

ENCHAINEMENTS HETEROATOMIQUES ET LEURS PRODUITS DE CYCLISATION—I

VINYLOGUES DE THIOAMIDES COMME INTERMEDIAIRES DE SYNTHÈSE D'ACYL-2 THIOPHENES, THIO-1 PYRANNONES-2 (THIONES), DIHYDRO-5,6 DITHIINES-1,2 DIOXYDES-1,1 ET DITHIINES-1,2 DIOXYDES-1,1 SUBSTITUES

J. C. MESLIN, Y. T. N'GUESSAN et H. QUINIOU*
Laboratoire de Chimie Organique 2, 38, Bd. Michelet, 44037 Nantes, France

et

F. TONNARD

Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, E.R.A. au CNRS n° 015, Université de Rennes,
35031-Rennes Cedex, France

(Received in France 20 February 1975; Received in the UK for publication 12 June 1975)

Abstract—2-Aminovinyl thioketones react with α -bromoketones, ketenes and sulfenes to give respectively substituted 2-acylthiophenes, thiopyran(2H)-2-ones, 5,6-dihydro-1,2-dithiin-1,1-dioxides and 1,2-dithiin-1,1-dioxides by a cycloaddition process in good agreement with predictions based on calculated interactions between 2-aminovinyl thioketones and ketenes.

Résumé—Les vinylogues de thioamides (énaminothiocétones) réagissant successivement sur les cétones α -bromées, les cétènes, les sulfènes conduisent respectivement aux acyl-2 thiophènes, aux thio-1 pyrannones-2, aux dihydro-5,6 dithiines-1,2 dioxydes-1,1 et dithiines-1,2 dioxydes-1,1 substitués. Les centres de jonction et le sens de la cycloaddition sont ceux prévus par les calculs d'interaction entre les vinylogues et les cétènes.

Les vinylogues de thioamides (énaminothiocétones, aminopropènethiones) 1 sont décrits depuis 1963.¹ Les premiers travaux relatifs à l'étude des propriétés chimiques de ces composés ont montré qu'ils pouvaient réagir par plusieurs voies.

Ils peuvent être considérés tout d'abord comme des précurseurs de thiocétones α -éthyléniques.² Ce sont également des nucléophiles à trois centres susceptibles de réagir par le soufre, le carbone 2 et l'azote. Ce sont enfin des électrophiles ambidents réactifs par les carbones 1 et 3.³⁻⁷

D'autre part, il a été montré que les vinylogues de thioamides, opposés aux diénophiles couramment utilisés dans les réactions de Diels-Alder se comportent comme de bons diènes et donnent alors accès aux 2H-thiopyrannes.⁸

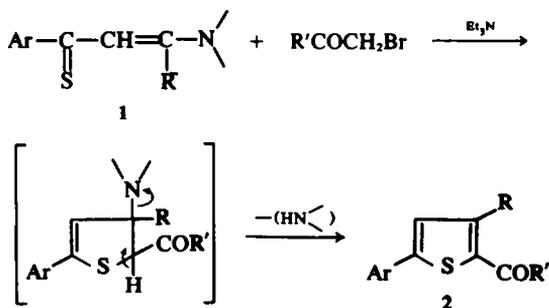
Nous nous sommes attachés ici à étudier le caractère dipolarophile-1,4 des vinylogues de thioamides. Cette réactivité nous a été suggérée par l'observation des travaux de Smutny⁹ qui décrit la synthèse de thiophènes disubstitués en 2 et 5 à partir d'aminodithioacrylates (vinylogues de dithiocarbamates) et de composés carbonyles α -halogénés.

Nous avons opposé les vinylogues de thioamides à différents réactifs susceptibles de donner des réactions de cycloaddition-1,4. Les cétones α -bromées nous conduiront aux acyl-2 thiophènes 2. Les cétènes (cétène, phénylcétène, dichlorocétène) fourniront des 2H-thiopyrannones-2 diversement substituées 3, 4 et 5. Les thiopyrannones pourront ensuite être converties en 2H-thiopyrannethiones-2, 6 et 7. Enfin, les sulfènes (sulfène, phénylsulfène) conduiront respectivement à des composés du type dihydro-5,6 dithiine-1,2 dioxydes-1,1 8 et dithiine-1,2 dioxydes-1,1 9.

