

ETUDE COMPARATIVE DES PHOTORÉACTIONS DE THIOPHÈNES ET DE FURANNES AVEC LA PROPYLAMINE^{1a}

A. COUTURE, A. DELEVALLEE et A. LABLACHE-COMBIER*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université des Sciences et Techniques de Lille, B. P. 36, 59650-Villeneuve d'Ascq, France

et

C. PÁRKÁNYL^{1b}

Department of Chemistry, The University of Texas at El Paso, El Paso, Texas 79968, U.S.A.

(Received in France 14 July 1974; Received in the UK for publication 6 August 1974)

Résumé—Les mécanismes de la formation des pyrroles obtenus par irradiation UV dans la n-propylamine du thiophène, des deux méthylthiophènes, des quatre diméthylthiophènes, du phényl-2 thiophène, du furanne, des deux méthylfurannes et des diméthyl-2,4 et -2,5 furannes sont discutés. De la comparaison de la structure des intermédiaires thiocarbonylés et carbonylés qui ont le plus de chance de se former par irradiation de ces corps, et de celle de la structure des pyrroles obtenus expérimentalement, il découle que ces corps se forment probablement à la fois par les mécanismes des Schémas 1 et 4, tant dans le cas des thiophènes que dans celui des furannes.

Abstract—Mechanisms explaining the formation of pyrroles obtained by UV irradiation of thiophen, the two methylthiophens, the four dimethylthiophens, 2-phenylthiophen, furan, the two methylfurans, and 2,4- and 2,5-dimethylfuran in the presence of n-propylamine are discussed. A comparison of the structure of thiocarbonyl and carbonyl intermediates most likely to be formed by UV irradiation of the substrates with the structure of the experimentally obtained pyrroles indicates that the formation of pyrroles from thiophenes and furans seems to follow mechanisms described in Schemes 1 and 4.

Le thiophène, ses dérivés mono-et diméthylés irradiés dans une amine primaire comme la N-propylamine sont transformés en pyrroles.² L'analyse de la structure des pyrroles ainsi obtenus nous a conduit à penser que ces corps se forment par réaction de l'amine sur un dérivé thiocarbonylé, qui serait le produit primaire de la photoréaction du thiophène (Schéma 1) et non sur le zwitterion 1 qui est, d'après Wynberg et ses collaborateurs, l'intermédiaire des réactions de photoréarrangement du thiophène.³ Un des actes primaires des photoréactions du furanne et des ses dérivés mono-et diméthylés est une contraction de cycle qui conduit suivant les cas à une cyclopropénylcétone ou à une cyclopropénylaldéhyde.^{4,5} S'il en est ainsi et si les pyrroles formés par irradiation des thiophènes dans une amine primaire se forment, par le mécanisme que nous avons proposé, les furannes correspondants, irradiés dans les mêmes conditions, devraient conduire aux mêmes pyrroles. C'est effectivement ce qui se passe.⁶

Néanmoins, tant la comparaison des pourcentages relatifs des différents pyrroles obtenus à partir de certains diméthylthiophènes et de leurs homologues furaniques, que celle de la structure des pyrroles supposés être

formés à partir d'une même imine intermédiaire, laissent apparaître des anomalies. De plus, depuis la publication de nos premiers travaux, Kellogg a proposé que le photoréarrangement d'un thiophène se fasse par torsion de la liaison formée par deux des atomes du cycle autour du plan formés par les trois autres.⁷ Dans quatre cas sur cinq l'intermédiaire réactionnel, ou l'état de transition correspondant à cette isomérisation, est un zwitterion.† L'un d'entre eux, est celui qui a été pris en considération par Wynberg et ses collaborateurs.³

Le but de cet article est de discuter le mécanisme de formation des pyrroles tant à partir des thiophènes que des furannes, à la lumière des hypothèses et des faits expérimentaux qui ont été publiés depuis nos premiers articles sur ce sujet^{2,6} et de proposer des explications aux anomalies précédemment observées.

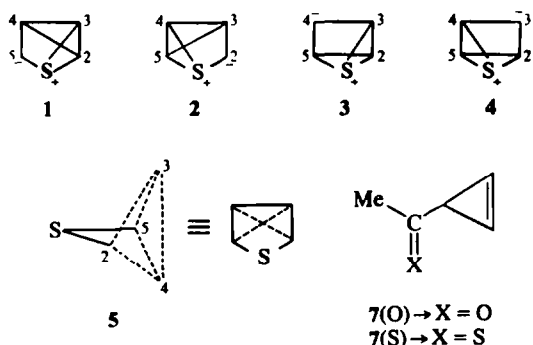
Hypothèse 1: Les pyrroles obtenus à partir des thiophènes sont formés par réaction de l'amine primaire sur un zwitterion

Dans notre premier article,² nous avons proposé un mécanisme par lequel un pyrrole peut être obtenu par action de l'amine primaire sur le carbone 2 ou sur le carbone 3 du zwitterion 1 qui est le seul que Wynberg et ses collaborateurs avaient pris en considération.³

Le Schéma 2‡ montre comment l'action d'une amine primaire sur le carbone 5 de ce zwitterion peut conduire à

† Dans le cas du thiophène non substitué 1 est équivalent à 2 et 3 à 4.

‡ Nous remercions le Dr. R. M. Kellogg de nous l'avoir suggéré⁷.



la formation d'un pyrrole. La dernière étape de ce mécanisme est identique à celle du Schéma 1.

Le Schéma 3 propose un mécanisme permettant d'expliquer la formation de pyrrole si le zwitterion intermédiaire est 3.

Si nous admettons que l'amine ne réagit que sur les carbones situés en α du soufre, il ne nous a pas été possible de trouver un mécanisme qui permette d'expliquer comment un pyrrole peut être formé par réaction de l'amine primaire sur l'intermédiaire 5 qui est la seule forme proposée par Kellogg qui ne soit pas zwitterionique.

Le Tableau 1 montre la structure des pyrroles qui doivent se former par réaction d'une amine primaire sur les carbones situés en α du soufre des zwitterions qui peuvent, a priori, être obtenus à partir des quatre diméthylthiophènes. De son analyse, il découle qu'aucune loi générale ne peut être formulée ni sur le type de zwitterion qui serait l'intermédiaire réactionnel formé préférentiellement, ni pour un type donné sur le carbone sur lequel l'attaque doit avoir lieu pour rendre compte des résultats expérimentaux. Aucune explication ne peut être fournie pour rendre compte de l'influence de la position des deux méthylés sur les stabilités relatives des

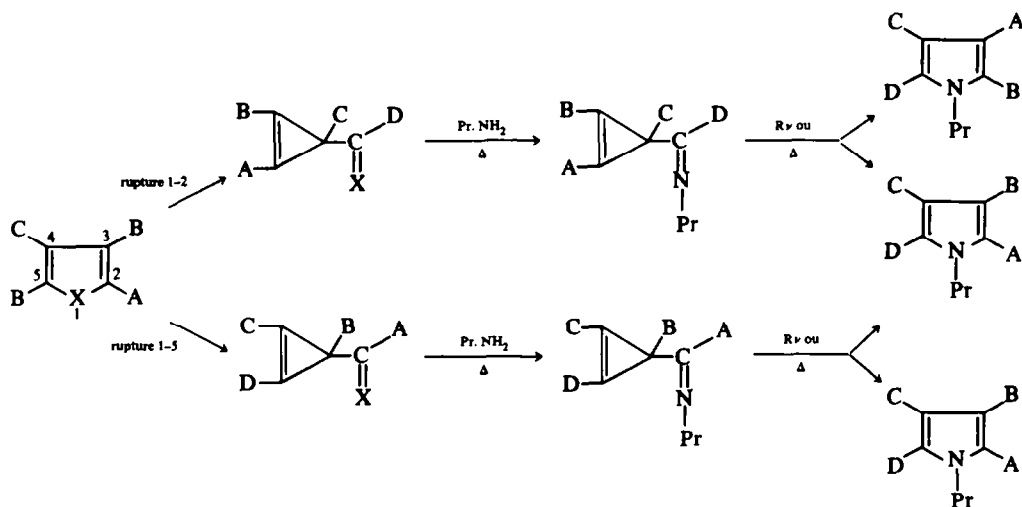


SCHÉMA 1. Des indices de valence des imines cyclopropéniques calculées suivant la méthode HMO, il découle que, dans le cas où la double liaison du cycle est substituée par un méthyle, la cyclisation se fait de telle façon que l'azote se lie préférentiellement à l'atome de carbone de la double liaison qui n'est pas substitué par le méthyle. Les facteurs stériques favorisant également cette cyclisation.

