans 315 ml de propylamine et 35 ml d'eau. Après distillation de l'amine, la phase aqueuse donne un test positif à la 2,4 D.N.P.H. La dinitro-2,4-phénylhydrazine, recristallisée du MeOH, fond à 162° (2,4 D.N.P.H. du méthyl-2 pentène-2 al 160-162°). La même technique opératoire est utilisée dans le cas du benzo{b}thiophène. La 2,4 D.N.P.H. isolée fond à 162. De plus, dans les deux cas, un pic en CPV correspond au méthyl-2 pentène-2 al.

Synthèse du méthyl-2 pentène-2-al. A 140 g de propionaldéhyde vigoureusement agités à 0°, on ajoute 50 ml de solution de soude à 10%. L'aldol formé, extrait à l'éther est crotonisé en flacon de Claisen avec 0.1 g d'Iode (catalyseur de deshydratation). Le méthyl-2 pentène-1-al distille sous forme d'azéotrope avec l'eau. 2,4 D.N.P.H. = 162°.

Synthèse de l'éthyl-2 hexène-2-al. Le même mode opératoire est appliqué au butyraldéhyde. 2,4 D.N.P.H. = 120-121°.

Remerciements—Nous remercions le Docteur DOU pour ses échantillons de méthylthiazoles.

REFERENCES

- ¹ Etudes Photochimiques XI: A. Castellano, J. P. Carreau, A. Lablache-Combiér, B. Planckaert et G. Allan, 1972, *Tetrahedron*

- ² A. Lablache-Combiér et M. A. Remy, *Bull. Soc. Chim. France* 679 (1971)
- ³ A. Couture et A. Lablache-Combiér, *Chem. Com.* 891 (1971)
- ⁴ M. Ohashi, A. Iio, et T. Yonezawa, *Ibid.* 1148 (1970)
- ⁵ H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France* 1103 (1971)
- ⁶ B. Singh et E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6911 (1967)
- ⁷ E. E. Van Tاملen et T. H. Whitesides, *Ibid.* **90**, 3894 (1968)
- ⁸ S. Boue et R. Srinivasan, *Ibid.* **92**, 1824 (1970)
- ⁹ R. Srinivasan, *Pure Appl. Chem.* **16**, 65 (1968)
- ¹⁰ A. Couture et A. Lablache-Combiér, *Tetrahedron* **27**, 1059 (1971)
- ¹¹ H. Tiefenthaler, W. Dorscheln, H. Goth et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2244 (1967)
- ¹² H. Hiraoka et J. Picone, *Abstracts of papers of the XXIII International Congress of IUPAC, Boston*, **93**, 222 (1971)
- ¹³ M. Kojima et M. Maeda, *Chem. Comm.* 386 (1970)
- ¹⁴ G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C*, 1616 (1970)
- ¹⁵ G. Riou, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France* 0000 (1972)
- ¹⁶ M. Kojima et M. Maeda, *Tetrahedron Letters* 2379 (1969)
- ¹⁷ P. Beak et W. R. Messer, *Tetrahedron* **25**, 3287 (1969)
- ¹⁸ H. J. M. Dou et J. Metzger, Résultats non publiés
- ¹⁹ H. Wynberg, R. M. Kellog, H. Van Driel et G. E. Beckhuis, *J. M. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3501 (1967)
- ²⁰ J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. France* 1925 (1971)
- ²¹ C. Parkanyi, Résultats non publiés
- ²² A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **16**, 1 115 (1968)
- ²³ D. Rehm et A. Weller, *Israel J. Chem.* **8**, 259 (1970)
- ²⁴ D. Rehm et A. Weller, *B. Bunsenges Phys. Chem.* **73**, 834 (1969)
- ²⁵ T. Okada, H. Oshari et N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 2750 (1970)
- ²⁶ J. A. Barltrop et R. J. Owers, *Chem. Comm.* 1462 (1970)
- ²⁷ R. S. Davidson, *Ibid.* 1450 (1969)
- ²⁸ D. Bryce-Smith, M. T. Clarke, A. Gilbert, G. Kluklin et C. Manning, *Ibid.* 916 (1971)
- ²⁹ D. R. G. Brimage et R. S. Davidson, *Ibid.* 1385 (1971)
- ³⁰ S. G. Cohen et N. Stein, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3690 (1969)
- ³¹ S. G. Cohen et N. M. Stein, *Ibid.* **93**, 6542 (1971)
- ³² S. G. Cohen, N. Stein et H. M. Chao, *Ibid.* **90**, 521 (1968)
- ³³ A. Cadwell, *Tetrahedron Letters* 2121 (1969)
- ³⁴ G. A. Davis, P. A. Carapellucci, K. Szoc et J. D. Gresser, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2264 (1969)
- ³⁵ R. S. Davidson et R. Wilson, *J. Chem. Soc. B* 71 (1970)
- ³⁶ P. J. Wagner et A. E. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3085 (1969)
- ³⁷ P. Grandclaude et A. Lablache-Combiér, *Chem. Comm.* 892 (1971)