RESULTATS

Action des cétones α -bromées¹⁰

La réaction est du même type que la cycloaddition décrite par Smutny. La cyclisation est favorisée par addition de triéthylamine dans le milieu. La réaction s'accompagne toujours de l'élimination du reste aminé et conduit aux acyl-2 thiophènes 2 avec de bons rendements.



R = H, Ar = C₆H₅

R = H, Ar = p-CH₂OC₆H₄

2a¹¹: R' = CH₃

2j¹²: R' = CH₃

2b¹²: R' = C₆H₅

2k¹⁶: R' = C₆H₅

2c: R' = p-BrC₆H₄

2l: R' = p-BrC₆H₄

R = H, Ar = p-BrC₆H₄

R = H, Ar = thiényl-2'

2d: R' = CH₃

2m: R' = C₆H₅

R = H, Ar = p-ClC₆H₄

2n: R' = p-BrC₆H₄

2e¹³: R' = CH₃

R = Ar = C₆H₅

2f¹⁴: R' = C₆H₅

2o¹⁷: R' = C₆H₅

2g: R' = p-BrC₆H₄

2p: R' = p-BrC₆H₄

R = H, Ar = p-CH₂C₆H₄

2h: R' = CH₃

2i: R' = p-BrC₆H₄

Cette réaction n'est observée que si le vinylogue de thioamide de départ comporte un motif aminé aliphatique. Les meilleurs rendements sont obtenus quand le groupe aminé est cyclique (morpholino ou pipéridino).

Les spectres de RMN des produits obtenus sont en bon accord avec la structure proposée. Pour les aryl-5 acétyl-2 thiophènes ($R = H$, $R' = CH_3$), les déplacements chimiques δ_3 et δ_4 des protons en position 3 et 4 du cycle thiophénique ont été déduits de l'observation du spectre de RMN de l'acétyl-2 thiophène¹⁸ ($\delta_3 = 7.61$ et $\delta_4 = 7.04$). Le proton qui, dans nos composés, apparaît entre 7.53 et 7.63 a donc été situé en position 3.

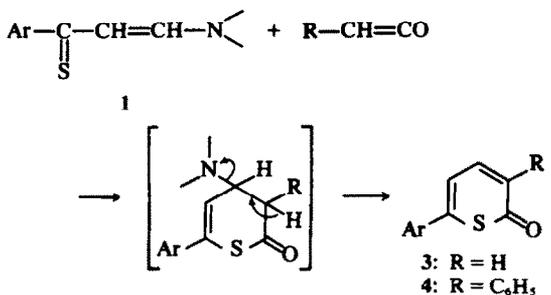
Nous avons de plus confirmé la structure du composé 2b en le reproduisant par une voie déjà décrite;¹⁶ action du soufre à 210–220°C sur la diphényl-1,5 pentadiène-2,4 one-1.

Action des cétènes^{10,19,20}

La réaction des cétènes sur les vinylogues de thioamides pouvait a priori emprunter plusieurs voies. Tout d'abord, le cétène peut donner des réactions de cycloaddition-1,2 sur les dérivés carbonylés.²¹ D'autre part, les cétènes peuvent réagir sur les énamines pour conduire à des cyclobutanones substituées.²² Enfin, les cétènes peuvent donner des réactions de cycloaddition-1,4 sur les diènes pour conduire à des dihydropyranes.²³

En résumé, il y a trois possibilités de condensation des cétènes sur les vinylogues de thioamides: 1–2, 3–4 ou 1–4. Nous verrons que l'étude théorique accorde la préférence aux attaques 1–4.

Dans tous les cas, nous avons effectivement observé une réaction de cycloaddition-1,4. Les réactions effectuées soit avec le cétène, soit avec le phénylcétène s'accompagnent du départ du reste aminé et fournissent respectivement les aryl-6 2*H*-thiopyrannones-2 3 et les diaryl-3,6 2*H*-thiopyrannones-2 4.