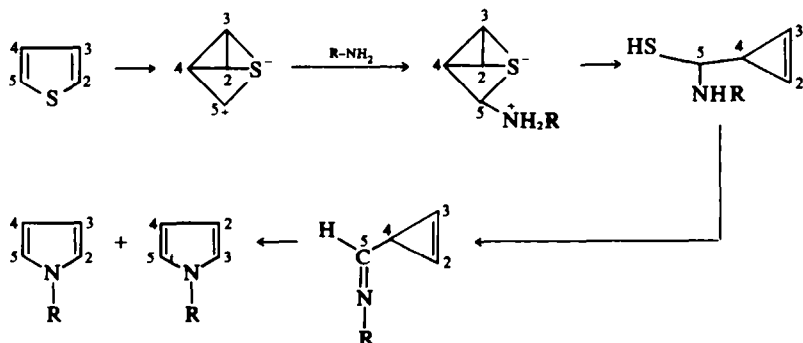


SCHÉMA 2.

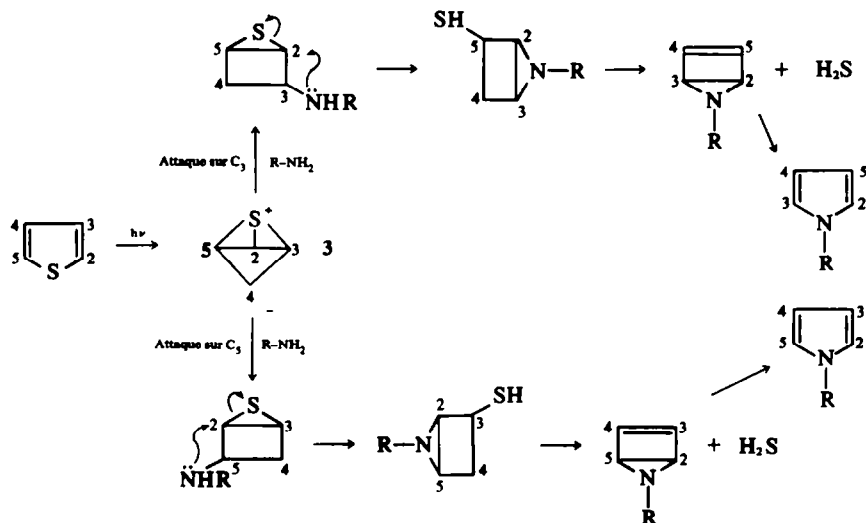


SCHÉMA 3.

Tableau 1. Structure des diméthylpyrroles devant se former par réaction d'une amine primaire sur les différents zwitterions pouvant se former à partir des diméthylthiophènes

Diméthylthiophènes	Zwitterions	Attaque sur le Carbone			
		Diméthylpyrrole obtenu*			
2·3	1	2	3	4	5
	2	2·5	2·5		2·3
	3	2·3		3·4	3·4
	4		2·5		2·3
2·4	1	2·3	2·4	3·4	2·4 + 3·4
	2	2·4 + 2·5		2·4	2·3
	3		2·4		2·4
	4	2·4	2·4		
2·5	1 = 2	2·4	2·3		2·4 + 2·5
	3 = 4		2·3		2·5
3·4	1 = 2	2·4	2·3		3·4 + 2·4
	3 = 4		2·3		3·4

Les pyrroles obtenus expérimentalement sont ceux qui sont écrits en italique

zwitterions et les points d'attaque de l'amine. Ceci conduit à penser que les pyrroles ne se forment pas par réaction nucléophile de l'amine sur un intermédiaire zwitterionique.

Hypothèse 2: Les pyrroles obtenus à partir des thiophènes et des furannes sont formés par réaction de l'amine primaire sur un dérivé thiocarbonylé dans le premier cas, carbonylé dans le second

Le Schéma 1 montre, dans le cas du thiophène et du furanne, comment cette réaction peut se dérouler. Pour pouvoir rendre compte des résultats expérimentaux qui sont résumés dans le Tableau 2, il faut admettre que les thiophènes et les furannes méthylés et diméthylés conduisent à des produits de contraction de cycle de structure bien déterminée dans chaque cas.

Hiraoka a prédit, à partir de calculs basés sur les indices de liaison π , quelles sont les cyclopropénylcétones ou aldéhydes qui ont le plus de chance d'être les produits primaires des photoréactions des méthyl et diméthylfurannes.⁵ Nous avons effectué des calculs HMO similaires à l'aide des ordinateurs IBM 360/50 et IBM 1130 dans le cas des méthyl, diméthyl et phényl thiophènes. Dans ces calculs, nous avons négligé la participation à la conjugaison des orbitales du soufre et nous avons assimilé un groupement méthyle à un hétéroatome.⁶

Nous avons de plus supposé que la contribution au système π de l'atome de soufre et celle d'un groupement méthyle sont une paire d'électron.

Nous avons adopté les paramètres suivants:⁸ $\alpha_S = \alpha + \beta$; $\beta_{CS} = 0.7\beta$; $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$; $\beta_{CMe} = 0.7\beta$; $\alpha_{CMe} = \alpha - 0.2\beta$. α et β sont respectivement les intégrales de

Tableau 2. N-Propylpyrroles obtenus par irradiation dans la propylamine des furannes et des thiophènes étudiés

Substituant du composé de départ	α	Substituant des N-propylpyrroles formés	
		Cas des Furannes ^a	Cas des Thiophènes ^b
Aucun	1 aucun		8 aucun
Méthyl-2	3 méthyl-2 (1)-méthyl-3 (8)		6 méthyl-2 (8)-méthyl-3 (1)
Méthyl-3	1 méthyl-3		7 méthyl-3
Diméthyl-2,3	non étudié		6 diméthyl-2,3
Diméthyl-2,4	1 diméthyl-2,4		6 diméthyl-2,5 (1)-diméthyl-2,4 (1)
Diméthyl-2,5	3 diméthyl-2,5 (8)-diméthyl-2,4 (1)		5 diméthyl-2,5 (8)-diméthyl-2,4 (1)
Diméthyl-3,4	non étudié		6 diméthyl-3,4

^a% total de pyrroles formés

^b Les chiffres entre parenthèses indiquent les proportions relatives des deux pyrroles obtenus, dans le cas où il s'en forme plus d'un.

Coulomb et de résonance d'un atome C conjugué et de la liaison CC, α_X est l'intégrale de Coulomb de l'orbitale atomique p_x de l'atome (ou du groupe) X, β_{XY} est l'intégrale de résonance de la liaison XY et $\alpha_{C(X)}$ est l'intégrale de Coulomb de l'atome C adjacent à X.

Dans ce mode ce calcul HMO, on peut considérer que le premier état excité résulte d'une moyenne entre le premier état excité singulet et l'état triplet de plus bas niveau d'énergie. Le Tableau 3 résume les calculs.

Les indices de liaison π à l'état fondamental et à l'état excité entre les atomes non adjacents 2 et 5 des thiophènes étudiés sont donnés dans le Tableau 4. Les résultats correspondants aux furannes considérés dans cette étude sont eux résumés par le Tableau 5.

