

ADDITION D'ALCOXYCARBONYL-2 AZIRIDINES, YLURES D'AZOMETHINE POTENTIELS, A QUELQUES ISOCYANATES ET ISOTHIOCYANATES

HADJ BENHAOUA et FERNAND TEXIER
Institut de Chimie, Université d'ORAN, Algérie

PIERRE GUENOT
Centres de Mesures Physiques, Université de Rennes, France

et

JACQUES MARTELLI et ROBERT CARRIE
Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, ERA No. 389, Université de Rennes, BP 25 A, 35031 Rennes
Cédex, France

(Received in France 13 June 1977; received in the UK for publication 10 October 1977)

Abstract—Addition of 2-alkoxycarbonylaziridines, which are potential azomethine ylids, with methyl and phenyl isocyanates and isothiocyanates lead to epimeric imidazolidones or thioimidazolidones resulting from the addition of the azomethine ylid to the carbon-nitrogen double bond of the dipolarophile. In all the cases only one direction of addition was observed. The structure of the resulting compounds was established by means of spectroscopic methods (IR, NMR and particularly mass spectrometry). The second order perturbation theory allows a rationalization of the results related to the site and to the orientation of the addition of the azomethine ylids to methyl and phenyl isocyanates.

Si la cycloaddition dipolaire 1,3 a donné lieu à de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques, l'étude des molécules présentant plusieurs sites dipolarophiles a été beaucoup moins développée et les facteurs qui déterminent la réactivité comparée de ces différents sites n'ont pas été clairement dégagés. En particulier, le comportement dipolarophile des isocyanates et isothiocyanates paraissait intéressant à préciser et à discuter étant donné les résultats de la littérature¹ montrant que l'addition peut s'effectuer sur l'un ou l'autre des sites insaturés, suivant la nature du dipôle.

La littérature ne signale que quelques exemples d'addition d'ylures d'azométhine à l'isocyanate de phényle. En général, le site réactionnel est la double liaison C=N;²⁻⁴ par contre, avec l'isothiocyanate correspondant l'addition sur l'insaturation C=S est observée par Lown et collaborateurs.^{5,6}

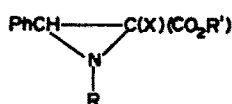
Afin de tenter de dégager les facteurs qui dirigent l'addition des ylures d'azométhine sur l'un ou l'autre site réactionnel, nous avons étudié la réaction de quelques aziridines 1 et 2, ylures d'azométhine potentiels, avec les isocyanates et isothiocyanates de phényle diversement substitués. Le comportement des iso ou isothiocyanate de méthyle est sommairement étudié.

La structure des produits obtenus et par là même le site et l'orientation de l'addition ont été déterminés à l'aide des méthodes spectroscopiques, principalement la spectrographie de masse.

La théorie des perturbations du second ordre permet une rationalisation convenable de nos résultats relatifs à l'addition aux isocyanates de phényle ou de méthyle. Il convient de remarquer que les problèmes de réactivité, de régiosélectivité et de stéréochimie de l'approche des deux réactifs^{7,8} ont été abordés à l'aide de cette théorie, mais la réactivité comparée des différents sites dipolarophiles d'une même molécule n'a pas été discutée dans cette optique.

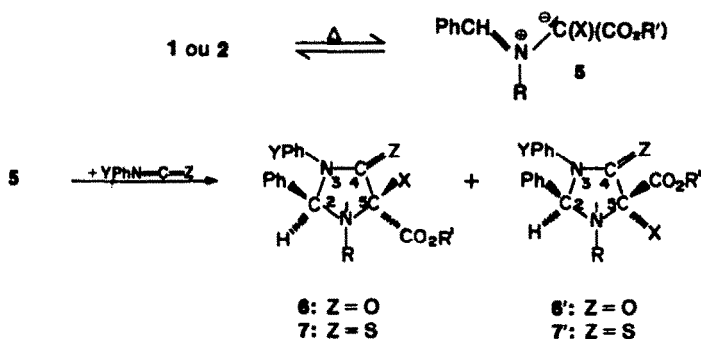
Réactions des aziridines 1 et 2 avec les iso et isothiocyanate de phényle et de méthyle

Les aziridines 1 et 2 substituées par un ou deux groupements esters s'ouvrent thermiquement entre les deux carbones et les cycloadditions des ylures d'azométhine correspondants 3, aux alcènes, alcynes, aldéhydes et imines ont été décrites.⁹ Cependant, la réaction de ces dipôles 1,3 avec les hétérocumulènes 3 et 4 n'a fait l'objet que d'une étude très fragmentaire.⁴



- | | | |
|--|---|---|
| <p>1: X = CO₂R' R = Ph avec</p> <p>2: X = H R = Ph</p> <p> X = H R = C₆H₁₁</p> <p> X = H R = (CH₂)₂CH</p> | <p>R' = CH₃ ou C₂H₅</p> <p>R' = C₂H₅</p> <p>R' = CH₃</p> <p>R' = CH₃</p> | <p>3: Z = O Y = H, mCl, pNO₂</p> <p>4: Z = S Y = H</p> |
|--|---|---|

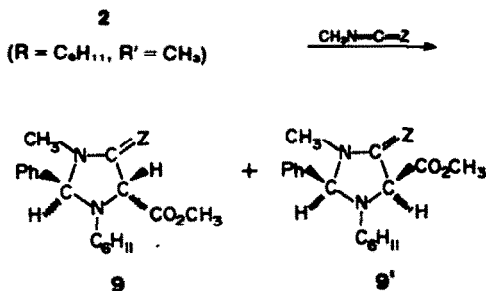
L'addition des aziridines 1 et 2 aux isocyanates et isothiocyanate de phényle est réalisée en solution dans le toluène bouillant pendant 24 heures sauf indications contraires.



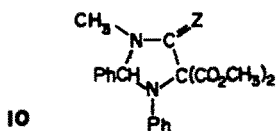
Lorsque $X = \text{CO}_2\text{R}'$, une seule imidazolidone 6 ou thioimidazolidone 7 est obtenue, alors que la réaction réalisée avec les aziridines 2† ($X = \text{H}$) conduit en général à deux hétérocycles épimères 6 et 6' ($Z = \text{O}$) ou 7 et 7' ($Z = \text{S}$), différant par la configuration relative des deux carbones cycliques 2 et 5.

Ces composés résultent de l'addition de l'ylure d'azométhine 5 sur la double liaison $\text{C}=\text{N}$. Dans tous les cas, le site réactionnel est toujours le même, et un seul sens d'addition est observé. Nous n'avons pas mis en évidence de produit résultant de l'ouverture de la liaison $\text{C}-\text{N}$ de l'aziridine comme il a été observé par Lown et ses collaborateurs lors de l'étude de l'addition des aroylaziridines aux isothiocyanates.^{5,6}

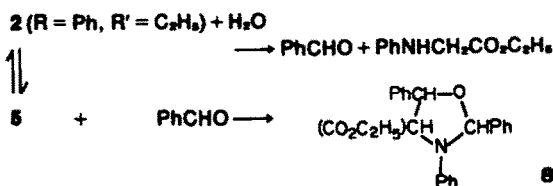
L'addition de l'aziridine 2 ($R = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $R' = \text{CH}_3$) aux iso et isothiocyanate de méthyle ne peut être effectuée dans les mêmes conditions opératoires. Cependant, elle est réalisée dans un autoclave à la température de 120° et conduit également à deux imidazolidones 9 et 9' (50/50 si $Z = \text{O}$ et 15/85 si $Z = \text{S}$).