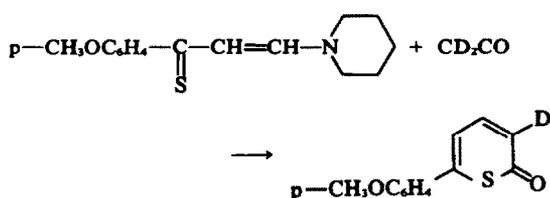


3a et 4a²⁴: $Ar = C_6H_5$, 3d et 4d: $Ar = p-CH_3C_6H_4$
3b et 4b: $Ar = p-BrC_6H_4$, 3e et 4e: $Ar = p-CH_3OC_6H_4$
3c et 4c: $Ar = p-ClC_6H_4$, 3f et 4f: $Ar = \text{thiényle-2}'$

Ici encore, la réaction n'est observée que pour les alkylaminopropène thiones.

Les protons en position 3, 4 et 5 du cycle thiopyrannique des composés 3 forment en RMN un système AMX facilement analysable au premier ordre. Le proton H_4 qui apparaît sous la forme de deux doublets est facilement identifié. Pour attribuer avec certitude les signaux des protons en position 3 et 5, nous avons synthétisé l'homologue deutérié en position 3 du composé 3e ($Ar = p-CH_3OC_6H_4$) par action du cétène deutérié sur l'aminopropénethione correspondante.

†Le départ de HCl est favorisé par la présence de triéthylamine dans le milieu. En effet, le dichlorocétène est produit *in situ* par action de la triéthylamine sur le chlorure de dichloracétyle.

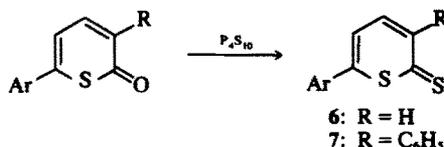


Le taux de deutériation est supérieur à 90%.

Le spectre de RMN du composé non deutérié 3e est le suivant: 6.37(d), H_3 ou H_5 ; 6.90(d), H_3 ou H_5 ; 7.39(2d), H_4 . $J_{H_3-H_4} = 10.1$ Hz, $J_{H_4-H_5} = 7.5$ Hz.

Dans le spectre de RMN du composé deutérié correspondant, le signal situé à 6.37 a disparu. Cette position peut donc être attribuée sans ambiguïté au proton H_3 . De plus, le proton H_4 apparaît sous la forme d'un doublet dont les raies sont légèrement élargies par couplage avec le deutérium.

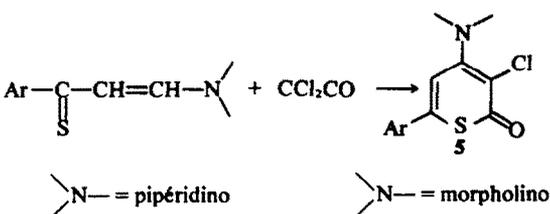
Les composés 3 et 4 ainsi obtenus sont facilement convertis par le pentasulfure de phosphore en 2*H*-thiopyrannethiones-2 correspondantes 6 et 7.



6a et 7a²⁴: $Ar = C_6H_5$, 6d et 7d: $Ar = p-CH_3C_6H_4$
6b et 7b: $Ar = p-BrC_6H_4$, 6e et 7e: $Ar = p-CH_3OC_6H_4$
6c et 7c: $Ar = p-ClC_6H_4$, 6f et 7f: $Ar = \text{thiényle-2}'$

Le dichlorocétène est déjà signalé comme pouvant donner des réactions de cycloaddition-1,4 avec des vinylogues d'amides d'un type particulier que sont les aminométhylènes-2 cycloalkanones.²⁵ On obtient dans ces conditions les dichloro-3,3 amino-4 polyméthylène-5,6 dihydro-3,4 2*H*-pyrones *N,N*-disubstituées.

Par condensation du dichlorocétène sur les vinylogues de thioamides, on observe encore une cycloaddition-1,4. La réaction se termine par l'enlèvement d'une molécule de HCl.† Nous sommes alors conduits aux amino-4 aryl-6 chloro-3 2*H*-thiopyrannones-2 5.



5a: $Ar = C_6H_5$, 5e: $Ar = p-CH_3OC_6H_4$
5b: $Ar = p-BrC_6H_4$
5c: $Ar = p-ClC_6H_4$
5d: $Ar = p-CH_3OC_6H_4$

Action des sulfènes²⁶

Plusieurs auteurs ont déjà mentionné la réaction des sulfènes sur les vinylogues d'amides.^{27–29} Cette réaction conduit aux amino-4 dihydro-3,4 oxathiines-1,2 dioxydes-2,2 par une cycloaddition-1,4.