Le Tableau 6 donne la structure des intermédiaires qui, d'après les calculs HMO, ont le plus de chance de se

former à partir des furannes et des thiophènes étudiés si l'acte primaire de la photoréaction de ces produits est une contraction de cycle. Si l'on admet que les pyrroles sont formés par le mécanisme du Schéma 1, ces intermédiaires ne permettent pas de rendre compte de la totalité des faits expérimentaux observés (Tableau 2). Par exemple, d'après les calculs, le méthyl-2 furanne et le méthyl-2 thiophène donnent par irradiation des produits de contraction de cycle qui doivent être transformés par l'amine primaire en la même imine. On doit donc s'attendre à ce que ces deux hétérocycles méthylés en 2 conduisent à un mélange identique de méthyl-2 et de méthyl-3 N-propylpyrrole. Or, on constate que les pourcentages relatifs de ces deux corps sont l'inverse dans le cas du méthyl-2 furanne de ce qu'ils sont dans celui du méthyl-2 thiophène. Cette inversion peut

Tableau 3. Indices de liaison π des méthyl, diméthyl et phényl thiophènes

Composé	Etat ^a	Indices de liaison π^b								Energie d'excitation ^c	
		1-2	1-5	2-3	3-4	4-5	2-Me	3-Me	4-Me		5-Me
Thiophène	F	0.469	0.469	0.782	0.556	0.782	—	—	—	—	1.611
	E ₁	0.234	0.234	0.391	0.778	0.391	—	—	—	—	
Méthyl-2 thiophène	F	0.472	0.422	0.757	0.543	0.791	0.229	—	—	—	1.560
	E ₁	0.212	0.248	0.433	0.750	0.370	0.283	—	—	—	
Méthyl-3 thiophène	F	0.426	0.473	0.775	0.549	0.775	—	0.193	—	—	1.544
	E ₁	0.321	0.147	0.354	0.716	0.466	—	0.273	—	—	
Diméthyl-2,3 thiophène	F	0.443	0.430	0.762	0.549	0.775	0.205	0.167	—	—	1.454
	E ₁	0.261	0.187	0.406	0.689	0.429	0.281	0.265	—	—	
Diméthyl-2,4 thiophène	F	0.474	0.376	0.752	0.539	0.782	0.231	—	0.195	—	1.545
	E ₁	0.156	0.296	0.444	0.740	0.364	0.249	—	0.229	—	
Diméthyl-2,5 thiophène	F	0.434	0.434	0.778	0.512	0.778	0.213	—	—	0.213	1.526
	E ₁	0.217	0.217	0.404	0.751	0.404	0.254	—	—	0.254	
Diméthyl-3,4 thiophène	F	0.426	0.426	0.775	0.541	0.775	—	0.187	0.187	—	1.557
	E ₁	0.213	0.213	0.400	0.743	0.400	—	0.206	0.206	—	
Phényl-2 thiophène	F	0.428	0.472	0.713	0.576	0.767	0.405 ^d	—	—	—	1.178
	E ₁	0.294	0.374	0.417	0.712	0.589	0.614 ^d	—	—	—	
Phényl-3 thiophène	F	0.481	0.459	0.724	0.515	0.794	—	0.371 ^e	—	—	1.334
	E ₁	0.401	0.335	0.375	0.566	0.730	—	0.544 ^e	—	—	

^aF: Etat fondamental; E₁: Etat électroniquement excité de plus bas niveau d'énergie

^bLa liaison la plus faible dans l'état excité (celle qui a dans cet état l'indice de liaison π la moins élevée) des thiophènes non symétriques, est écrite en italique.

^cEnergie de la transition N → V₁, exprimée en unités β .

^d2-Ph.

^e3-Ph.

Tableau 4. Indices de liaison π des liaisons les plus faibles dans l'état excité (1-2 ou 1-5) et des liaisons lointaines 2-5 des thiophènes

Composé	Etat ^a	Indices de liaison π						
		1-2	1-5	Δ_1^b	D_1^c	2-5	Δ_2^d	D_2^e
Thiophène	F	0.469	0.469	0.235	2.2	-0.391	0.695	16.6
	E ₁	0.234	0.234	—	—	0.304	—	—
Méthyl-2 thiophène	F	0.472	—	0.260	13.0	-0.370	0.643	7.9
	E ₁	0.212	—	—	—	0.273	—	—
Méthyl-3 thiophène	F	—	0.473	0.326	41.7	-0.405	0.666	11.7
	E ₁	—	0.147	—	—	0.261	—	—
Diméthyl-2,3 thiophène	F	—	0.430	0.243	5.7	-0.399	0.635	6.5
	E ₁	—	0.187	—	—	0.236	—	—
Diméthyl-2,4 thiophène	F	0.474	—	0.318	38.3	-0.380	0.644	8.1
	E ₁	0.156	—	—	—	0.264	—	—
Diméthyl-2,5 thiophène	F	0.434	0.434	0.217	-5.7	-0.356	0.629	5.5
	E ₁	0.217	0.217	—	—	0.273	—	—
Diméthyl-3,4 thiophène	F	0.426	0.426	0.213	-7.4	-0.410	0.699	17.3
	E ₁	0.213	0.213	—	—	0.289	—	—
Phényl-2 thiophène	F	0.428	—	0.134	-41.7	-0.353	0.376	-36.9
	E ₁	0.294	—	—	—	0.023	—	—
Phényl-3 thiophène	F	—	0.459	0.124	-46.1	-0.370	0.378	-36.7
	E ₁	—	0.335	—	—	0.008	—	—

^aF: Etat fondamental; E₁: Etat électriquement excité de plus bas niveau d'énergie.

^bDifférence entre l'indice de liaison dans l'état fondamental et dans le premier état excité: $p_F-p_{E_1}$, valeur moyenne de Δ_1 : 0.230.

^cDifférence par rapport à la valeur moyenne de Δ_1 , exprimée en %.

^dDifférence entre l'indice de liaison des atomes non adjacents 2 et 5 dans le premier état excité et à l'état fondamental $p_{E_1}-p_F$. Valeur moyenne de Δ_2 : 0.596.

^eDifférence par rapport à la valeur moyenne de Δ_2 , exprimée en %.

s'expliquer si l'on admet que le produit de contraction de cycle, obtenu à partir du méthyl-2 thiophène, est non seulement la thioaldéhyde 6(S) mais aussi la thiocétone 7(S) et que le méthyl-2 furanne est transformé essentiellement en l'aldéhyde 6(O). Or ceci est en contradiction avec les calculs. En effet, c'est dans le cas du méthyl-2 furanne que, dans le premier état excité, les indices de liaison π des liaisons hétéroatome-C₂ et hétéroatome-C₃ sont les plus voisines (0.147 et 0.152 respectivement⁵) et non dans celui du méthyl-2 thiophène: elles sont respectivement de 0.212 et de 0.248 dans ce cas (Tableau 3).

La probabilité de former la cétone 7(O) par rupture de la liaison 1-5 du méthyl-2 furanne est donc nettement supérieure à celle d'obtenir la thiocétone 7(S) par rupture de la liaison 1-5 du méthyl-2 thiophène.

Le phényl-2 thiophène irradié dans la propylamine est converti essentiellement en le N-propylphényl-2 pyrrole. Si ce corps provient du piégeage par l'amine du composé thiocarbonylé 8, qui a le plus de chance de se former par le mécanisme de contraction de cycle,⁵ on devrait s'attendre, a priori, à ce qu'il se forme une quantité non négligeable de N-propylphényl-3 pyrrole.

D'après les calculs, le diméthyl-2,4 furanne, le diméthyl-2,4 thiophène et le diméthyl-3,4 thiophène, irradiés dans la propylamine, doivent conduire à la même imine intermédiaire, donc aux mêmes pyrroles en proportion identique dans chaque cas. Or il n'en est rien (Tableau 2).