L'addition de l'aziridine 1 ($R = \text{Ph}$, $R' = \text{CH}_3$) aux iso et isothiocyanate a été réalisée dans les mêmes conditions par Vaultier et Carrié.¹¹ Chacun des deux hétérocumulènes donne un seul composé 10 ($Z = \text{O}$ ou S) dont la structure est établie avec certitude par des méthodes chimiques.



La réaction doit être effectuée sous atmosphère sèche pour éviter l'hydrolyse concurrente des aziridines. Lors de l'addition de l'aziridine 2 ($R = \text{Ph}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$) sans précaution particulière, l'oxazolidine 8 a été obtenue, elle provient de l'addition de l'ylure d'azométhine correspondant 7 à l'aldéhyde benzoïque formé in situ par hydrolyse de l'aziridine.⁹



Le pourcentage relatif des deux imidazolidones 6 et 6' semble dépendre de la qualité du solvant et de la durée de la réaction. En effet, l'addition de l'aziridine 2 ($R = \text{Ph}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$) trans ou du mélange 2 cis/trans (48/52) à l'isocyanate de phényle conduit à une seule imidazolidone lorsque le toluène est fraîchement distillé, par contre, les deux épimères sont obtenus en présence de toluène conservé sur sodium.

Structures et étude des propriétés spectroscopiques des composés préparés

Les caractéristiques infrarouge et de RMN des composés préparés ainsi que leur comportement sous l'impact électronique permettent d'établir leur structure.

Le site de l'addition est déterminé à l'aide de l'infrarouge. La RMN montre que l'aziridine s'est ouverte entre les atomes de carbone cycliques et permet de préciser la configuration relative des carbones 2 et 5 des hétérocycles obtenus. Le site et l'orientation de l'addition sont établis au moyen de la spectrographie de masse et les principales fragmentations caractéristiques sont discutées.

(a) *Infrarouge et RMN.* Les caractéristiques essentielles sont rassemblées dans le Tableau 1.

Les composés 6 et 6' présentent en IR une bande d'absorption attribuable à la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ d'un amide cyclique entre 1695 et 1725 cm^{-1} ce qui exclut la possibilité d'addition sur la double liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'hétérocumulène. Cette bande n'est pas observée avec les composés 7 et 7'. Dans tous les cas l'absence d'une bande d'absorption attribuable à $\nu_{\text{C-N}}$ confirme que l'addition s'est effectuée sur la double liaison $\text{C}=\text{N}$ des hétérocumulènes. Les groupements esters en 5 sont caractérisés par une vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ à plus haute fréquence (vers $1735\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$ en général).

†A l'exception de l'aziridine 2 ($R = \text{Ph}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$) qui a une structure trans, les composés utilisés sont des mélanges d'isomères (2 cis/2 trans environ 50/50).

Tableau 1. Caractéristiques IR et de RMN des composés 6, 6', 7 et 7'

| N° | R | X | R' | Y | F°(C) | % (1) relatifs | IR (Nujol, $\nu_{C=O}$ cm ⁻¹) | | RMN (CDCl ₃ , δ /TMS/ppm, JHz) | | | |
|-----|---|---|-------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|---|---------------------|--|-----------------------------|--|--|
| | | | | | | | cyclique | ester(2) | ² H ₂ | ³ H ₃ | ² H ₂ H ₃ | ⁶ CO ₂ CH ₃ (CO ₂ CH ₂ CH ₃) |
| 6a | Ph | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | H | 183 | - | 1722 | 1745 | 6,36 | - | - | 3,65 et 3,89 |
| 6b | Ph | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | NC1 | 180 | - | 1725 | 1740 | 6,38 | - | - | 3,70 et 4,02 |
| 6c | Ph | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | pNO ₂ | 230 | - | 1725 | 1750 | 6,54 | - | - | 3,70 et 4,04 |
| 6a' | Ph | CO ₂ C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | 180 | - | 1715 | 1740 | 6,32 | - | - | (1,06 et 1,46) (4,15 et 4,49) |
| 6a' | Ph | CO ₂ C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | NC1 | 122 | - | 1717 | 1750 | 6,30 | - | - | (1,04 et 1,42) (4,14 et 4,30) |
| 6c' | Ph | CO ₂ C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | pNO ₂ | 200 | - | 1705 | 1750 | 6,52 | - | - | (1,06 et 1,44) (4,18 et 4,54) |
| 6a | Ph | H | C ₂ H ₅ | H | 156 | 100 | 1702 | 1747 | 6,48 | 5,36 | 2,8 | (1,16 et 4,22) |
| 6a' | | | | | | | 1708 | 1740 | 6,16 | 4,96 | 1,0 | (1,40 et 4,44) |
| 6b | Ph | H | C ₂ H ₅ | NC1 | 166 | 100 | 1710 | 1745 | 6,48 | 5,36 | 3,0 | (1,18 et 4,22) |
| 6b' | | | | | | | (3) | | | | | |
| 6i | Ph | H | C ₂ H ₅ | pNO ₂ | 168 ⁽⁴⁾ | 22 | 1720 | 1745 ⁽⁴⁾ | 6,60 | 5,32 | 2,8 | (1,20 et 4,20) |
| 6i' | | | | | | | 78 | 6,32 | 4,94 | 1,0 | (1,44 et 4,48) | |
| 6i | C ₆ H ₁₁ ⁽⁵⁾ | H | CH ₃ | H | 140 | 50 | 1704 | 1736 | 6,12 | 4,68 | 2,1 | 3,78 |
| 6i' | | | | | 108 | 50 | 1708 | 1740 | 5,72 | 4,52 | 1,4 | 3,84 |
| 6k | C ₆ H ₁₁ ⁽⁵⁾ | H | CH ₃ | NC1 | (6) | 10 | | | 6,16 | 4,72 | 2,0 | 3,71 |
| 6k' | | | | | 132 | 90 | 1710 | 1750 | 5,70 | 4,52 | 1,4 | 3,92 |
| 6l | C ₆ H ₁₁ ⁽⁵⁾ | H | CH ₃ | pNO ₂ | (3) | | | | | | | |
| 6l' | | | | | 144 | 100 | 1720 | 1757 | 5,82 | 4,52 | 1,4 | 3,92 |
| 6m | (CH ₃) ₂ CH | H | CH ₃ | H | 138 | 50 | 1700 | 1735 | 6,10 | 4,60 | 2,4 | 3,84 |
| 6m' | | | | | 108 ⁽⁷⁾ | 50 | 1695 | 1740 | 5,62 | 4,48 | 1,4 | 3,90 |
| 7a | Ph | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | H | 206 | - | - | 1785 | 6,54 | - | - | 3,68 et 4,01 |
| 7a | Ph | CO ₂ C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | 183 | - | - | 1730 | 6,44 | - | - | (1,04 et 1,44) (4,18 et 4,52) |
| 7a | Ph | H | C ₂ H ₅ | H | 172 | 90 | | 1735 | 6,60 | 5,76 | 3,0 | (1,20 et 4,24) |
| 7a' | | | | | (6) | 10 | | 6,34 | 5,40 | 1,0 | (1,44 et 4,50) | |
| 7i | C ₆ H ₁₁ ⁽⁵⁾ | H | CH ₃ | H | 175 | 66 | - | 1745 | 6,18 | 5,14 | 3,0 | 3,88 |
| 7i' | | | | | 130 | 34 | - | 1750 | 5,84 | 4,96 | 2,2 | 3,92 |
| 7a | (CH ₃) ₂ CH | H | CH ₃ | H | 230 | 30 | - | 1740 | 6,28 | 5,24 | 3,0 | 3,92 |
| 7a' | | | | | 182 | 70 | - | 1750 | 5,82 | 4,96 | 2,0 | 3,96 |

(1) - Pourcentages relatifs 6/6' ou 7/7' déterminés par analyse, à l'aide de la RMN du produit brut de la réaction.