Par un mécanisme analogue, le sulfène opposé aux vinylogues de thioamides nous a permis d'isoler les aryl-3 amino-5 dihydro-5,6 dithiines-1,2 dioxydes-1,1 8.

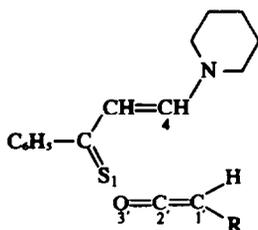
Tableau 1. Diagramme orbitalaire des vinylogues de thioamides, $R_a - \overset{2}{\underset{1}{\text{C}}} = \overset{3}{\text{CH}} = \overset{4}{\text{CH}} - \overset{5}{\text{N}} \begin{matrix} R_b \\ R_c \end{matrix}$

R_a			Energies (U.A.)	1	2	3	4	5
CH ₃		HO	-0.3938	0.6815	0.2919	-0.3439	-0.3795	0.2441
		BV	0.0229	0.6146	-0.5191	-0.0958	0.4155	-0.1184
CH ₃		HO	-0.4033	-0.6908	0.3697	0.3028	0.3959	-0.1475
		BV	0.0133	-0.6340	0.5158	0.1331	-0.4270	0.0450
C ₆ H ₅		HO	-0.3838	-0.6762	0.2710	0.3152	0.3115	-0.2477
		BV	0.0080	0.6016	-0.4845	-0.0317	0.3690	0.1261
p-CH ₃ OC ₆ H ₄		HO	-0.3739	-0.6817	-0.3114	0.2482	0.3197	-0.1102
		BV	0.0099	-0.6175	0.4796	0.0803	-0.3799	0.0415
C ₆ H ₅		HO	-0.3843	0.7001	0.2887	-0.3077	-0.3235	0.2209
		BV	0.0103	0.6038	-0.4826	0.0320	0.3666	-0.1289
C ₆ H ₅		HO	-0.3711	0.6763	0.3066	0.3145	-0.3213	0.2557
		BV	0.0129	0.6180	-0.4798	-0.0588	0.3684	-0.0954

Tableau 2. Diagramme orbitalaire des cétones $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \overset{1'}{\text{C}} = \overset{2'}{\text{C}} = \overset{3'}{\text{O}}$

		O.M. Π_x			O.M. Π_x				
	Energies OM (UA)	1'	2'	3'	Energies OM (UA)	1'	2'	3'	
R=H	HO	-0.4667	-0.7349	-0.2662	0.6100	-0.6158	-0.4141	0.3054	0.6970
cétène	BV	0.2238	0.5747	0.7499	0.3280	0.1420	0.1552	0.6941	-0.5370
R=CH ₃	HO	-0.4283	-0.6713	-0.3290	0.5458	-0.5979	0.4276	-0.2243	-0.5741
méthylcétène	BV	0.2070	-0.5104	0.7112	-0.3203	0.1504	-0.1190	-0.7028	0.5327
R=C ₆ H ₅	HO	-0.3945	-0.5325	-0.3044	0.4268	-0.5075	-0.2606	-0.0195	0.1874
phénylcétène	BV	0.1250	-0.1634	0.4461	-0.2265	0.1431	-0.1132	-0.7132	0.5323

Tableau 3. Détermination de l'énergie d'interaction du second ordre de la phényl-1 piperidino-3 propène-2 thione-1 opposée aux cétones



	Attaque du soufre 1 (kcal/mole)			Attaque du carbone 4 (kcal/mole)		
	1'	2'	3'	1'	2'	3'
cétène	1.17	1.42	0.30	0.34	0.33	0.09
méthylcétène	1.15	1.38	0.22	0.31	0.32	0.08
phénylcétène	0.50	1.04	0.16	0.16	0.24	0.04

De plus, les calculs CNDO/2 montrent que le coefficient atomique de l'orbitale vacante P_x du carbone 2 des cétones est important, ce qui conduit à envisager pour l'attaque du vinylogue de thioamide une approche non forcément parallèle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les composés cités ont fourni des résultats analytiques correspondant à leur formule à $\pm 0.3\%$ près. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Micro-Analyse du CNRS à Caen. Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian A-60-A, les produits sont en solution dans CDCl₃ (sauf indication) et le TMS est utilisé en référence interne; δ est multiplié par 10⁶ et les couplages sont exprimés en Hertz (Hz). Les spectres obtenus sont compatibles avec les structures proposées. Nous indiquons uniquement les signaux les plus caractéristiques (s: singulet, d: doublet, m: multiplet). Spectres IR: enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam SP 200, les mesures sont faites sur les substances dispersées dans le bromure de potassium. Chromatographies en phase liquide: elles sont effectuées (sauf indication) sur colonne d'alumine neutre désactivée par 5% d'eau.