Hypothèse 3: Les pyrroles obtenus à partir des thiophènes et à partir des furannes sont formés par réaction de l'amine primaire sur plus d'un intermédiaire

Les furannes ne peuvent pas conduire à des zwitterions. Il a été prouvé que les furannes que nous étudions, photolysés en phase gazeuse, sont, au moins en partie, transformés en cyclopropénylcétone ou aldéhyde.^{4,5} Il y a donc tout lieu de penser, a priori, que les pyrroles qui sont obtenus par irradiation de ces furannes dans la propylamine sont, au moins en partie, formés par le mécanisme du Schéma 1.

Tsuchiya, Arai et Igeta ont synthétisé la cyclopropénylcétone 9(O) par photodécomposition de la diméthyl-3,6-pyridazine N-oxyde-1.⁹ Irradiée dans la butylamine, 9(O) est transformé en N-butyl diméthyl-2,5 pyrrole et en N-butyl diméthyl-2,4 pyrrole. Ces corps sont formés dans le rapport 2:1.^{9a} D'après ces auteurs, les pyrroles obtenus lors de l'irradiation de la pyridazine N-oxyde-1, de la méthyl-3 pyridazine N-oxyde-1 et de la méthyl-6 pyridazine N-oxyde-1 dans une amine primaire, résultent d'une réaction avec l'amine respectivement de 10(O), 6(O) et de 9(O) qui seraient les produits primaires de photodécomposition de ces pyridazines N-oxydes-1 et qui n'ont pas pu être isolés.⁹ Par irradiation de la méthyl-3 pyridazine N-oxyde-1 dans la butylamine -donc probablement à partir de 6(O)- il se forme une quantité égale de N-butyl pyrrole méthylé en 2 et méthylé en 3.^{9b} Ces travaux confirment l'hypothèse selon laquelle les pyrroles

Tableau 5. Indices de liaison π des liaisons les plus faibles dans l'état excité (1-2 ou 1-5) et des liaisons lointaines 2-5 des furannes*

Composé	Etat ^b	Indices de liaison π						
		1-2	1-5	Δ_1 ^c	D_1 ^d	2-5	Δ_2 ^e	D_2 ^f
Furanne	F	0.308	0.308	0.154	-1.3	-0.442	0.721	13.4
	E ₁	0.154	0.154	—	—	0.279	—	—
Méthyl-2 furanne	F	0.317	—	0.170	9.0	-0.420	0.672	5.7
	E ₁	0.147	—	—	—	0.252	—	—
Méthyl-3 furanne	F	—	0.306	0.194	24.4	-0.435	0.696	9.4
	E ₁	—	0.112	—	—	0.261	—	—
Diméthyl-2,3 furanne	F	—	0.277	0.157	0.6	-0.436	0.657	3.3
	E ₁	—	0.120	—	—	0.221	—	—
Diméthyl-2,4 furanne ^g	F	0.313	—	0.193	23.7	-0.407	0.660	3.8
	E ₁	0.120	—	—	—	0.253	—	—
Diméthyl-2,5 furanne	F	0.289	0.289	0.144	-7.7	-0.411	0.656	3.1
	E ₁	0.145	0.145	—	—	0.245	—	—
Diméthyl-3,4 furanne	F	0.265	0.265	0.133	-14.7	-0.419	0.706	11.0
	E ₁	0.132	0.132	—	—	0.287	—	—
Phényl-2 furanne	F	0.283	—	0.110	-29.5	-0.397	0.434	-31.8
	E ₁	0.173	—	—	—	0.037	—	—
Phényl-3 furanne	F	—	0.302	0.145	-7.1	-0.420	0.524	-17.6
	E ₁	—	0.157	—	—	0.104	—	—

*Les calculs ont été effectués à l'aide des paramètres utilisés par Hiraoka:⁵ $\alpha_0 = \alpha + 2\beta$; $\alpha_{C(O)} = \alpha + 0.2\beta$; $\alpha_{Me} = \alpha + 3\beta$; $\alpha_{C(Me)} = \alpha - 0.1\beta$; $\beta_{CO} = 0.6\beta$; $\beta_{CMe} = \beta$. Ces paramètres sont quelque peu différents de ceux utilisés dans notre article précédent⁸ et dans celui-ci, dans le cas des thiophènes. Nous les avons choisis uniquement pour nous conformer à la façon dont Hiraoka a fait ses calculs.⁵ Dans le cas des furannes photoexcités-ainsi que dans celui des thiophènes correspondants photoexcités-l'indice de liaison π 2-5 est le seul indice de liaison entre atomes non adjacents qui ait une valeur positive.

^bF état fondamental; E₁ état électriquement excité de plus bas niveau d'énergie.

^cDifférence entre l'indice de liaison dans l'état fondamental et dans le premier état excité: $p_F - p_{E_1}$, valeur moyenne de Δ_1 : 0.156.

^dDifférence par rapport à la valeur moyenne de Δ_1 , exprimée en %.

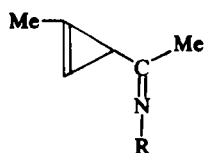
^eDifférence entre l'indice de liaison des atomes non adjacents 2 et 5 dans le premier état excité et à l'état fondamental $p_{E_1} - p_F$. Valeur moyenne de Δ_2 : 0.636.

^fDifférence par rapport à la valeur moyenne de Δ_2 , exprimée en %.

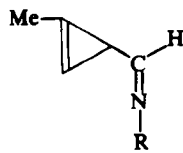
^gCertaines des valeurs calculées par Hiraoka dans le cas de ce composé,⁵ ne sont pas exactes.

obtenus par irradiation de furannes dans une amine primaire peuvent être, au moins en partie, formés à partir d'une cyclopropénylcétone ou aldéhyde.

Si l'on admet que les imines **10(Pr)** et **10(Bu)** doivent donner la même proportion de N-alkyl diméthyl-2,4 pyrrole et de N-alkyldiméthyl-2,5 pyrrole et que de même les imines **11(Pr)** et **11(Bu)** doivent donner la même proportion de N-alkylméthyl-2 pyrrole et de N-alkylméthyl-3 pyrrole, il découle de la comparaison des résultats (Cf Tableau 2) et des résultats d'Igeta et de ses collaborateurs⁹ que les pyrroles obtenus à partir du diméthyl-2,5 furanne et du méthyl-2 furanne ne peuvent pas être formés uniquement par réaction sur l'amine



10(Pr) → R = Pr
10(Bu) → R = Bu



11(Pr) → R = Pr
11(Bu) → R = Bu

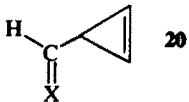

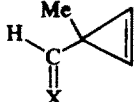
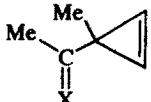
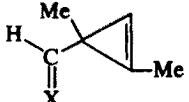
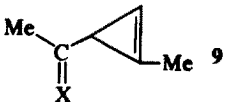
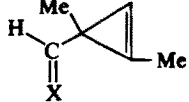
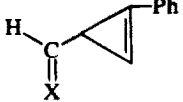
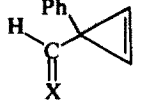
primaire des produits de contraction de cycle de ces hétérocycles, qui sont respectivement **9(O)** et **6(O)**.

Il ressort de cette comparaison et de la discussion de l'hypothèse 2 que les pyrroles obtenus dans certains cas, particulièrement ceux formés à partir du méthyl-2, du phényl-2, du diméthyl-2,5, du diméthyl-3,4 thiophène et du diméthyl-2,4 et du diméthyl-2,5 furanne, gardent la "mémoire" de la structure du dérivé à partir duquel ils sont formés et que ceci ne peut s'expliquer en supposant que ces pyrroles résultent uniquement de la réaction de l'amine primaire sur un produit de contraction de cycle. Ces faits nous conduisent à penser que -au moins dans certains cas et au moins partiellement- les pyrroles se forment par un mécanisme différent de celui du Schéma 1.