(2) - Le composé 6a' est obtenu par épinérisation de 6a (voir parties expérimentales).

(3) - Le spectre RMN ne permet pas de caractériser le second épinère dont le pourcentage relatif serait inférieur à 5 %.

(4) - Mélange des deux épinères (6i/6i', 35/65) non séparés.

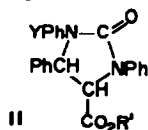
(5) - Cyclohexyl.

(6) - Le deuxième épinère n'est pas séparé du mélange.

(7) - Mélange des deux épinères (6m 30 %, 6m' 70 %).

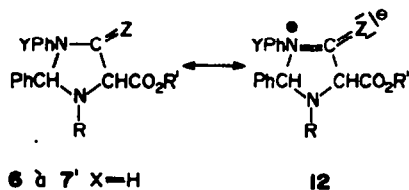
Les caractéristiques de RMN sont compatibles avec la structure proposée. Deux points semblent intéressants à préciser:

(a) Lorsque X = H, les deux protons cycliques sont couplés mais les constantes de couplage sont faibles pour les deux isomères obtenus et il semble donc invraisemblable que les protons soient portés par deux



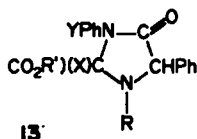
carbones sp³ vicinaux. La possibilité d'une ouverture de l'aziridine entre un carbone et l'azote conduisant par exemple au composé 11 paraît peu probable.

(b) La configuration relative des carbones 2 et 5 des deux épinères obtenus en général si X = H, peut être discutée à l'aide de la RMN. En effet, les protons en 2 et 5 d'une pyrrolidine ne sont pas couplés^{9c,12} contrairement à ceux d'une pyrrolidine-3.^{13,14} On peut donc penser que le couplage J_{H2-H5} des composés 6, 6', 7 et 7' est un couplage ³J qui fait intervenir la liaison N₃-C₄ présentant un certain caractère de double liaison par suite de la résonance 6 à 7 ↔ 12.



La configuration relative des carbones 2 et 5 est attribuée en utilisant les critères définis par Deyrup¹³ pour les pyrrolines-3. Dans ces conditions, la constante de couplage la plus élevée est attribuée au composé pour lequel H₂ et H₅ sont en trans.

Les caractéristiques IR et de RMN ne permettent cependant pas une détermination certaine de la structure des composés obtenus. L'orientation de l'addition n'est pas établie et lorsque X = H, il convient de préciser si les deux isomères sont bien des épimères ou s'il s'agit d'isomères résultant de deux additions inverses de l'ylure d'azométhine sur la liaison C=N de l'hétérocumulène conduisant aux composés 13. L'étude des spectres de masse de ces composés exclut la possibilité d'une structure 13 et confirme que les deux composés obtenus sont bien des épimères.



(b) *Spectrographie de masse.* Les principales fragmentations sont représentées sur le Schéma 1. Certaines transitions métastables* sont mises en évidence par la méthode MIKE.¹⁵

A partir de l'ion moléculaire des imidazolidones ou des thioimidazolidones, les fragmentations intéressantes

suivantes sont observées. Une rétrocycloaddition dipolaire-1,3 avec distribution de la charge positive sur l'un ou l'autre des deux fragments (ions 14 ou 15). Ce type de fragmentation est très fréquemment rencontré dans la littérature.¹⁶ Les imidazolidones donnent peu de rétrocycloaddition (ion 14 < 5%, 15 < 6%) par contre celle-ci devient notable avec les thioimidazolidones (14 8-16%, 15 10-16%). La perte d'un groupement ester conduisant vraisemblablement à un ion iminium cyclique 16 (généralement l'ion de base). Sa fragmentation donne l'ion 21 caractéristique de l'enchaînement du cycle. L'existence des ions 17, 18 et 21 (Y ≠ H) confirme à la fois le site et l'orientation de l'addition. Les spectres de masse des couples d'épimères 6j et 6j', 7j et 7j', 7m et 7m' sont pratiquement identiques, seule l'abondance relative des ions est légèrement différente (voir Partie Expérimentale).

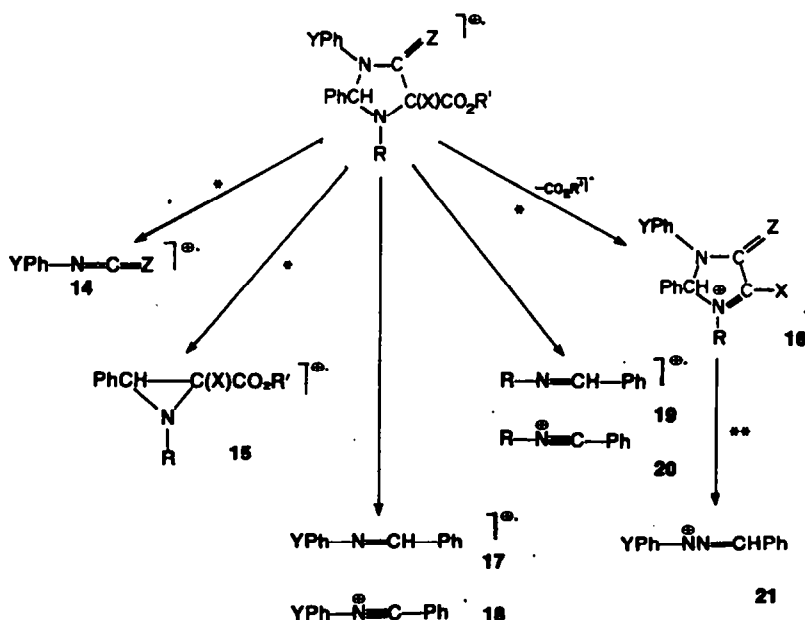
La formule brute des ions 15 à 21 (déterminée par la mesure précise de leur masse) confirme les structures proposées.

(c) *Structure des composés issus des isocyanate et isothiocyanate de méthyle.* Les épimères 9 et 9' Z = O ou S n'ont pas été séparés. Ils sont caractérisés uniquement à l'aide de la RMN.

Les composés 9 et 9' présentent des caractéristiques identiques à celles des hétérocycles 6, 6', 7 et 7', notamment en ce qui concerne les constantes de couplage J_{H₂H₅}, confirmant ainsi les structures proposées pour ces composés.