Tableau 4. Énergie d'interaction du second ordre pour l'attaque des vinylogues de thioamides sur les cétènes

Vinylogues de thioamides	n	Cétène		Méthylcétène		Phénylcétène	
R _a		E 1-1'/4-2'	E 1-2'/4-1'	E 1-1'/4-2'	E 1-2'/4-1'	E 1-1'/4-2'	E 1-2'/4-1'
CH ₃		1.57	1.83	1.44	1.76	0.81	1.22
CH ₃		1.67	1.89	1.53	1.80	0.96	1.25
C ₆ H ₅		1.43	1.73	1.45	1.66	0.71	1.18
p-CH ₃ OC ₆ H ₄		1.50	1.80	1.37	1.73	0.75	1.23
C ₆ H ₅		1.48	1.80	1.35	1.74	0.73	1.31

Acyl-2 thiophènes 2

On ajoute l' α -bromocétone à une quantité équivalente de vinylogue de thioamide en solution dans le benzène ou l'acétone. Après une heure d'agitation à la température ordinaire, on ajoute un excès de triéthylamine. Le bromhydrate d'amine formé est ensuite éliminé et le solvant évaporé. Le composé 2 obtenu est cristallisé plusieurs fois dans un mélange benzène-éthanol ou benzène-éther de pétrole. RMN: δ_3 et δ_4 ; déplacements chimiques des protons en position 3 et 4 du cycle thiophénique. δ_3 : de 7.38 à 7.63(d); δ_4 : de 7.16 à 7.37; J = 4 Hz. **2a**: Rt = 63%, F = 113–115°C; **2b**: Rt = 56%, F = 129–130°; **2c**: Rt = 57%, F = 184–186°; **2d**: Rt = 71%, F = 144–146°; **2e**: Rt = 55%, F = 115–117°; **2f**: Rt = 63%, F = 153–155°; **2g**: Rt = 67%, F = 171–172°; **2h**: Rt = 56%, F = 116–118°; **2i**: Rt = 45%, F = 189–191°; **2j**: Rt = 40%, F = 150–152°; **2k**: Rt = 55%, F = 159–160°; **2l**: Rt = 65%, F = 191–192°; **2m**: Rt = 58%, F = 75°; **2n**: Rt = 40%, F = 139–142°; **2o**: Rt = 66%, F = 97–98°; **2p**: Rt = 70%, F = 180–182°.

Aryl-6 2H-thiopyrannones-2 3

Un flacon contenant 0.01 mole de vinylogue de thioamide en solution dans l'acétone est relié à un générateur de cétène.²⁴ Après passage du gaz pendant 1 h, la solution est évaporée et le composé 3 est chromatographié. On achève la purification par cristallisation dans un mélange benzène-éthanol. RMN: δ_3 , δ_4 et δ_5 , déplacements chimiques des protons en position 3, 4 et 5 du cycle thiopyrannique. δ_3 : de 6.37 à 6.46(d); δ_4 : de 7.38 à 7.45(2d); δ_5 : de 6.90 à 7.00(d); J_{3,4} = 10.1, J_{4,5} = 7.6 Hz. **3a**: Rt = 29%, F = 90–91°; **3b**: Rt = 63%, F = 109–111°; **3c**: Rt = 78%, F = 105–106°; **3d**: Rt = 62%, F = 81–83°; **3e**: Rt = 45%, F = 119–120°; **3f**: Rt = 59%, F = 60–61°.