Le Schéma 4 propose un mécanisme permettant d'expliquer que des pyrroles, conservant la structure initiale du squelette carbone, puissent se former à partir de thiophènes ou de furannes.

Ce mécanisme implique que l'acte photochimique primaire soit la formation d'un composé bicyclique. Un tel produit se forme effectivement par irradiation du tetrakis pfluorométhyl thiophène¹⁰ et du N-méthylcyano-2 pyr-

Tableau 6. Produits formés par la contraction de cycle qui, d'après les calculs des indices de liaison π (Tableau 3), a le plus de chance de se produire

Substituant du composé de départ	Produits de contraction de cycle
aucun	 20
méthyl-2	 6
méthyl-3	
diméthyl-2,3	
diméthyl-2,4	
diméthyl-2,5	 9
diméthyl-3,4	
phényl-2	
phényl-3	

role.¹¹ Des réactions similaires à celles de la seconde étape, transformations d'un époxyde en une aziridine, ont été décrites.¹² On peut penser qu'elles peuvent se généraliser à des thioépoxydes.

Suivant la nature du produit de départ, la réaction se déroulerait suivant le mécanisme du Schéma 1, chemin A, ou suivant celui du Schéma 4, chemin B. On peut supposer que dans certains cas, ces deux mécanismes soient compétitifs.

Nous avons essayé de prévoir par un calcul HMO par

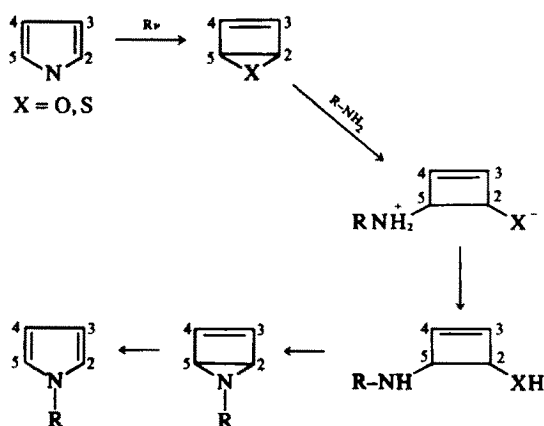


SCHÉMA 4.

lequel des deux chemins de la réaction a le plus de chance de se produire.

Les indices de liaison π des liaisons les plus faibles dans l'état excité (1-2 ou 1-5) et des liaisons entre les atomes non liés à l'état fondamental 2 et 5 sont indiqués dans le Tableau 4 dans le cas des thiophènes étudiés, dans le Tableau 5 dans celui des furannes. Il ressort de leur analyse que dans chaque cas l'indice de liaison entre les atomes 2 et 5 est positif dans l'état excité, donc que l'intermédiaire bicyclique postulé dans le Schéma 4 peut se former lors de la photoexcitation des hétérocycles considérés.

Le chemin A sera favorisé dans le cas où la liaison entre l'hétéroatome et l'un des carbones qui lui est adjacent (c'est-à-dire la liaison 1-2 ou la liaison 1-5), pourra être facilement rompue lorsque l'hétérocycle sera photoexcité. Ceci se produira dans les cas où l'indice de liaison π dans l'état excité de la liaison 1-2 ou de la liaison 1-5 sera très faible et, ou, dans ceux dans lesquels la différence Δ_1 (Tableaux 4 et 5) entre l'indice de liaison π de la liaison considérée à l'état fondamental et à l'état excité sera très grande.

Le chemin B sera le chemin réactionnel préférentiel quand l'indice de liaison π entre les atomes 2 et 5 sera positif et très élevé dans l'état excité, et, ou, quand la différence Δ_2 (Tableaux 4 et 5) entre cet indice à l'état excité et à l'état fondamental sera très élevé.

Ces calculs des indices de liaison π (Tableaux 4 et 5) permettent de rendre compte d'un certain nombre de résultats expérimentaux. Dans le cas du méthyl-3 thiophène et du méthyl-3 furanne, le seul produit de la réaction est le N-propylméthyl-3 pyrrole. C'est le seul qui puisse être formé tant par le chemin A que par le chemin B. D'après les calculs ce serait le Schéma A qui serait le plus probable. Dans le cas du diméthyl-2,3 thiophène et du diméthyl-2,3 furanne, les deux mécanismes semblent également probables et doivent conduire au N-propyldiméthyl-2,3 pyrrole. Ce corps est effectivement celui qui se forme à partir du dérivé thiophénique. Le comportement de son homologue oxygéné n'a pas été étudié. Dans le cas du diméthyl-2,5 thiophène et du

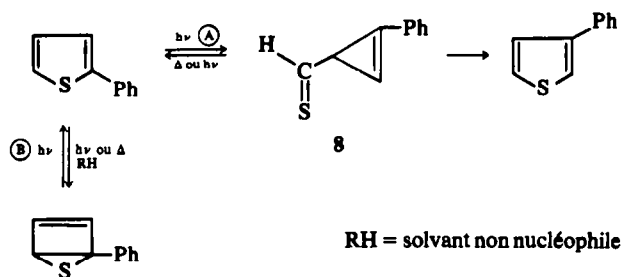


SCHÉMA 5.

diméthyl-2,5 furanne, le chemin A conduit à un mélange de *N*-propyldiméthyl-2,4 et 2,5 pyrroles alors que seul le second isomère peut être formé par le chemin B. Il ressort des tableaux 4 et 5 que la réaction peut se dérouler par les deux mécanismes, mais que celui du Schéma 4 (chemin B) est un peu plus probable. Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux puisqu'il se forme dans les deux cas 8 fois plus de pyrroles diméthylés en 2,5 qu'en 2,4. Dans le cas du diméthyl-3,4 thiophène et du diméthyl-3,4 furanne, le chemin le plus probable est le chemin B. Ceci permet de rendre compte du fait que seul le *N*-propyldiméthyl-3,4 pyrrole se forme à partir du dérivé thiophénique. Le comportement de son homologue furannique n'a pas été étudié. Dans le cas des phényl-2 et -3 thiophènes le chemin B est légèrement plus probable que le chemin A. Ceci permet d'expliquer les résultats expérimentaux observés à partir du phényl-2 thiophène; irradié dans la propylamine, ce corps est transformé essentiellement en *N*-propylphényl-2 pyrrole. L'intermédiaire bicyclique, qui est celui qui a le plus de chance de se former, est piégé par l'amine et conduit au pyrrole phénylé en 2. Lorsque la réaction se déroule dans un solvant moins nucléophile, aucun intermédiaire n'est, piégé, et, puisque le thioaldéhyde 8 peut s'isomériser en phényl-3 thiophène, alors que l'intermédiaire bicyclique redonne le produit de départ, l'équilibre représenté par le Schéma 5 est déplacé vers le phényl-3 thiophène qui est photostable.³ Ce raisonnement est en accord avec le faible rendement quantique de l'isomérisation du phényl-2 thiophène en phényl-3 thiophène en phényl-3 thiophène.³