Tableau 2. RMN des composés 9 et 9'

| No. | % relatif | δ _{H₂} | δ _{H₅} | δ _{H₂H₅} | δ _{CO₂CH₃} | |
|---------|-----------|----------------------------|----------------------------|---|---|------|
| Z = O { | 9 | 50 | 5.48 | 4.32 | 2.3 | 3.80 |
| | 9' | 50 | 4.98 | 4.32 | 1.4 | 3.85 |
| Z = S { | 9 | 15 | 5.75 | 4.95 | 3.0 | 3.80 |
| | 9' | 85 | 5.35 | 4.70 | 1.8 | 3.85 |



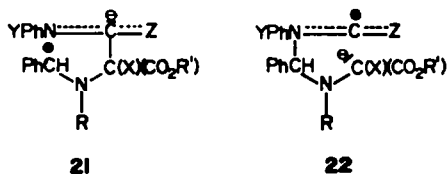
**L'ion 21 est abondant lorsque Z = O et X = H (29 à 67%). La transition métastable est observée pour les composés 6h et 6i.

Schéma 1.

DISCUSSION DES RESULTATS

(a) *Mécanisme de la réaction. Formation d'épimères.* La formation des composés 6 à 7 peut impliquer deux mécanismes. Il est possible dans les deux cas d'expliquer la formation de deux épimères lorsque X = H.

Addition en 2 étapes. L'addition nucléophile (ou électrophile) de l'ylure d'azométhine à l'hétérocumulène conduirait à la formation d'un intermédiaire ouvert 21 (ou 22). Cet intermédiaire se cycliserait et conduirait à la formation d'un ou de deux épimères.



Signalons que des auteurs japonais ont isolé un intermédiaire ouvert lors de l'addition d'ylure d'azométhine aux isocyanate et isothiocyanate de phényle.¹⁷

Cycloaddition concertée. Les composés 6 à 7 peuvent résulter d'une cycloaddition dipolaire sur la double liaison C=N des hétérocumulènes, les deux nouvelles liaisons se forment alors simultanément.

Il est connu que l'ouverture des aziridines, ylures d'azométhine potentiels, est conrotatoire et réversible.¹⁸ Ainsi l'azirine 2 cis (trans) est en équilibre avec l'ylure 5 trans(cis) selon le Schéma 2. L'existence d'un tel équilibre explique l'isomérisation thermique des aziridines 2.¹⁹

L'addition à l'hétérocumulène de l'ylure 5 trans conduit aux composés 6 et 7, l'ylure 5 cis donne les épimères 6' et 7'.

Un tel schéma permet de comprendre l'obtention de deux hétérocycles épimères. Leurs pourcentages relatifs dépendent de la stéréochimie de l'aziridine de départ, des vitesses d'addition et d'isomérisation de chacun des deux ylures d'azométhine isomères.

† Dans les autres cas, une épimérisation des hétérocycles formés lors de la réaction reste possible.

Ainsi, l'aziridine 2 (R = Ph, R' = C₂H₅) conduit avec l'isocyanate de phényle, en solution dans le toluène bouillant, au composé 6g (H₂ et H₃ en trans) que l'on parte soit de l'isomère trans pur soit du mélange trans + cis (52/48).

L'épimérisation partielle de 6g en présence de traces de base (toluène séché sur sodium) semble indiquer que la formation de ce composé est sous contrôle cinétique.† Dans ces conditions l'addition en deux étapes de l'ylure d'azométhine à l'hétérocumulène paraît peu probable.

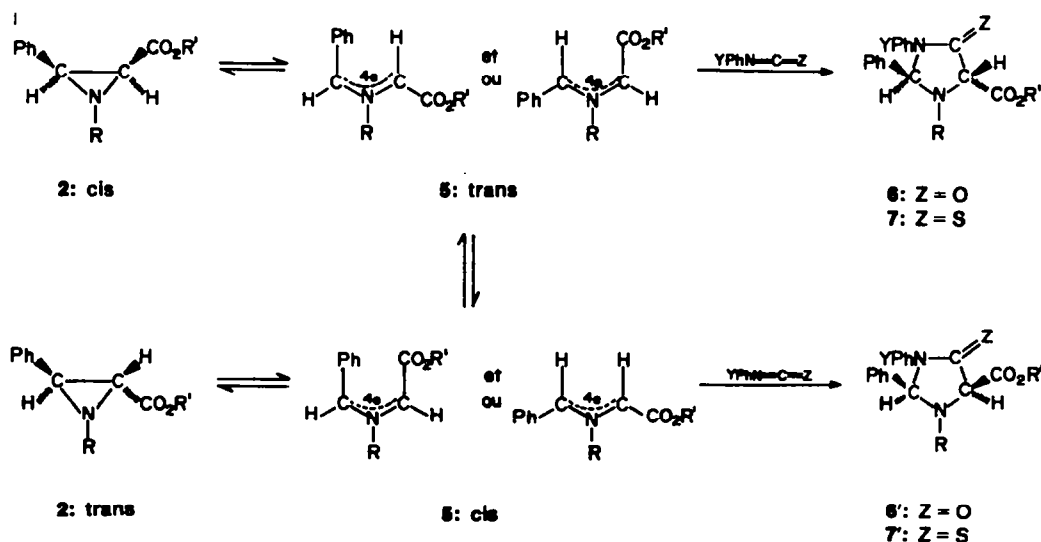
(b) *Interprétation théorique dans le cadre de la théorie des perturbations du second ordre: site et orientation de l'addition.* La discussion suivante est faite en admettant que la réaction est une cycloaddition dipolaire 1,3, c'est à dire un processus concerté avec création simultanée de deux liaisons σ . Elle concerne exclusivement l'addition aux isocyanates de méthyle et de phényle.

Malgré de sévères limitations imposées par la technique de calcul et les nombreuses hypothèses faites, la théorie des perturbations du second ordre²⁰ a permis de rationaliser de façon satisfaisante différents problèmes relatifs à la cycloaddition dipolaire 1,3. A notre connaissance, comme nous l'avons signalé précédemment, cette théorie n'a pas été utilisée pour discuter le site de l'addition pour les molécules présentant plusieurs insaturations dipolarophiles potentielles.

On admet que les réactions de cycloadditions dipolaires 1,3 sont sous contrôle orbitalaire,^{20,21} aussi les termes d'interaction de charge sont-ils négligés dans ce traitement. Si l'on se limite aux interactions entre les orbitales moléculaires (OM) π des deux réactifs R et S au niveau des atomes r et s qui se lient, l'énergie de perturbation du second ordre (différence d'énergie dûe aux électrons π entre le système R+S en interaction et les molécules R et S séparées) est donnée par la relation 1.

$$E^{(2)} = 2 \left(\frac{\sum_i \text{OCC} \text{ VAC} - \sum_j \text{VAC} \text{ OCC}}{\sum_i \sum_j} \right) \frac{(\sum_{rs} C_r C_s \beta_{rs})^2}{E_i - E_j} \quad (1)$$

i et j sont les OM d'énergie E_i et E_j des molécules R et S; C_r et C_s les coefficients des orbitales atomiques (OA) r et s dans les OM i et j; β_{rs} désigne une intégrale



de résonance monoélectronique entre les atomes r et s. Une valeur approchée est donnée par la relation:²²

$$\beta_{rs} = \beta_{rs}^0 S_{rs} \text{ avec } \beta_{rs}^0 = 1/2(\beta_{rs}^+ + \beta_{rs}^-)$$

avec S_{rs} intégrale de recouvrement entre les deux OA r et s considérées et β_{rs}^0 paramètre qui dépend uniquement de la nature des atomes considérés.

