

ETUDE DE LA REACTIVITE DES COUMARINES—I

REGIOSELECTIVITE DES REACTIFS DE GRIGNARD ENGAGES AVEC LA COUMARINE

M. ABOU-ASSALI,† C. DECORET,‡ J. ROYER‡ et J. DREUX*
Université Claude Bernard Lyon I, Département de Chimie Organique, E.S.C.I.L.,
43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 20 August 1975; Received in the UK for publication 24 February 1976)

Résumé—Les différents produits obtenus dans l'action des composés organomagnésiens mixtes sur la coumarine résultent, soit d'une di-addition 1.2-1.2 sur la coumarine (alcools-phénols), soit d'une di-addition 1.2-1.4 (cétophénols), soit d'une monoaddition 1.4 (dihydrobenzopyrones). Les résultats obtenus soulignent l'importance de la nature de l'halogène engagé dans le réactif de Grignard. Un modèle théorique permet d'interpréter la réactivité de la coumarine vis-à-vis des réactifs de Grignard (RMgX) en fonction de R et de X.

Abstract—The various products obtained by the action of organomagnesium compounds on coumarin result from 1.2-1.2 di-addition (phenolic alcohols) or 1.2-1.4 di-addition (ketophenols) or 1.4 mono-addition (dihydrobenzopyrones). The results show the importance of the nature of the halogen component of the Grignard reagent. A theoretical model allows regioselectivity of coumarin in relation to the group R and the halogen X to be evaluated.

Nos études des réactions sur des molécules présentant deux sites réactionnels, à l'aide d'un modèle théorique de réactivité,^{1,2} nous ont amenés à reprendre l'action des réactifs de Grignard sur la coumarine en faisant varier le groupe R et l'halogène X du composé organomagnésien RMgX.

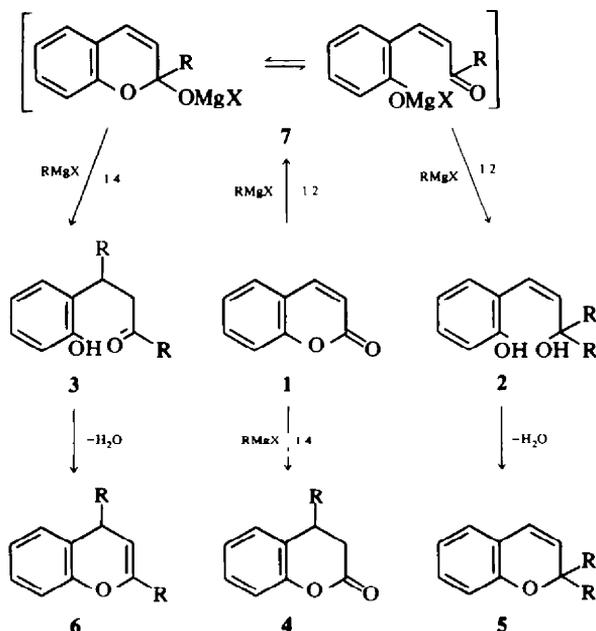
En opérant avec un excès de magnésien (rapport molaire 3/1), nous avons obtenu, seuls ou en mélange, trois types de produits: les alcools-phénols 2 (diaddition

1.2-1.2) les cétophénols 3 (diaddition 1.2-1.4) et les dihydrobenzopyrones 4 (monoaddition 1.4).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 (pourcentages des produits obtenus). Les dosages sont effectués par chromatographie en phase vapeur et par résonance magnétique nucléaire.

Par traitement thermique (distillation, CPV), les alcools-phénols 2 conduisent aux 2H-chromènes 5.