Les calculs effectués ne permettent pas de rendre compte de façon correcte du comportement relatif de deux groupes de produits. A partir du méthyl-2 thiophène et du méthyl-2 furanne, le *N*-propyl-méthyl-2 et le *N*-

propylméthyl-3 pyrrole doivent se former par le chemin A, alors que seul le premier corps peut être obtenu par le chemin B. D'après les calculs, résumés dans les Tableaux 4 et 5, la réaction peut se dérouler dans les deux cas par les deux mécanismes. Le *N*-propylméthyl-2 pyrrole devrait donc être le produit principal de la réaction de ces corps photoexcités avec la propylamine. C'est ce que l'on observe expérimentalement dans le cas du méthyl-2 thiophène. Pour rendre compte de la formation préférentielle du pyrrole méthylé en 3 à partir du méthyl-2 furanne, on peut supposer: soit qu'il y a photoisomérisation du méthyl-2 furanne en méthyl-3 furanne avant réaction avec l'amine. Ceci est exclu car dans le furanne, qui n'a pas réagi, on ne trouve que du méthyl-2 furanne;⁸ soit que le *N*-propylméthyl-2 pyrrole se réarrange en *N*-propylméthyl-3 pyrrole. Cette réaction est, compte tenu des travaux effectués sur les pyrroles, très peu probable par voie photochimique,⁴ mais peut, a priori, se dérouler thermiquement.¹³ On voit pourtant mal, pourquoi ceci se produirait dans ce cas et non pas dans d'autres; soit que le chemin A soit nettement plus probable que le chemin B. Ceci n'apparaît pas dans les calculs; soit que le chemin B soit remplacé dans ce cas par le chemin B' (Schéma 6). On voit pourtant mal pourquoi ceci se produirait dans ce cas et non pas dans d'autres. Nous n'avons pas envisagé de façon générale un tel schéma réactionnel, car il n'existe pas dans la littérature, à notre connaissance, d'exemple de réactions se déroulant suivant ce processus.

La différence de la structure des pyrroles obtenus à partir du diméthyl-2,4 thiophène et du diméthyl-2,4 furanne est encore plus difficile à expliquer que celle envisagée dans les cas précédents.

D'après les calculs, les deux mécanismes réactionnels

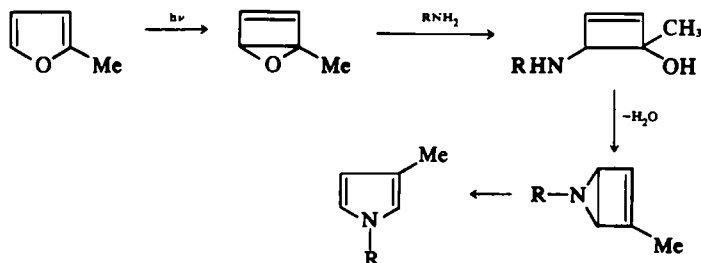


SCHÉMA 6.

sont également probables. Pour expliquer que seul le N-propyldiméthyl-2,4 pyrrole se forme à partir du dérivé furannique, il faut admettre que dans ce cas le chemin réactionnel préférentiel est le chemin B. Pour pouvoir rendre compte de l'obtention de N-propyldiméthyl-2,5 pyrrole, à partir du dérivé thiophénique il faut admettre que l'intermédiaire du mécanisme par contraction de cycle (chemin A) est la thiocétone 9(S) et non, comme le laisse prévoir les calculs résumés dans le Tableau 3, une thioaldéhyde (Tableau 6).

Le fait que dans ces deux cas les prévisions théoriques soient en désaccord avec l'expérience peut être dû à ce que les approximations utilisées dans les calculs sont dans ces deux cas trop grossières. Nous constatons néanmoins que le mode de calcul utilisé, quoique très simple, apporte dans les autres cas des informations confirmées par l'expérience.

Photoreaction du diphenyl-3,5 isoxazole et du diphenyl-2,5 oxazole en présence de propylamine

Tant les travaux d'Igeta et de ses collaborateurs,⁹ que

les photoréactions des furannes que nous avons décrites dans la première partie de cet article, tendent à prouver que lorsqu'un dérivé carbonilé, résultant de la contraction du cycle furannique, est mis en présence d'une amine primaire, il est transformé en pyrrole.

Il est bien connu que le diphenyl-3,5 isoxazole est isomérisé par irradiation en l'aroylaziridine 12 qui peut à son tour redonner le produit de départ ou être photoréarrangé en diphenyl-2,5 oxazole.^{4,14}

Nous avons voulu voir si 12 peut ou non être piégé par une amine primaire. Nous avons pour cela irradié, dans la propylamine, le diphenyl-3,5 isoxazole et son produit de contraction de cycle, 12. Le Schéma 7 résume les résultats expérimentaux. Dans les deux cas il se forme une quantité très faible, de l'ordre de 1%, de N-propyldiphenyl-2,5 imidazole. Aucune trace de pyrazole isomère n'a pu être détectée par chromatographie sur couche mince. Par analogie avec les travaux de Padwa et de Smolanoff, résumés par le Schéma 8,¹⁵ il y a tout lieu de penser que cet imidazole provient de la photolyse de l'imine intermédiaire 15, elle-même formée par réaction thermi-

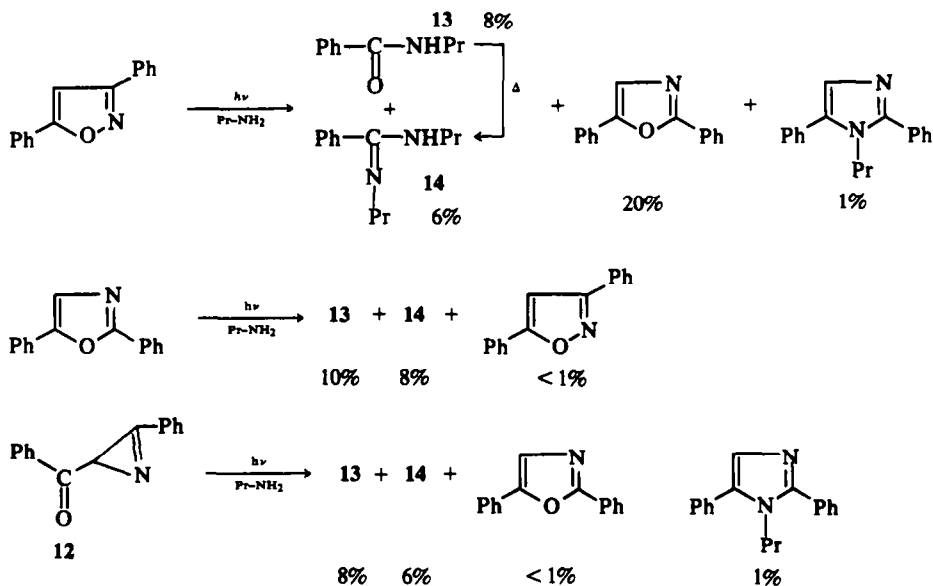


SCHÉMA 7.

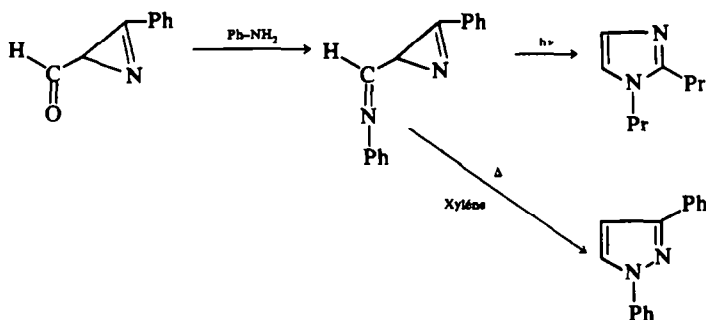
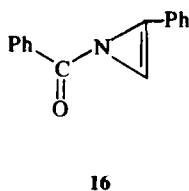
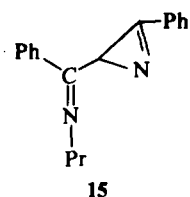


SCHÉMA 8.

que de la propylamine sur 12. Les produits principaux de ces deux réactions photochimiques sont 13 et 14. 14 provient d'une réaction thermique de 13 avec la propylamine.