Il est généralement admis que le dipôle et le dipolarophile s'approchent dans deux plans parallèles afin d'assurer le meilleur recouvrement des orbitales π . Si l'on fait choix d'un référentiel Nxyz avec Ny coïncidant avec la droite N=C=O des isocyanates A-N=C=O et la liaison A-N dans le plan Nx, Ny, il est logique de supposer que (Schéma 3):

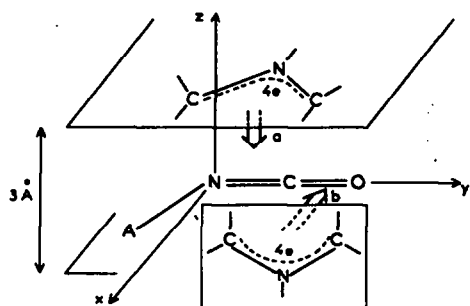


Schéma 3.

(a) L'approche de la double liaison N=C se fait selon a les deux atomes de carbone et l'azote du dipôle étant dans un plan perpendiculaire à Nz.

(b) Lors de l'addition à la double liaison C=O le dipôle est dans un plan perpendiculaire à Nx (approche b).

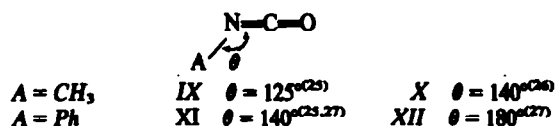
Le calcul de l'énergie de perturbation $E^{(2)}$ est effectué pour une distance de 3 Å entre le plan du dipôle et le plan xNy (ou yNz), l'azote du dipôle étant dans le plan médiateur des liaisons N=C ou C=O.

Le dipôle étant dissymétrique, le calcul de $E^{(2)}$ est fait pour les deux orientations possibles sur chaque site. L'approche pour laquelle $E^{(2)}$ est le plus important en valeur absolue sera favorisée si l'on admet l'hypothèse du non croisement des chemins réactionnels.²³

Les calculs théoriques concernant les réactifs ont été effectués dans l'approximation CNDO/2.²²

Les ylures d'azométhine étudiés ne sont pas isolables et leur géométrie n'est pas connue. Nous avons pris les angles de liaison égaux à 120° en ce qui concerne les carbones terminaux du dipôle et l'azote central. Les longueurs de liaison sont tirées de l'examen des données de la littérature. La longueur de la liaison N-phényl est prise égale à 1.41 Å, les autres liaisons N-C de l'ylure sont considérées comme des liaisons doubles (1.32 Å). Il faut remarquer que chaque ylure d'azométhine cis ou trans peut exister sous deux formes.^{18,19} Divers calculs ont été effectués; ils concernent les ylures d'azométhines I à VIII relatifs à 1 (R' = CH₃) et 2, (X = H, R = Ph, R' = CH₃)²⁴ cis et trans pour lesquels les géométries figurent ci-dessous (Schéma 4).

Les géométries des hétérocumulènes sont données dans la littérature.



Les calculs de $E^{(2)}$ sont effectués en utilisant la relation 1 à partir des vecteurs et des valeurs propres des réactifs. L'ensemble des orbitales π des deux réactifs est considéré. En dehors des orbitales frontières (la plus haute occupée HO et la plus basse vacante BV) les orbitales occupées d'énergie plus basse (HO-1 et HO-2 du dipôle) ou vacantes d'énergie plus haute (jusqu'à BV + 4 pour l'isocyanate de phényl) interviennent dans le calcul.

Les résultats figurent au Tableau 3. Les énergies de perturbations sont exprimées en kcal. mole⁻¹. Elles sont calculées pour les 4 approches possibles (Schéma 5).

Tableau 3. Valeurs absolues des énergies de perturbations $E^{(2)}$ (calculées pour une distance de 3 Å entre les plans des réactifs)

| Réactifs | | Addition sur N=C selon a | | Addition sur C=O selon b | |
|----------|------------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|
| Ylure | Isocyanate | sens 1 | sens 2 | sens 1 | sens 2 |
| I | IX | 1.40 | 0.96 | 0.69 | 1.10 |
| I | X | 1.41 | 0.94 | 0.66 | 1.07 |
| I | XI | 1.40 | 0.99 | 0.62 | 0.99 |
| I | XII | 1.37 | 0.96 | 0.62 | 0.96 |
| II | IX | 1.44 | 1.21 | 0.93 | 1.13 |
| II | XII | 1.41 | 1.20 | 0.82 | 0.97 |
| III | IX | 1.12† | 0.89† | 0.78‡ | 0.86‡ |
| IV | IX | 1.38 | 1.15 | 0.86 | 1.05 |
| V | XI | 1.55 | 1.35 | 0.90 | 1.07 |
| VI | XII | 1.35 | 1.10 | 0.74 | 0.93 |
| VII | XI | 1.29 | 1.04 | 0.68 | 0.91 |
| VIII | XI | 1.28 | 0.88 | 0.58 | 0.94 |

†En tenant compte des OM BV + 3, BV + 4 et BV + 6 du dipôle on trouve 1.21 (sens 1) et 0.95 (sens 2). Si l'on envisage une approche sur N=C avec le dipôle dans un plan perpendiculaire à Nx on trouve 0.67 et 0.56 respectivement (sens 1 et 2).

‡Si le plan du dipôle est perpendiculaire à l'axe Nz lors de l'approche sur la liaison C=O on trouve 0.70 (sens 1) et 0.74 (sens 2).

En dépit des nombreuses hypothèses faites et de l'incertitude sur la géométrie des ylures d'azométhine on constate sur ces quelques exemples que les calculs effectués dans le cadre de la théorie des perturbations du second ordre sont tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux.

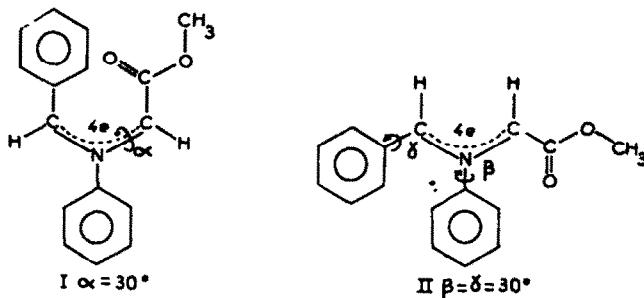
L'addition du dipôle s'effectue sur la double liaison C=N avec le sens 1, c'est bien le processus pour lequel l'énergie de perturbation $E^{(2)}$ présente la valeur absolue la plus grande.

La régiosélectivité de la cycloaddition des ylures d'azométhine aux isothiocyanates n'a pas été discutée théoriquement. L'utilisation de la théorie des perturbations du second ordre pour des systèmes comprenant des orbitales d demanderait une étude préalable. De plus la méthode CNDO/2 nécessiterait une paramétrisation particulière en ce qui concerne les isothiocyanates.