Lors de la distillation du mélange d'(hydroxy-2 phényl)-6 diméthyl-3,7 nonanone-4 3d et de s-butyl-4 dihydro-3,4 benzopyrone-2 4d une partie du cétophénol 3d (18%) se cyclodéshydrate en di s-butyl-2,4 4H chromène 6d. De l'ensemble des données de la littérature³⁻⁵ il ressort que le schéma réactionnel suivant doit être retenu:



a: R = CH₃; b: n-C₃H₇; c: R = i-C₃H₇; d: R = s-C₄H₉; e: R = t-C₄H₉;
f: R = CH₂=CH-CH₂; g: R = C₆H₅; h: R = C₆H₅CH₂.

Tableau 1. Action des halogénures d'alkylmagnésium sur la coumarine

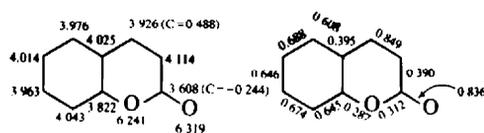
R(RMgX)	Me a	n-Pr b	i-Pr c	s-Bu d	t-Bu e	Allyle f	Ph g	Bz h
alcools-phénols 2 (addition 1.2-1.2)	X=I 100	X=Br 100	X=I 100	X=Br 100	X=Br 100	X=Br 100	X=Br 100	X=Cl 100
cétophénols 3 (diaddition 1.2-1.4)	10	75	20	40	20	100	43	100
dihydrobenzopy- rones 4 (monoaddition 1.4)	90	25	80	60	80	100	57	100

Le passage 1 → 3 ne peut se faire que par une addition 1-2 suivie d'une deuxième addition 1-4; le mécanisme inverse (1-4, 1-2) impliquerait la formation intermédiaire de la lactone 4, ce qui est impossible dans les conditions expérimentales retenues (absence de proton).

Compétition des additions 1.2 et 1.4 sur la coumarine

Les pourcentages des produits 2 et 3 d'une part, et 4 d'autre part, reflètent la compétition des additions nucléophiles 1.2 et 1.4 sur la coumarine. La théorie de Klopman⁶ concernant le contrôle des réactions par les charges ou par les orbitales frontières peut dans une certaine mesure expliquer cette compétition.

Nous avons calculé les indices statiques (méthode CNDO/2) pour la coumarine:



indices de charges

(C = coef. d'orbitale frontière)

indices de liaisons

On constate que le carbone 2 est plus positif ($q = 3.608$) que le carbone 4 ($q = 3.926$) et que le coefficient de l'orbitale frontière sur le carbone 4 ($C = 0.488$) est supérieur au coefficient de l'orbitale frontière sur le carbone 2 ($C = -0.244$). En conséquence, les additions 1.2 sont des réactions "contrôlées par les frontières" et les additions 1.4 sont des réactions "contrôlées par les frontières". En d'autres termes, les réactifs durs réagiront en 2 et les réactifs mous réagiront en 4.^{1,7} C'est ainsi que l'on peut interpréter l'addition du bromure de phénylmagnésium en 2 ($C_6H_5^-$ anion dur) et l'addition du chlorure de benzylmagnésium en 4 ($C_6H_5-CH_2^-$ anion mou). Dans le cas des halogénures d'alkylmagnésium réputés très réactifs l'addition spécifique 1-2 s'interprète difficilement dans le cadre de la théorie HSAB du fait de la délocalisation de la charge. Signalons cependant que le potentiel d'ionisation de l'anion allyle est plus élevé que celui de l'anion benzyle⁸ ce qui pourrait expliquer la différence de comportement des deux réactifs.

Si la théorie HSAB permet d'interpréter les additions spécifiques 1.2 ou 1.4 dans le cas des anions phényle et benzyle, dont les charges sont respectivement localisées et délocalisées, elle n'explique pas les variations de réactivité en fonction de la nature des groupes alkyles ($R = CH_3$, $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $s-C_4H_9$, $t-Bu$) et en fonction de la nature des halogènes ($X = I, Br, Cl$) des réactifs de Grignard. Dans ces conditions, nous avons essayé de donner une interprétation théorique rendant compte des différentes attaques observées lors de l'action des organomagnésiens mixtes sur la coumarine.