La photolyse du diphenyl-2,5 oxazole dans la propylamine conduit essentiellement à 13 et 14. Etant donné que le diphenyl-3,5 isoxazole et que 12 peuvent être isomérisés en diphenyl-2,5 oxazole¹³ et que de l'acide benzoïque est formé par photolyse de ce corps dans l'éthanol ou du benzène,¹⁶ on peut penser que 13 et 14 proviennent d'une photodégradation de l'oxazole. La non obtention de pyrazole ou d'imidazole lors de l'irradiation dans la propylamine du diphenyl-2,5 oxazole peut être considérée comme une confirmation de l'hypothèse selon laquelle l'aroylazirine 12 n'est pas le principal des intermédiaires par lequel cet oxazole se photoréarrange.¹⁶ On peut se demander si 13 ne proviendrait pas d'une réaction de l'amine avec le dérivé antiaromatique 16.



Conclusion

La conclusion qui découle de l'analyse critique des résultats expérimentaux et des prévisions théoriques précédemment décrits, est qu'il semble que les pyrroles obtenus tant à partir du thiophène, du furanne, que de leurs dérivés mono et diméthylés et que du phényl-2 thiophène se forment par deux mécanismes concurrentiels: dans le premier, l'acte photochimique primaire est une contraction de cycle (Schéma 1, chemin A), dans le second (Schéma 4, chemin B) c'est la formation d'un intermédiaire bicyclique. Nous avons exclu l'hypothèse selon laquelle les thiophènes réagissent avec l'amine sous forme zwitterionique car; les furannes, corps qui ne peuvent donner des zwitterions, irradiés dans les mêmes conditions que les thiophènes, donnent des réactions très analogues à celles des hétérocycles soufrés; aucun mécanisme général ne peut être proposé pour expliquer la formation des pyrroles à partir de ces intermédiaires; les méthylisothiazoles, composés qui se photoisomérisent par l'intermédiaire de zwitterions,¹⁷ ne sont pas transformés en imidazole ou en pyrazole par irradiation dans la propylamine.

Les travaux d'Hiraoka¹ et ceux de Tsuchiya et de ses collaborateurs⁹ amènent à penser que les furannes réagissent, au moins en partie, suivant le premier des deux mécanismes (Schéma 1, chemin A). Le fait qu'il puisse être généralisé aux thiophènes étudiés n'a pas pu être prouvé de façon formelle. Aucun intermédiaire de photoisomérisation de ces produits n'a pu être détecté par photolyse éclair, ni piégé par d'autres corps que les amines primaires.

Le second mécanisme (Schéma 4, chemin B) n'est

qu'hypothétique. Il a été proposé pour rendre compte de l'effet de "mémoire" observé lors de l'irradiation de certains des corps étudiés. Si des pyrroles sont formés par ce mécanisme, on peut se demander pourquoi les phénylthiazoles, les phénylisothiazoles et le diphenyl-2,5 oxazole irradiés dans la propylamine ne conduisent pas à des pyrazoles ou à des imidazoles. Il a en effet été proposé que ces corps se photoréarrangent par l'intermédiaire de composés bicycliques.^{4,18-20} Deux explications peuvent être données à cela ou bien ces hétérocycles ne se photoisomérisent pas par l'intermédiaire de composés bicycliques. Maeda et Kojima pensent que les phénylthiazoles et les phénylisothiazoles se photoisomérisent par l'intermédiaire de zwitterions²¹ et non de composés bicycliques comme le propose Metzger, Vernin et leurs collaborateurs.^{18,19} Ou bien la réactivité des intermédiaires bicycliques formés à partir de ces corps, vis-à-vis de la propylamine, est faible.

PARTIE EXPERIMENTALE

Photoréactions des furannes et du phényl-2 thiophène avec la propylamine

Le furanne, le méthyl-2 furanne et le diméthyl-2,5 sont des produits commerciaux. Le méthyl-3 furanne a été synthétisé suivant la méthode de Burns.²² Le diméthyl-2,4 furanne a été obtenu par pyrolyse de la sultone de l'acide méthyl-2 hydroxy-4 pentadiène 1-3 sulfonique-1.²³ Le phényl-2 thiophène a été préparé par photolyse de l'iodo-2 thiophène dans du benzène²⁴ (35% de rendement). Le Tableau 7 donne les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaire des maxima d'absorption des thiophènes et de certains des furannes étudiés.³⁰ Les analyses ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du CNRS. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil JEOL C60 HL. Le solvant utilisé a été CCl₄ avec le TMS comme référence interne. Le mode opératoire utilisé au cours de ces réactions a été identique à celui employé lors de la synthèse de pyrroles à partir du thiophène et de ses dérivés mono et diméthylés.²

Des solutions de 2% de l'hétérocycle dans la propylamine ont été irradiées pendant douze heures avec une lampe plongeante à vapeur de mercure basse pression Hanau N-N-1544 de 15 watts. La lampe est séparée de la solution dans laquelle barbotte de l'azote par une gaine de quartz. Le réacteur contient 300 ml de solution. Une fois l'irradiation terminée, l'amine est distillée. Le

Tableau 7. Longueurs d'onde et coefficients d'absorption molaire des maxima d'absorption des thiophènes et de certains des furannes étudiés (s'après Hirayama³⁰)

Produits de départ	$\lambda_{\max}(\text{Å})$	$\log \epsilon$
Thiophène	2310	3.8
Méthyl-2 thiophène	2340	3.9
Méthyl-3 thiophène	2350	3.7
Diméthyl-2,3 thiophène	2330	3.8
Diméthyl-2,4 thiophène	2370	3.8
Diméthyl-2,5 thiophène	2360	3.9
Diméthyl-3,4 thiophène	2380	3.8
Furanne	2000	4.0
	2520	0.0
Méthyl-2 furanne	2120	4.1
	2180	4.4
Diméthyl-2,5 furanne	2650	0.1

résidu est filtré sur gel de silice. Les différents pyrroles sont ensuite isolés par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un appareil Varian Autoprep A 700 et d'une colonne de 3 mètre de long, du type SE 52.

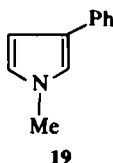
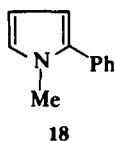
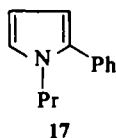
Les pyrroles formés à partir des furannes étudiés, à l'exception du furanne, (Tableau 2) ont été identifiés par leur spectre de RMN² et par comparaison de leur temps de rétention en CPV analytique (FEM modèle 810, colonne SE 30), avec celui des corps isolés à partir des thiophènes.²

Le N-propylpyrrole synthétisé à partir du furanne a été caractérisé par CPV analytique et par comparaison de son spectre de masse avec celui du N-propylpyrrole obtenu à partir du thiophène.

Les rendements des réactions sont données sur le Tableau 2.

Réaction du phényl-2 thiophène (rendement 8%). Le N-propylphényl-2 pyrrole 17 a été caractérisé par comparaison de son spectre de RMN avec celui du N-méthylphényl-2 pyrrole 18²⁵ et avec celui du N-méthylphényl-3 pyrrole 19.²⁶ Analyse (C₁₃H₁₃N) Calculé: C, 84.28; H, 8.16; N, 7.56; Trouvé: C, 84.26; H, 8.22; N, 7.33%.

Corps	Déplacements chimiques des protons (en ppm/TMS)			
	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅
17	—	6.44	6.30	6.70
18	—	6.40	6.28	6.66
19	6.95	—	6.68	—



Photoréactions du diphenyl-3,5 isoxazole, du phényl-2 benzoyl-3 azirine-1 12) et du diphenyl-2,5 oxazole

Le diphenyl-2,5 oxazole est acheté. Le diphenyl-3,5 isoxazole a été synthétisé par la méthode de Rao et Krishna.²⁷ 12 a été préparé par photolyse dans le benzène du diphenyl-3,5 isoxazole selon le processus décrit par Singh et Ullman.¹⁴ Le N-propyldiphenyl-2,5 imidazole est obtenu par alkylation selon Kunckell²⁸ du diphenyl-2,5 imidazole, lui-même synthétisé d'après le mode opératoire décrit par Burtles et Pyman.²⁹ Synthèse du N-propyldiphenyl-3,5 pyrazole: 8.5 g d'oxalate de propylhydrazine sont traités par une solution de 5 g de KOH dissous dans 5 ml d'eau. A la solution précédente, on ajoute 100 ml d'éthanol et 3.5 g de dibenzoylméthane. Le mélange est agité pendant 1 h puis chauffé à reflux pendant 1 h et demie. Après refroidissement, on lave le brut réactionnel avec 100 ml de solution saline aqueuse saturée, puis on l'extrait à l'éther. Après séchage de l'éther sur MgSO₄, puis évaporation de ce solvant, on obtient une huile qui distille à 188°C sous 6 mg Hg. Son analyse et son spectre de RMN correspondent à celui du N-propyldiphenyl-3,5 pyrazole.