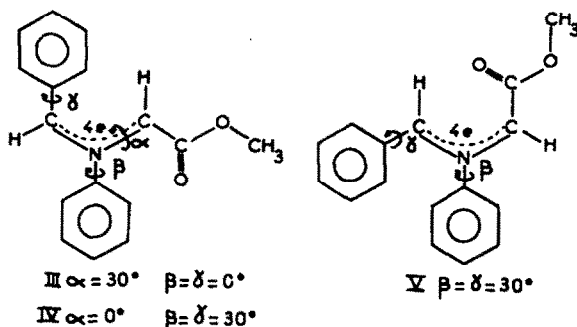
PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont réalisés avec un appareil JNM MH 100 (JEOLCO) à 100 MHz. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne (solvant CDCl₃); les constantes de couplage sont données en hertz. Les spectres IR (Nujol) sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 225 (fréquence d'absorption en cm⁻¹). Les déterminations relatives à la spectrométrie de masse sont effectuées sur le spectromètre à géométrie inversée Varian MAT 311 du Centre de Mesures Physiques pour la Chimie de Rennes (introduction directe à une température de 70

ylures cis résultant de l'ouverture de 2 trans



ylures trans résultant de l'ouverture de 2 cis



ylures résultant de l'ouverture de 1

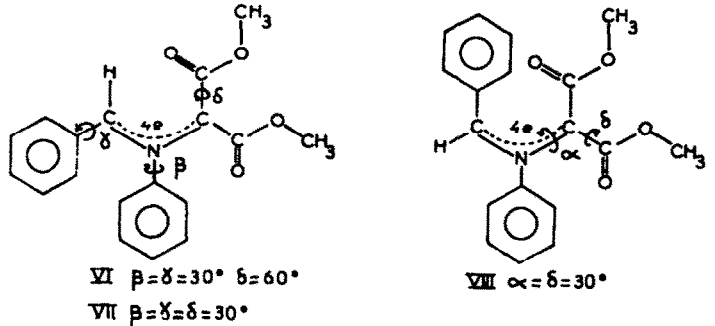
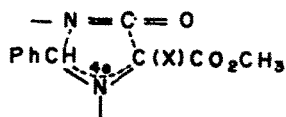


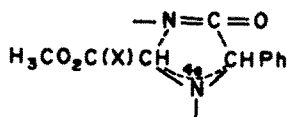
Schéma 4.

Approche selon a

sens 1

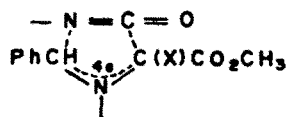


sens 2



Approche selon b

sens 1



sens 2

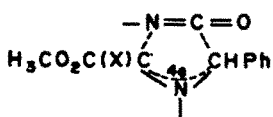


Schéma 5.

à 120°, température de source entre 110 et 160°, énergie d'ionisation 70 eV, courant d'émission électronique 300 μ A, tension d'accélération ionique 3 kV. Les masses des divers ions sont mesurées à haute résolution (précision 10^{-4} environ). Dans de nombreux cas la technique MIKE¹⁵ permet de préciser la filiation des ions. Les points de fusion sont pris au banc chauffant Kofler. Tous les composés pour lesquels le mot "Analyse" est indiqué, suivi d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques (Service de Microanalyse du C.N.R.S.) correspondant à $\pm 0.4\%$ au plus sur les éléments analysés (C, H, N).

Synthèse des produits de départ

(a) *Isocyanates*. Les isocyanates utilisés au cours de ce travail sont des produits commerciaux à l'exception de l'isocyanate de parantrophényle qui est obtenu par thermolyse du parantrophényloxyazide.²⁸

(b) *Aziridines*. Les aziridines 1 sont obtenues in situ par thermolyse des triazolines correspondantes.²⁹ La synthèse de l'aziridine 2 (R = Ph, R' = C₂H₅) a été décrite par Deyrup.¹³ Les aziridines 2, substituées à l'azote par un radical aliphatique sont préparées selon la méthode de Cromwell.³⁰

Synthèse des imidazolidones et thioimidazolidones 6, 6', 7 et 7'

Mode opératoire général. Un mélange, en quantités stœchiométriques, d'aziridine (5×10^{-3} mole) et d'isocyanate ou d'isothiocyanate dissous dans le toluène sec (30 cm³) est porté à l'ébullition sous atmosphère d'azote, pendant 24 h. A l'issue de la réaction, après distillation du toluène, le résidu analysé à l'aide de la RMN montre que la réaction est quantitative.

X = CO₂R'. Si l'huile ne cristallise pas spontanément, l'addition d'alcool à 95° entraîne la cristallisation de l'adduit après refroidissement. Le produit est recristallisé dans l'éthanol à 95°. 6a: Analyse C₂₅H₂₂N₂O₅, Rdt 78%. 6b: Analyse C₂₇H₂₁N₂O₅Cl, Rdt 72%. 6c: Analyse C₂₅H₂₁N₂O₇, Rdt 77%. 6d: Analyse C₂₇H₂₆N₂O₇, Rdt 69%. Spectre de masse: 458 (16.2), 443 (2.4), 385 (95), 381 (1.7), 339 (3.6), 313 (2.0), 293 (3.9), 271 (1.5), 270 (1.2), 266 (2.8), 263 (2.2), 248 (1.5), 194 (2.0), 193 (2.7), 182 (8), 181 (13.6), 180 (21.5), 176 (18), 132 (23), 119 (2.1), 117 (2.1), 116 (1.4), 104 (100), 103 (2.7), 91 (4.1), 90 (2.2), 89 (1.9), 77 (53), 51 (3.8). 6e: Analyse C₂₇H₂₃N₂O₅Cl, Rdt 67%. 6f: Analyse C₂₇H₂₃N₂O₇, Rdt 78%. Spectre de masse: 503 (17), 473 (1.8), 430 (100), 424 (1.4), 414 (1.5), 400 (3.6), 358 (2.1), 339 (1.8), 308 (1.8), 294 (3.3), 266 (3), 248 (3), 247 (2.3), 227 (3.5), 226 (4.1), 229 (3.9), 221 (1.9), 210 (3.1), 196 (2), 195 (2), 194 (2.5), 193 (4), 182 (1), 181 (4), 180 (6), 179 (3), 176 (28), 164 (1.7), 132 (24.2), 117 (2), 104 (99), 103 (4.8), 91 (3), 90 (2.5), 89 (1.8), 77 (39), 51 (1.7), 44 (3.8). 7a: Analyse C₂₅H₂₂N₂O₆S, Rdt 68%. 7d: Analyse C₂₇H₂₆N₂O₆S, Rdt 62%.