Nous avons utilisé pour l'étude de cette réaction un modèle de réactivité⁹ pour lequel on admet que de tous les termes qui participent à l'énergie d'activation de la réaction, ce sont les énergies de délocalisation électronique qui varient le plus et qui différencient les centres réactionnels d'une molécule donnant lieu à une réaction ambidente.

Considérons la coumarine. Elle comporte 11 centres pour 12 électrons, il semble donc que la densité électronique de la coumarine doit diminuer pour qu'elle réagisse avec des réactifs nucléophiles. Cette diminution de la densité électronique peut être obtenue par la

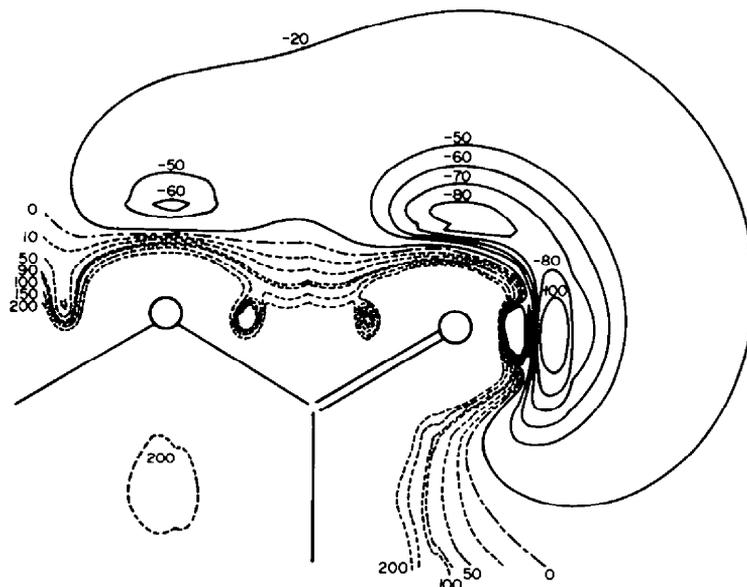


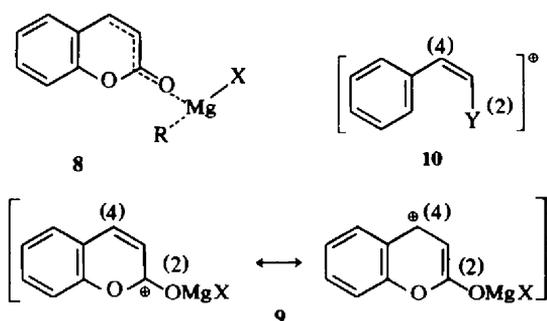
Fig. 1. Courbes d'isopotentiels électrostatiques (valeurs en kcal/mole) dans le plan moléculaire. Les courbes en traits pleins correspondent aux potentiels attractifs ($V < 0$), celles en traits pointillés aux potentiels répulsifs ($V > 0$).

formation d'un complexe impliquant l'oxygène du groupe carbonyle et un accepteur.

C'est ainsi que l'oxygène du groupe carbonyle de la coumarine peut fixer un proton¹⁰ ou se complexer avec l'euporium.¹¹ De plus, on constate que la coumarine se complexer avec les halogénures de magnésium. Le spectre IR (double faisceau) de la coumarine en solution dans l'éther montre une vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1740 cm^{-1} , en présence d'iode de magnésium cette bande se situe à 1667 cm^{-1} (déplacement de 73 cm^{-1}). En présence de bromure de magnésium elle se trouve à 1675 cm^{-1} (déplacement de 65 cm^{-1}).