RMN: Singulet à 6.75 ppm, Intensité 1 → H du cycle pyrazolique Massif non résolu entre 8.4 et 7.42 ppm. Intensité 11 → Haromatiques, Triplet à 4.10 ppm, Intensité 2 → H sur C_α, Multiplet

à 1.75 ppm, Intensité 2 → H sur C_β, Triplet à 0.95 ppm, Intensité 3 → H sur C_γ, Analyse (C₁₈H₁₈N₂), Calculé: C, 82.40; H, 6.92; N, 10.68; Trouvé: C, 82.15; H, 6.73; N, 10.58%.

Le mode opératoire d'irradiation est le même qu'en A.

La présence ou l'absence de N-propyldiphenyl-2,5 imidazole et de N-propyldiphenyl-3,5 pyrazole dans les bruts réactionnels obtenus après évaporation de la propylamine, a été mis en évidence par comparaison en CCM SiO₂, éluant: éther-éther de pétrole 3-10) du R_f des produits de la réaction avec celui des échantillons synthétisés séparément. (Ces produits ne peuvent être détectés en CPV, car, dans les conditions dans lesquelles nous travaillons, ils se décomposent sur la colonne). Les produits volatiles ont été isolés par CPV préparative comme dans le cas A. Les produits d'isomérisation ont été caractérisés par comparaison de leur temps de rétention en CPV analytique et de leur R_f en CCM avec ceux des produits synthétisés séparément.

Les produits de coupure 13 et 14 ont été caractérisés par comparaison de leurs spectres RMN et IR avec ceux d'échantillons synthétisés par ailleurs; 13 par action du chlorure de benzoyle sur la propylamine, 14 par chauffage à reflux de 13 dans la propylamine.

Les pourcentages relatifs des différents produits obtenus au cours de ces trois photoréactions sont indiqués sur le Schéma 8.

Remerciements—Les auteurs remercient M. le Dr. L. Bouscasse, M. K. S. Raghuveer et M. R. E. Trammel pour l'aide qu'ils leur ont apportée dans l'exécution des calculs et la Fondation Robert A. Welch de Houston, Texas, pour son support financier (Bourse n. AH-461). Les auteurs remercient également le CNRS d'avoir fourni une bourse permettant à l'un d'entre nous (C.P.) d'effectuer un séjour à Marseille et le Ministère Français des Affaires Etrangères d'avoir accordé une bourse de voyage à C. P. Les auteurs remercient enfin le Dr. G. Vernin pour sa lecture critique de ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Ce travail constitue le XXVème article de la série "Etudes Photochimiques" des chercheurs Lillois. Etudes photochimiques, XXI: A. Lablache-Combiér et B. Planckaert, *Bull. Soc. Chim. France* 225 (1974); Etudes photochimiques, XXII: J. C. Ronfard-Haret, A. Lablache-Combiér, C. Chachaty, *J. Phys. Chem.* 78, 899 (1974); Etudes photochimiques, XXIII: A. Couture, A. Lablache-Combiér et H. Ofenberg, *Tetrahedron Letters* 2497 (1974); Etudes photochimiques, XXIV: C. Chachaty, J. C. Ronfard-Haret, A. Lablache-Combiér, J. P. Quaegebeur et H. Ofenberg, *Chem. Comm.*, 2497 (1974). ²Professeur associé au Laboratoire de Chimie Organique A, associé au CNRS, L. A. 126, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Centre de Saint-Jérôme, 13397-Marseille France.
- ³A. Couture et A. Lablache-Combiér, *Chem. Comm.* 524 (1969); *Tetrahedron* 27, 1059 (1971)
- ⁴H. Wynberg, R. M. Kellogg, H. Van Driel et G. E. Beekhuis, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3501 (1967)
- ⁵Pour revues sur ce sujet voir: A. Lablache-Combiér et M. A. Rémy, *Bull. Soc. Chim. France* 679 (1971); A. Lablache-Combiér, *l'Actualité Chimique*, n° 7, 9 (1973)
- ⁶H. Hiraoka, *J. Phys. Chem.* 74, 574 (1970)
- ⁷A. Couture et A. Lablache-Combiér, *Chem. Comm.* 891 (1971)
- ⁸R. M. Kellogg, *Tetrahedron Letters* 1429 (1972)
- ⁹P. Grandclaoudon, A. Lablache-Combiér et C. Párkányi, *Tetrahedron* 29, 651 (1973)
- ¹⁰T. Tsuchiya, H. Arai et M. Igeta, *Chem. Comm.* 550 (1972); *Chem. Pharm. Bull.* 29, 1516 (1973); *Tetrahedron* 29, 2747 (1973)

- ¹⁰J. Heicklen, H. A. Wiebe et S. Braslavsky, résultats non publiés
- ¹¹H. Hiraoka, *Chem. Comm.* 1610 (1971)
- ^{12a}D. Ghuy-Giao, A. Verdier et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. France* 2337 (1969); ^bJ. Brois, *J. Org. Chem.* 27, 3532 (1962); ^cO. C. Dermer et G. E. Ham, *Ethyleneimine and other Aziridines. Chemistry and Applications*, Academic Press, New York (1969) p.1
- ¹³I. A. Jacobson, Jr. et H. B. Jensen, *J. Phys. Chem.* 68, 3068 (1964)
- ¹⁴B. Singh et E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 6911 (1967)
- ¹⁵A. Padwa, J. Smolanoff et A. Tremper, *Tetrahedron Letters* 29 (1974)
- ¹⁶M. Kojima et M. Maeda, *Tetrahedron Letters* 2379 (1969)
- ¹⁷A. Lablache-Combier et A. Pollet, *Tetrahedron* 27, 1059 (1971)
- ¹⁸C. Riou, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France* 2673 (1972)
- ¹⁹G. Vernin, C. Riou, H. J. M. Dou, L. Bouscasse, J. Metzger et G. Loridan, *Bull. Soc. Chim. France* 1743 (1973); C. Riou, J. C. Poite, G. Vernin et J. Metzger, *Tetrahedron* 30, 879 (1974)
- ²⁰P. Beak et W. R. Messer, *Tetrahedron* 25 3287 (1969)
- ²¹M. Maeda et M. Kojima, *Tetrahedron Letters* 3523 (1973)
- ²²D. M. Burns, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 628 (1963)
- ²³T. Morel et P. E. Verkade, *Rec. Trav. Chim.* 70, 35 (1951)
- ²⁴L. Benati et M. Tieco, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 24, 45 (1966)
- ²⁵S. Wawzonek et G. R. Hansen, *J. Org. Chem.* 31, 3580 (1966)
- ²⁶A. Holý et Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 30, 346 (1965)
- ²⁷R. Rao et K. S. R. Krishna Moham, *Indian J. Chem.* 6, 66 (1968)
- ²⁸F. Knuckell et P. Donath, *Ber.* 34, 1829 (1901)
- ²⁹F. Burtles et E. Pyman, *J. Chem. Soc.* 123, 362 (1924)
- ³⁰K. Hirayama, *Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds*, Plenum Press Data Division, New York (1967)