X = H. L'huile résiduelle est dissoute dans le minimum d'éthanol à 95° bouillant. Seul l'isomère prépondérant cristallise au refroidissement. L'autre isomère est éventuellement obtenu par cristallisation fractionnée du résidu dans l'éthanol à 95°. 6g: Analyse C₂₄H₂₂N₂O₅, Rdt 70%. Spectre de masse, 386 (24.5), 319 (2), 313 (100), 309 (3), 267 (4.), 266 (2.8), 238 (2.8), 237 (2.4), 222 (2.3), 210 (1.7), 194 (17), 182 (67), 181 (9.3), 180 (16), 178 (3.1), 175 (4.6), 119 (2), 104 (37), 91 (3.3), 90 (1.8), 89 (1.7), 77 (33), 51 (4.4). 6h: Rdt 73%. Spectre de masse: Masse molaire calculée pour C₂₄H₂₁N₂O₅Cl 420, 12406 Trouvée 420, 1242; 422 (6.7), 420 (17.3), 349 (37.5), 347 (100), 345 (1.1), 343 (2.2), 267 (5.9), 266 (3.2), 244 (1.3), 238 (2.6), 222 (3.6), 218 (21), 216 (64), 214 (12.7), 194 (20), 193 (6.7), 182 (2), 181 (3.8), 180 (7.2), 178 (4.2), 175 (6.7), 155 (1.6), 153 (5.1), 152 (2.5), 140 (4), 138 (11), 132 (3), 116 (2.6), 113 (5), 111 (14), 104 (70.5), 91 (6.2), 90 (3.6), 89 (2.8), 77 (49.5), 75 (5), 51 (6.8), 44 (2.6), 39 (2). 6i et 6j: Analyse C₂₄H₂₁N₂O₅ (mélange des deux isomères), Rdt 70%. Spectre de masse (mélange des deux isomères) 431 (17), 401 (1.8), 358 (100), 354 (2.7), 342 (1.4), 328 (2.3), 267 (4.4), 266 (2.5), 230 (1.8), 227 (45), 225 (4.1), 222 (2.8), 211 (2.7), 210 (5.6), 194 (15.5), 193 (5.5), 182 (2), 181 (9), 180 (6.9), 179 (4.3), 178 (2.7), 175 (4.5), 167 (1.6), 165 (1.7), 153 (2), 152 (3.2), 132 (4.5), 119 (1.5), 116 (2), 104 (83), 103 (4.3), 91 (4.4), 90 (2.4), 89 (2), 77 (39.4), 65 (2.8), 51 (4.7), 44 (2.4), 39 (1.7). 6j: Analyse C₂₅H₂₆N₂O₅, Rdt 33%. Spectre de masse 378 (1.7), 335 (1.5), 319 (100), 301 (1.8), 295 (1), 259 (2.4), 258 (2.1), 237 (53), 219 (2), 216 (1.5), 200 (3.2), 182 (19.3), 181 (3.2), 180 (5.7), 178 (2), 176 (5.6), 119 (1.8), 117 (8), 104 (6.6), 91 (1.2), 90 (1.6), 83 (2.5), 77

(4.6), 55 (7.7), 41 (5). 6j': Analyse C₂₅H₂₆N₂O₅, Rdt 25%. Spectre de masse 378 (1.3), 335 (1.9), 319 (100), 301 (3.5), 295 (0.7), 259 (1.4), 258 (1.7), 237 (74), 219 (4.7), 216 (1.4), 200 (3.3), 182 (30), 181 (6), 180 (9.6), 178 (2.4), 176 (4.2), 119 (3), 117 (12), 104 (15), 91 (4.5), 90 (5.8), 89 (2.5), 88 (4.6), 83 (10.6), 77 (16.5), 67 (3), 55 (25), 51 (3.2), 41 (12.3), 39 (3). 6k: Analyse C₂₅H₂₂N₂O₅Cl, Rdt 60%. 6l: Analyse C₂₅H₂₂N₂O₅, Rdt 55%. 6m: Analyse C₂₆H₂₂N₂O₇, Rdt 38%. 6m': Analyse C₂₆H₂₂N₂O₇, mélange des deux isomères, Rdt 27%. 7g: Analyse C₂₄H₂₂N₂O₅S, Rdt 68%. 7j': Analyse C₂₅H₂₆N₂O₅S, Rdt 42%. Spectre de masse: 394 (20), 335 (100), 317 (3.6), 311 (2.6), 279 (2.6), 274 (14.5), 259 (10.5), 258 (5.4), 253 (38), 216 (4.8), 213 (3.3), 200 (11.3), 193 (9.5), 192 (9), 191 (3.3), 186 (6), 182 (2.7), 181 (2.1), 180 (4.8), 178 (6.8), 176 (20.2), 190 (2.6), 148 (4.2), 144 (4.2), 136 (6), 135 (12.5), 131 (26.5), 123 (4.5), 118 (9.5), 117 (21.5), 116 (1.2), 110 (14.5), 106 (4.7), 104 (38), 103 (3.5), 91 (9.7), 90 (9.7), 89 (4.6), 83 (16), 81 (5.2), 79 (3.2), 77 (22.2), 67 (4.3), 55 (28), 54 (3.4), 51 (5.1), 41 (19), 39 (4.1). 7j': Analyse C₂₅H₂₆N₂O₅S, Rdt 22%. Spectre de masse: 394 (24.1), 335 (100), 317 (3.7), 311 (3.6), 279 (3.4), 274 (25), 259 (13.3), 258 (7), 253 (38.6), 216 (5.8), 213 (4.9), 200 (16), 193 (17.6), 192 (16.8), 191 (5.8), 186 (6.8), 182 (3.2), 181 (2.7), 180 (6), 178 (6), 176 (26), 150 (2.9), 148 (4), 144 (5.8), 136 (8.1), 135 (16), 131 (29.8), 123 (5.2), 118 (11.8), 117 (22.5), 116 (15), 110 (15), 106 (6.8), 104 (43), 103 (5), 91 (10.6), 90 (10), 89 (4.4), 83 (17.7), 81 (8), 79 (5.5), 77 (28), 67 (6), 55 (34), 54 (4.8), 51 (7), 41 (22), 39 (6). 7m: Analyse C₂₆H₂₂N₂O₅S, Rdt 17%. Spectre de masse: 354 (15), 311 (1.5), 295 (100), 277 (6), 253 (13), 219 (17.3), 218 (12.2), 204 (3.3), 182 (4.7), 181 (2.8), 180 (6.4), 176 (35), 173 (18.6), 160 (7.1), 148 (5.1), 146 (8.3), 144 (6.8), 135 (8.2), 132 (10.5), 131 (20), 123 (3.5), 121 (3.8), 118 (8.7), 117 (26.3), 116 (23.3), 114 (4.5), 104 (63), 103 (5.3), 91 (9.4), 90 (15), 89 (9.6), 77 (36), 70 (84), 51 (8.2), 45 (7.5), 43 (36.5), 41 (11.2), 39 (5). 7m': Rdt 42%. Spectre de masse: masse moléculaire calculée pour C₂₆H₂₂N₂O₅S 354, 14019, trouvée 354, 1405; 354 (21), 311 (1.9), 295 (100), 277 (5), 253 (12.7), 219 (16), 218 (11.6), 204 (3), 182 (4), 181 (2.1), 180 (5.7), 176 (35), 173 (18.5), 160 (6.8), 148 (5.2), 146 (8.5), 144 (6.6), 135 (7.9), 132 (9.3), 131 (19), 123 (3.8), 121 (4), 118 (8.4), 117 (24.9), 116 (23), 114 (4.5), 104 (59), 103 (4.4), 91 (9.7), 90 (15.5), 89 (9.7), 77 (32.6), 70 (77), 51 (8.5), 45 (7), 43 (38), 41 (9.5), 39 (3.8).

Etude particulière de la réaction avec les aziridines 2, X = H, R = Ph, R' = C₂H₅, *trans* et *cis*

L'aziridine *trans* est obtenue selon la méthode de Deyrup¹³ RMN (CDCl₃, δ TMS): 3.81 et 3.21 (H cycliques, J = 2.6 Hz) 4.07 (q, CH₂CH₃) 1.08 (t, CH₂CH₃).