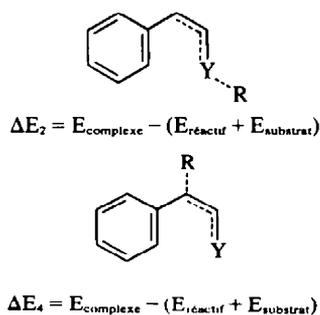
D'autre part, l'étude du potentiel électrostatique moléculaire¹² créé dans l'espace par l'ensemble des noyaux et des électrons de la coumarine rend compte du fait que seul l'oxygène cétonique participe à la formation de complexes. Nous avons tracé dans l'approximation CNDO (Fig. 1) les courbes d'isopotentiels électrostatiques; la zone des potentiels attractifs les plus importants se situent au voisinage de l'oxygène du groupe carbonyle.[†]

On peut donc admettre que dans l'action des réactifs de Grignard sur la coumarine, le groupe carbonyle est fortement complexé par le magnésium de RMgX et que le groupe R est peu lié au magnésium 8.



Finalement, on considère l'attaque de la coumarine comme une attaque nucléophile de R^\ominus sur l'intermédiaire 9. Ce schéma réactionnel ne doit être considéré que comme un modèle qui nous permettra de rendre compte des variations de réactivité de la coumarine en fonction de la nature de R et de X. Pour l'étude théorique de la réactivité de la coumarine, nous assimilerons 9 au modèle 10 où Y désigne l'atome de carbone 2 perturbé par ses substituants. Cet atome Y va être caractérisé par l'intégrale coulombienne $\alpha_Y = \alpha + h_Y$, où h_Y est un paramètre négatif qui permet d'introduire les modifications de réactivité apportées par l'halogène de MgX . Nous devons donc attribuer trois valeurs à h_Y pour caractériser successivement les modifications apportées par $\text{X} = \text{I}$, $\text{X} = \text{Br}$ et $\text{X} = \text{Cl}$. Comme nous ne connaissons pas ces valeurs, nous attribuons pour le calcul différentes valeurs possibles à h_Y (-0.10 ; -0.15 , etc. . .) pouvant caractériser cette modification. Seules seront retenues pour h_Y les valeurs compatibles avec les résultats expérimentaux.

Nous avons porté sur la Fig. 2 les différentes courbes représentant pour une valeur de h_Y donnée les différences $\delta\Delta E = \Delta E_4 - \Delta E_2$ en fonction du paramètre h_R qui caractérise le nucléophile R^\ominus . ΔE_4 et ΔE_2 sont les énergies de délocalisation électronique lorsque le réactif réagit respectivement en position 4 et en position 2.



Ces énergies sont calculées à l'aide de la méthode de Hückel¹³ et sur la Fig. 2 les valeurs de h_R portées en abscisses correspondent à des potentiels d'ionisation de plus en plus grands de gauche à droite.

[†]Les auteurs remercient MM. O. Chalvet et J. P. Gauthier (CMOA Paris) de leur collaboration pour le tracé des courbes d'isopotentiels.

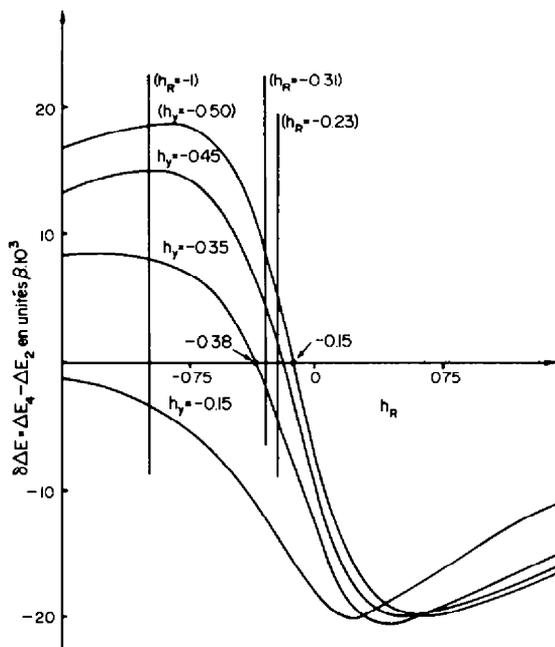


Fig. 2. Variation des différences d'énergies de délocalisation électronique de l'entité **10** en fonction de la nature du réactif nucléophile (h_R) pour différentes valeurs possibles du paramètre h_Y .