Diaryl-3,6 2H-thiopyrannones-2 4

On ajoute un léger excès de chlorure de phénylacétyle à une solution benzénique de 0.01 mole de vinylogue de thioamide et

d'un excès de triéthylamine. Après 1 h d'agitation à la température ordinaire, le chlorhydrate de triéthylamine formé est éliminé, le solvant évaporé et le résidu chromatographié. Le composé 4 obtenu est cristallisé dans un mélange benzène-éthanol. RMN: δ_4 et δ_5 , déplacements chimiques des protons en position 4 et 5 du cycle thiopyrannique. Il est à noter ici que l'introduction du groupement phényle en position 3 par rapport aux composés 3 est pratiquement sans effet sur les déplacements chimiques δ_4 et δ_5 . δ_4 : de 7.49 à 7.63(d); δ_5 : de 7.04 à 7.09(d); J_{4,5} = 8 Hz. **4a**: Rt = 53%, F = 182–184°; **4b**: Rt = 34%, F = 191–194°; **4c**: Rt = 38%, F = 188–190°; **4d**: Rt = 21%, F = 186–187°; **4e**: Rt = 23%, F = 189–191°; **4f**: Rt = 53%, F = 156–157°.

Aryl-6 et diaryl-3,6 2H-thiopyrannethiones-2 6 et 7

Les composés 3 et 4 sont convertis respectivement en 2H-thiopyrannethiones 6 et 7 par action du pentasulfure de phosphore dans le benzène bouillant. Après 3 h de reflux, la solution est lavée plusieurs fois à l'eau puis le benzène est évaporé. Le résidu est chromatographié. La purification des composés 6 et 7 est achevée par cristallisation dans le benzène. RMN: Les protons en position 3, 4 et 5 des composés 6 forment un système ABC centré entre 7.20 et 7.30. Ces spectres n'ont pas été résolus. Les protons en position 4 et 5 des composés 7 forment un système AB (quasi A₂) centré à 7.25. **6a**: Rt = 50%, F = 66–68°; **6b**: Rt = 60%, F = 108–110°; **6c**: Rt = 47%, F = 110–111°; **6d**: Rt = 62%, F = 79–81°; **6e**: Rt = 68%, F = 67–68°; **6f**: Rt = 77%, F = 109–111°; **7a**: Rt = 33%, F = 134–135°; **7b**: Rt = 68%, F = 158–160°; **7c**: Rt = 47%, F = 150–152°; **7d**: Rt = 47%, F = 143–144°; **7e**: Rt = 58%, F = 156–157°; **7f**: Rt = 57%, F = 129–130°.

Amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thiopyrannones-2 5

Une solution benzénique contenant 0.01 mole d'aminopropénethione et un excès de triéthylamine est placée sous atmosphère d'azote. On ajoute goutte à goutte la même

quantité de chlorure de dichloracétyle. Après 1 h d'agitation à la température ordinaire, on élimine le chlorhydrate de triéthylamine formé. La solution benzénique est évaporée, le composé 5 obtenu est cristallisé plusieurs fois dans l'acétate d'éthyle. RMN: δ_s , déplacement chimique du proton en position 5 du cycle thiopyrannique δ_s : de 6.81 à 7.15(s). 5a: Rt = 18%, F = 119-121°; 5b: Rt = 24%, F = 176-178°; 5c: Rt = 41%, F = 161-162°; 5d: Rt = 16%, F = 142-144°; 5e: Rt = 20%, F = 178-179°.

Aryl-3 amino-5 dihydro-5,6 dithiannes-1,2 dioxides-1,1 8

On ajoute un léger excès de triéthylamine à un mélange de 0.01 mole d'aminopropenethione et de 0.015 mole de chlorure de méthane sulfonyle en solution dans le benzène. Après 1 h d'agitation, le précipité de chlorhydrate de triéthylamine formé est éliminé et le solvant évaporé. Le résidu est chromatographié sur gel de silice et élué par de l'acétate d'éthyle. La purification du composé 8 obtenu est achevée par cristallisation dans l'éthanol. RMN: δ_a et δ_b , déplacements chimiques des protons en position 4 et 5 du cycle; δ_{e_1} et δ_{e_2} , déplacements chimiques des deux protons en position 6. δ_a : de 6.13 à 6.25(d); δ_b : de 4.05 à 5.08(m); $J_{a-b} \approx 3$ Hz; δ_{e_1} et δ_{e_2} de 3.38 à 3.76(m). 8a: Rt = 58%, F = 150-152°; 8b: Rt = 41%, F = 134-137°; 8c: Rt = 61%, F = 110-112°; 8d: Rt = 49%, F = 112-115°; IR; SO₂: 1325 cm⁻¹($\bar{\nu}_a$), 1145 cm⁻¹($\bar{\nu}_b$); 8e: Rt = 52%, F = 127-129°.