Isomérisation de l'aziridine. Une solution (4.10⁻³ mole d'aziridine) dans le toluène sec et fraîchement distillé (25 cm³) est maintenue à ébullition pendant 70 minutes. La RMN montre l'existence du mélange des aziridines *trans* et *cis* (52/48). Aziridine *cis* RMN (CDCl₃, δ TMS): 3.44 et 3.04 (H cycliques, J = 7.0 Hz) 3.80 (q, CH₂CH₃), 0.92 (t, CH₂CH₃).

Réaction avec l'isocyanate de phényle. Lorsque les réactions sont conduites dans le toluène sec et fraîchement distillé on obtient exclusivement l'imidazolidone 6g (F = 156°) que l'on parte de l'aziridine *trans* ou du mélange des deux aziridines isomères (52/48). L'ébullition prolongée laisse le composé 6g inchangé. Lorsqu'on maintient l'imidazolidone 6g en solution dans le toluène bouillant séché sur sodium et non distillé, l'hétérocycle s'épimérise partiellement en 6g'. Le pourcentage de 6g' formé dépend de la durée du chauffage et de la qualité du toluène.

Obtention de 6g' pur. Une solution de 1.5 g d'aziridine *trans* et de 710 mg d'isocyanate de phényle dans 30 cm³ de toluène technique, préalablement séché sur sodium est maintenue à l'ébullition pendant 24 h. Après distillation du toluène, l'huile résiduelle est dissoute dans le minimum d'éthanol à 95° bouillant. Au refroidissement, 800 mg (Rdt 36%) de 6g' pratiquement pur (F = 210°) précipitent. Après filtration, la solution laisse cristalliser en plusieurs fractions (700 mg, Rdt 32%) l'isomère 6g (F = 154 à 156°). Recristallisés dans l'éthanol à 95°, 6g' et 6g fondent respectivement à 210° et 156°. 6g': Analyse C₂₄H₂₂N₂O₅.

Obtention de l'oxazolidine 8

Lors de l'addition de l'aziridine 2a à l'isocyanate de méthylchlorophényle, en solution toluénique, à l'air, l'examen du spectre

de RMN du produit brut de la réaction met en évidence la formation d'environ 5% d'oxazolidine 8. Ce composé est comparé à un échantillon authentique préparé par addition de l'aziridine 2a à l'aldéhyde benzoïque, en solution toluénique.³¹ δ : F 145° (éthanol); Rdt 60%; IR 1735 ($\nu_{C=O}$) RMN (CDCl₃, δ /TMS) 6.40 (H₂), 5.52 (H₄), 4.85 (H₃) J_{H₄H₃} = 6 Hz. Spectre de masse: masse molaire calculée pour C₂₄H₂₃NO₃ 373, 16778; trouvée 373, 1679.

Addition des aziridines 1 et 2 (R = C₆H₁₁, R' = CH₃) à l'isocyanate de méthyle

Un mélange d'aziridine (cis et trans 50/50, 2 × 10⁻³ mole), de 2 cm³ d'isocyanate de méthyle et de 2 cm³ de benzène est maintenu à 120° pendant 8 h dans un autoclave à pression. Après distillation du benzène et de l'excès d'isocyanate de méthyle, le pourcentage relatif des imidazolidones est déterminé à l'aide de la RMN. Les deux isomères n'ont pas été séparés.

Remerciements—Les auteurs remercient vivement le Dr. François Tonnard pour sa collaboration.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹E. Van Look, *Ind. Chim. Belge* 39, 661 (1974).
²E. Steingruber, Thèse, Munich (1964).
³R. Huisgen, V. Martin-Ramos et W. Scheer, *Tetrahedron Letters* 477 (1971).
⁴F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3437 (1973).
⁵J. W. Lown, G. Dallas et T. W. Maloney, *Can. J. Chem.* 47, 3557 (1969).
⁶J. W. Lown, K. Matsumoto, *Ibid.* 48, 3399 (1970).
⁷K. N. Houk, *Accounts Chem. Res.* 8, 361 (1975); et réf. citées.
⁸R. Grée, F. Tonnard et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1325 (1975); *Tetrahedron* 32, 675 (1976).
⁹F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2373, 2381 (1972); 310 (1974); ¹⁰F. Texier, R. Carrié et J. Jaz, *Chem. Comm.* 199 (1972); ¹¹P. B. Woller et N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.* 35, 888 (1970); ¹²Y. Gelas-Mialhe, R. Hiele et R. Vessiere, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 709 (1974).
¹³F. Texier et R. Carrié, *Tetrahedron Letters* 823 (1969); ¹⁴P. B. Woller et N. H. Cromwell, *J. Heterocyclic Chem.* 5, 579 (1968).
¹⁵M. Vaultier et R. Carrié, *Tetrahedron* 32, 2525 (1976).
¹⁶H. Heine, R. Peavy, A. Durbetaki, *J. Org. Chem.* 31, 3924 (1966); ¹⁷R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies et H. Huber, *Tetrahedron Letters* 397 (1966).
¹⁸J. Deyrup, *J. Org. Chem.* 34, 2724 (1969).
¹⁹M. Vaultier, R. Danion-Bougot, D. Danion, J. Hamelin et R. Carrié, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* 280, 213 (1975).
²⁰D. H. Smith, C. Djerassi, K. M. Maurer et U. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3485 (1974); V. P. Schlunegger, *Angew. Chem., Int. Ed.* 14, 679 (1975).
²¹Q. N. Porter, J. Baldas, *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds* Wiley Interscience, (1971); A. Selva, P. Tralot, L. F. Zerelli, G. G. Galo, *Org. Mass Spectrom.* 11, 217 (1976).
²²S. Sato et M. Ohta, *Bull. Soc. Japan* 42, 2054 (1969).
²³R. Huisgen, W. Scheer et H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1733 (1967).
²⁴R. Huisgen, W. Scheer et H. Mader, *Angew. Chem., Int. Ed.* 8, 604 (1969).
²⁵C. Herndon, *Chem. Rev.* 72, 157 (1972) et réf. citées.
²⁶R. F. Hudson, *Angew. Chem., Int. Ed.* 12, 36 (1972).
²⁷J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, 129 (1965); J. A. Pople, et G. A. Segal, *Ibid.* 43, 136 (1965).
²⁸R. D. Brown, *Quart. Rev.* 6, 63 (1952).
²⁹Bien que les expériences aient été réalisées avec l'aziridine 2 (X = H, R = Ph, R' = C₂H₅) préparées facilement selon ref. 13, pour des raisons de simplification les calculs sont effectués sur l'yhure d'azométhine qui résulterait de l'ouverture de l'aziridine 2 avec X = H, R = Ph, R' = CH₃.
³⁰V. B. Zabrodin, *Russ. J. Phys. Chem.* 42, 1229 (1968).
³¹R. G. Lett, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 47, 4730 (1967).
³²V. B. Zabrodin, *Russ. J. Phys. Chem.* 45, 376 (1971).
³³P. A. S. Smith, Dans *Organic Reactions*, Vol. III, 9^e Edition, p. 375. Wiley, New York (1964).
³⁴F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4119 (1971).
³⁵L. Wartski et C. Wakselman, *Ibid.* 1478 (1972).
³⁶H. Benhaoua, Thèse de 3^eme Cycle, Oran (1976).