Nous voyons (Fig. 2) que pour une faible perturbation ($h_Y = -0.15$ par exemple) l'attaque en 2 est préférentielle, quel que soit le réactif. Lorsque la perturbation augmente, l'attaque en 4 devient possible pour un certain domaine des valeurs de h_R et elle est d'autant plus favorisée que les perturbations sont fortes. Nous avons noté que, dans la formation du complexe coumarine-halogénure de magnésium, l'iodure de magnésium entraîne un plus grand déplacement de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ que le bromure de magnésium, nous admettons donc que la perturbation apportée par l'iode est plus grande que celle apportée par le brome qui est elle-même plus grande que celle apportée par le chlore. Nous retiendrons finalement $h_Y = -0.50$ pour caractériser la perturbation apportée par $X = \text{I}$, $h_Y = -0.45$ pour caractériser la perturbation apportée par $X = \text{Br}$ et $h_Y = -0.35$ pour caractériser la perturbation apportée par $X = \text{Cl}$.

Considérons la courbe $\delta\Delta E = f(h_R)$ pour $h_Y = -0.35$. Pour des valeurs de h_R supérieures à -0.38 l'attaque en 2 est préférentielle. ($\delta\Delta E = \Delta E_4 - \Delta E_2 < 0$), au contraire pour des valeurs inférieures à -0.38 l'attaque en 4 est préférentielle ($\delta\Delta E > 0$). Considérons la courbe $\delta\Delta E = f(h_R)$ pour $h_Y = -0.50$. Cette courbe coupe l'axe des abscisses pour $h_R = -0.25$. Elle indique une forte augmentation de la réactivité concernant la position 4.

Pour un réactif nucléophile caractérisé par une valeur de h_R comprise entre -0.38 et -0.15 on aura une inversion de réactivité lorsque l'on passe de la perturbation $h_Y = -0.35$ à la perturbation $h_Y = -0.50$. Prenons par exemple la valeur $h_R = -0.23$ (comprise entre -0.15 et -0.38) pour caractériser le radical $R = s\text{-Bu}$. On constate que la parallèle à l'axe des ordonnées coupe la courbe $\delta\Delta E = f(h_R)$ concernant la perturbation $h_Y = -0.35$ dans le domaine des valeurs $\delta\Delta E$ négatives (attaque préférentielle en 2, expérimentalement 85% d'attaque en

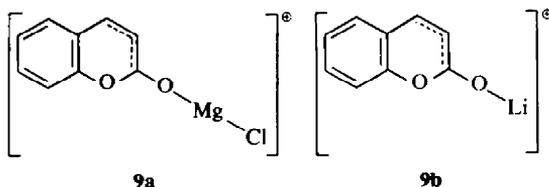
2). Elle coupe les courbes $\delta\Delta E = f(h_R)$ concernant les perturbations $h_Y = -0.45$ ($X = \text{Br}$) et -0.50 ($X = \text{I}$) dans le domaine des valeurs positives de $\delta\Delta E$ (attaque préférentielle en 4, respectivement 60% et 75% d'attaque en 4).

De même, si nous attribuons la valeur $h_R = -0.31$ (comprise entre -0.38 et -0.15) au radical $R = i\text{-Pr}$ la parallèle à l'axe des ordonnées coupe la courbe $\delta\Delta E = f(h_R)$ concernant la perturbation $h_Y = -0.35$ ($X = \text{Cl}$) dans le domaine des valeurs négatives de $\delta\Delta E$ (attaque préférentielle en 2, expérimentalement 75% d'attaque en 2). Elle coupe les courbes $\delta\Delta E = f(h_R)$ concernant les perturbations $h_Y = -0.45$ ($X = \text{Br}$) et -0.50 ($X = \text{I}$) dans le domaine des valeurs positives de $\delta\Delta E$ (attaque préférentielle en 4, respectivement 80% et 90%).