Aryl-3 phényl-6 dithiannes-1,2 dioxides-1,1 9

0.01 mole de chlorure de phényl méthanesulfonyle en solution dans le benzène est ajoutée à une solution benzénique de 0.008 mole d'aminopropenethione et de 0.01 mole de triéthylamine. Après 2 h d'agitation, la solution est débarrassée du chlorhydrate de triéthylamine et évaporée. Le résidu est cristallisé dans un mélange benzène-éthanol après chromatographie sur gel de silice. RMN: Les protons en position 4 et 5 du cycle apparaissent sous la forme d'un singulet à 7.00. 9a: Rt = 37%, F = 129-131°; 9b: Rt = 49%, F = 199-201°; 9c: Rt = 53%, F = 181-183°; 9d: Rt = 44%, F = 178-180°; IR; SO₂: 1315 cm⁻¹($\bar{\nu}_a$), 1135 cm⁻¹($\bar{\nu}_b$).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 450 (1964).
²J. P. Pradere, G. Bouet et H. Quiniou, *Tetrahedron Letters* 3471 (1972).
³J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1699 (1966); 127 (1969).
⁴G. Duguay et H. Quiniou, *Ibid.* 1918 (1970).
⁵F. Clesse, A. Reliquet et H. Quiniou, *C.R. Acad. Sci., Paris* 272C, 1049 (1971).
⁶F. Clesse et H. Quiniou, *Ibid.* 272C, 326 (1971).
⁷M. Bard, Thèse de doctorat de spécialité, Nantes (1973).
⁸J. P. Pradere et H. Quiniou, *Ann. Chim. (Italie)* 63, 563 (1973).
⁹E. J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 208 (1969).
¹⁰J. C. Meslin et H. Quiniou, *C. R. Acad. Sci. Paris* 273C, 148 (1971).
¹¹W. Steinkopf et H. J. V. Petersdorff, *Ann. Chem.* 543, 126 (1940).
¹²P. Demerseman, N. P. Buu-Hoi et R. Royer, *J. Chem. Soc.* 4193 (1954).
¹³N. P. Buu-Hoi et N. Hoan, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 69, 1455 (1950).
¹⁴N. P. Buu-Hoi et N. Hoan, *Ibid.* 69, 1053 (1950).
¹⁵N. Kim Son, F. Clesse, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3466 (1966).
¹⁶G. Pfister-Guillouzo et N. Lozac'h, *Ibid.* 153 (1963).
¹⁷T. Masaaki et H. Nosaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43, 1917 (1970).
¹⁸S. Gronowitz et R. A. Hoffman, *Arkiv Kemi* 16, 539 (1960).
¹⁹J. C. Meslin et H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2517 (1972).
²⁰J. C. Meslin, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 277C, 1391 (1973).
²¹I. L. Finar, *Organic Chemistry*, Longmans, 5^{ème} édition, p. 319 (1967).
²²R. Huisgen et P. Otto, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5922 (1969).
²³J. P. Gouesnard, *Tetrahedron* 30, 3113 (1974).
²⁴G. Laban et R. Mayer, *Z. Chem.* 7, 227 (1967).
²⁵G. Bignardi, F. Evangelisti, P. Schenone et A. Bargana, *J. Heterocyclic Chem.* 9, 1071 (1972).
²⁶M. Bard, J. C. Meslin et H. Quiniou, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 672 (1973).
²⁷G. Opitz et E. Tempel, *Angew. Chem.* 76, 921 (1964).
²⁸G. Opitz et E. Tempel, *Ann. Chem.* 699, 74 (1966).
²⁹W. E. Truce, D. J. Abraham et P. Son, *J. Org. Chem.* 32, 990 (1967).
³⁰R. M. Dodson, V. Srinivasan, K. S. Sharna et R. F. Savers, *Ibid.* 37, 2367 (1972).
³¹W. Schorth, F. Billig et H. Langguth, *Z. Chem.* 353 (1965).
³²R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff et H. Orloff, *J. Chem. Phys.* 17, 1248 (1949).
³³O. Eisenstein, J. M. Lefour et N'Guyen Trong Anh, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 969 (1971).
³⁴A. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3^{ème} éd., p. 372. Longmans, London (1962).