Pour les réactifs situés plus à gauche de ces valeurs (réactifs plus mous), on remarque que, quel que soit l'halogène, la position 4 est favorisée. Ainsi, si on caractérise le groupe $R = t\text{-Bu}$ par la valeur $h_R = 1$ on constate que la parallèle à l'axe des ordonnées coupe d'abord, dans le domaine des valeurs $\delta\Delta E$ positives, la courbe $\delta\Delta E = f(h_R)$ concernant la perturbation $h_Y = -0.35$ (80% d'attaque en 4), puis beaucoup plus haut les courbes concernant les perturbations $h_Y = -0.45$ (100% d'attaque en 4), et $h_Y = -0.50$ (100% d'attaque en 4).

Il est à noter que l'introduction dans le calcul des interactions électrostatiques entre les charges électroniques ne modifie pas l'allure de ces courbes.¹⁴

Pour des perturbations plus faibles ($h_Y = -0.15$ par exemple) le groupe $t\text{-Bu}$ peut réagir préférentiellement en 2. On peut donc penser qu'en engageant dans les mêmes conditions expérimentales le $t\text{-butyl-lithium}$ avec la coumarine on aura une attaque préférentielle en 2. En effet, si on calcule[†] les énergies des orbitales frontières des entités **9a** et **9b** on constate que le niveau de l'orbitale



frontière de l'ion **9b** ($E = -0.144$ unité atomique) est plus élevé que celui de l'ion **9a** ($E = -0.188$ unité atomique). En d'autres termes, l'ion **9b** est plus dur que l'ion **9a**. L'énergie de son orbitale frontière est beaucoup moins abaissée. Il faut donc prendre dans notre modèle une perturbation beaucoup plus faible pour introduire l'effet de Li que celle que nous avons prise pour introduire l'effet de MgCl , car un calcul montre que le niveau de l'orbitale frontière de l'entité **10** s'éloigne (ou se rapproche) de celui du nucléophile lorsque la perturbation diminue (augmente). Dans ces conditions, on doit favoriser l'attaque en 2 avec le $t\text{-butyl-lithium}$ employé dans les mêmes conditions de solvation (éther). C'est ce que confirme l'expérience où l'on obtient, en engageant le $t\text{-butyllithium}$ avec la coumarine dans un mélange d'éther-pentane (80/20), 60% d'alcools-phénols **2e** (cis + trans) (diaddition 1.2-1.2), 28% de cétophénol **3e** (diaddition 1.2-1.4) et 12% de lactone **4e** (addition 1.4). Au cours de la séparation par chromatographie en phase gazeuse, le mélange d'alcools-phénols **2e** (cis et trans) se cyclodéshydrate en 2H-chromène **5e**.

En conclusion, l'hypothèse d'une attaque nucléophile sur l'entité **9** pour interpréter l'attaque des

[†]Programme QCPE, P. A. Dobrosh, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania.

organométalliques RMe sur la coumarine peut être retenue. L'application d'un modèle théorique de réactivité à ce schéma réactionnel permet en effet d'interpréter les compétitions 1.2 et 1.4 en fonction de R et de MgX ou du métal. De plus, nous verrons dans la deuxième partie de ce travail que ce modèle permet de rendre compte de l'évolution de la réactivité lorsque l'on introduit un substituant sur la coumarine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Un seul essai est décrit dans les cas où les réactifs de Grignard ne se distinguent que par la nature de l'halogène.

Mode opératoire général. A une suspension de 0.25 mole de réactif de Grignard dans 250 cm³ d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte sous agitation et sous courant d'azote sec 0.08 mole (11.68 g) de coumarine en solution dans 200 cm³ d'éther anhydre. L'addition terminée, on agite durant une heure. L'hydrolyse est effectuée sans agent acide. La couche organique est extraite à l'éther, et séchée sur sulfate de sodium.

Caractérisation des produits obtenus. Les structures des composés 2, 3 et 4 ont été déterminées par spectrométrie IR et RMN. Les spectres sont décrits dans la thèse de Doctorat ès-Sciences de M. Abou Assali.¹⁵

Condensation de l'iode de méthylmagnésium sur la coumarine. Après évaporation de l'éther, on récupère par recristallisation dans l'hexane 7.83 g d'(hydroxy-2 phényl)-4-méthyl-2 butène-3 ol-2 **2a** (cis); Rdt = 55%. F = 53° (hexane), analyse C₁₁H₁₄O₂.

Cyclodéshydratation de l'alcool-phénol 2a. Par distillation, l'alcool **2a** conduit au diméthyl-2,2 2H-chromène **5a**; Rdt = 55%. Eb₁₈ = 84°, analyse C₁₁H₁₂O.

Condensation du chlorure de n-propylmagnésium sur la coumarine. On récupère par recristallisation dans l'éther de pétrole 11.6 g d'(hydroxy-2 phényl)-1 n-propyl-3 hexène-1 ol-3 **2b** (cis); Rdt = 62%. F = 55-56° (éther de pétrole), analyse: C₁₅H₂₂O₂.

Condensation du chlorure d'isopropylmagnésium sur la coumarine. On recueille par distillation (Eb₂₄ = 110-115°) 11 g d'un mélange d'(hydroxy-2 phényl)-5 diméthyl-2,6 heptanone-3 **3c** (Rdt = 49%) et d'isopropyl-4 dihydro-3,4 benzopyrone-2 **4c** (Rdt = 12%) séparés par CPV (Chromosorb W, Carbowax 20 M, 160°, azote 12 l/h). **3c** analyse C₁₇H₂₂O₂, Calc. C, 76.88; H, 9.46; Tr C, 77.28; H, 9.10%. **4c** analyse: C₁₂H₁₄O₂.

Condensation du chlorure de s-butylmagnésium sur la coumarine. On obtient par distillation (Eb 0.8 = 136-138°) 7 g d'un mélange d'(hydroxy-2 phényl)-6 diméthyl-3.7 nonanone-4 **3d** (Rdt = 34%), de s-butyl-4 dihydro-3,4 benzopyrone-2 **4d** (Rdt = 9%) et de di s-butyl-2,4 4H-chromène **6d** (Rdt = 9%). La séparation des composés **3c**, **4c** et **6c** est effectuée par CPV (Chromosorb W, Carbowax, 160°, azote 12 l/h), **3d** analyse C₁₇H₂₄O₂, **4d** analyse: C₁₃H₁₈O₂, **6d** masse: m/e = 244.

Condensation du chlorure de t-butylmagnésium sur la coumarine. On obtient par distillation (Eb₁ = 125-135°) un mélange d'(hydroxy-2 phényl)-5 tétraméthyl-2,2, 6,6 heptanone-3 **3e** (Rdt = 12%) et de t-butyl-4 dihydro-3,4 benzopyrone-2 **4e** (Rdt = 53%) séparés par CPV (Chromosorb W, Carbowax 20 M, 150°, azote 12 l/h). **3e** (liquide) analyse C₁₇H₂₄O₂; **4e** F = 49° (hexane), analyse: C₁₃H₁₈O₂.

Condensation du chlorure d'allylmagnésium sur la coumarine. Après évaporation de l'éther, on recueille 9.5 g d'allyl-3 (hydroxy-2 phényl)-1 hexadiène-1.5 ol-3 **2f** (cis) (Rdt = 52%) qu'on purifie (environ 5% d'impuretés non identifiées) par CCM sur plaque de

silice HF 254, éluant hexane-acétate d'éthyle 3/4, R_f = 0.55. Liquide, analyse: C₁₃H₁₈O₂.

Condensation du bromure de phénylmagnésium sur la coumarine. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par 40 cm³ d'éther anhydre. Il se forme un précipité d'(hydroxy-2 phényl)-3 diphenyl-1,3 propanone-1 **3g** (7.9 g; Rdt = 33%) F = 168-169° (CHCl₃/CH₃OH 1/1), analyse: C₂₁H₁₈O₂. Après évaporation de l'éther du filtrat et addition de 40 cm³ d'éther de pétrole (40-70°) on recueille 6.5 g d'(hydroxy-2 phényl)-3 diphenyl-1,1 propène-2 ol-1 **2g** (cis) (Rdt = 27%). F = 98-99° (éther de pétrole/acétate d'éthyle 1-1), analyse: C₂₁H₁₈O₂.

Condensation du chlorure de benzylmagnésium sur la coumarine. On recueille par distillation 12.5 g de benzyl-4 dihydro-3,4 benzopyrone-2 **4h** (Rdt = 66%) Eb₆ = 185-187°, analyse: C₁₆H₁₄O₂.

Action du t-butyllithium sur la coumarine. On ajoute goutte à goutte sous courant d'azote sec une solution éthérée de 0.025 mole de coumarine à 0.06 mole de t-butyllithium en solution dans un mélange pentane éther (1/4). Après traitement, on récupère un liquide visqueux. La séparation se fait par CPV (Chromosorb W, graisse silicose "SE 30", 180°, azote 12 l/h). On récupère le di t-butyl-2,2 2H-chromène **5e** (Rdt = 35%), l'(hydroxy-2 phényl)-5 tétraméthyl-2,2,6,6 heptanone-3 **3e** (Rdt = 15%) et la t-butyl-4 dihydro-3,4 benzopyrone-2 **4e** (Rdt = 13%). **5e** F = 61-62° (hexane), analyse: C₁₇H₂₄O.

REFERENCES

- O. Chalvet, C. Decoret, J. Dreux, A. Safieddine et J. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 716 (1972).
- M. Trolliet, J. Royer, R. Longera et J. Dreux, *Tetrahedron* **30**, 173 (1974).
- J. Houben, *Ber.* **37**, 489 (1904).
- I. M. Heilbron et D. W. Hill, *J. Chem. Soc.* 2005 (1927).
- T. A. Geissman et E. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2135 (1943).
- G. Klopman, *Ibid.* **90**, 223 (1968).
- O. Eisenstein, J. M. Lefour, C. Minot, Nguyen Trong Anh et G. Soussan, *C. R. Acad. Sci. (C)* **274**, 1310 (1972).
- V. I. Vedenev, L. V. Gurvich, V. N. Kondrat'yev, V. A. Medvedev et Y. L. Frankevich, *Bond Energies Ionization Potentials and Electron Affinities*. Arnold, London (1966).
- J. Bertran, O. Chalvet, R. Daudel, T. F. W. McKillop et G. H. Schmid, *Tetrahedron* **26**, 339 (1970); O. Chalvet, R. Daudel et T. F. W. McKillop, *Ibid.* **26**, 349 (1970); O. Chalvet, R. Daudel, G. H. Schmid et J. Rigaudy, *Ibid.* **26**, 365 (1970).
- S. A. Sojka, *J. Org. Chem.* **40**, 1175 (1975).
- A. I. Gray, R. D. Waigh et P. G. Waterman, *Chem. Comm.* 632 (1974).
- R. Bonaccorsi, C. Petrongolo, E. Scrocco et J. Tomasi, *Quantum Aspects of Heterocyclic Compounds in Chemistry and Biochemistry*. (Jerusalem Symposia, 2) (Edited by E. Bergmann et B. Pullman), p. 181. Academic Press, New York (1970); R. Bonaccorsi, E. Scrocco et J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **52**, 5270 (1970); *Theoret. Chim. Acta* **21**, 17 (1971); R. Bonaccorsi, A. Pullman, E. Scrocco et J. Tomasi, *Ibid.* **24**, 51 (1972); C. Giesser-Prettre et A. Pullman, *C. R. Acad. Sci. (C)* **272**, 750 (1971).
- A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York (1962).
- O. Chalvet, R. Constanciel, C. Decoret et J. Royer, à paraître.
- M. Abou-Assali, Thèse, Université Claude Bernard, Lyon I, France (1975).