

SYNTHÈSE DE 2H-PYRROLES ET DE PYRROLES: ACTION DE CARBANIONS SUR DES 2H-AZIRINES OU DES SELS DE N,N,N-TRIMETHYLHYDRAZONIUM†

ANDRÉ LAURENT,* PIERRE MISON, ABDELHAFID NAFTI et NICOLE PELLISSIER

Laboratoire de Chimie Organique, ERA CNRS 611, Université Claude Bernard, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918,
 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 29 January 1978)

Résumé— Le diméthyl sodium réagit avec les 2H-azirines **2** pour donner les aminosulfoxydes éthyléniques **5E**. On observe une réaction analogue à partir d'iodures de N,N,N-triméthylhydrazonium **1** mais en utilisant un excès de diméthylsodium. Les carbanions de cétones ou de nitrile réagissent avec **2** ou **1** pour former des 2H-pyrroles **6-13**, **20** ou des pyrroles **18**, **19**. Cette réaction est la méthode la plus générale et la plus commode pour préparer des 2H-pyrroles.

Abstract—Dimethyl sodium reacts with 2H-azirines **2** to give amino ethylenic sulfoxide **5E**. The same reaction is observed from N,N,N-trimethylhydrazonium salt **1** using an excess of dimethylsodium. Carbanions of ketone or nitrile react with 2H-azirine or N,N,N-trimethylhydrazonium to produce 2H-pyrroles **6-13**, **20** or pyrroles **18**, **19**. This reaction is the most convenient general route to 2H-pyrroles.

Au cours des dix dernières années, l'intérêt pour la synthèse et la réactivité des azirines a considérablement augmenté.^{1,2} Cependant, peu de travaux ont été consacrés à l'addition de cétone ou de carbanion³⁻⁶ sur la double liaison carbone azote des 2H-azirines. Dans ce mémoire, nous rapportons une étude de l'addition de carbanions sur des 2H-azirines et nous décrivons entre autres une méthode simple de synthèse des 2H-pyrroles et des pyrroles. Rappelons que seulement deux méthodes de synthèse, proposées pour l'obtention des 2H-pyrroles, sont susceptibles de quelques généralisations; ce sont l'alkylation des dérivés magnésiens des pyrroles-2,5 disubstitués⁷ et l'addition photochimique de sel de vinylphosphonium ou de vinyl sulfone sur des azirines.⁸ Les autres méthodes⁹⁻¹¹ sont d'inféret synthétique plus limité.

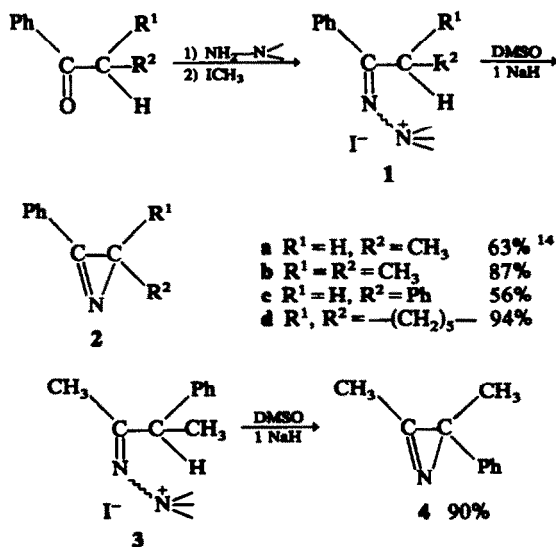
Depuis les travaux de Corey,¹² il est connu que l'hydrure de sodium en suspension dans le DMSO constitue un milieu de choix pour former des carbanions. On pouvait donc envisager, dans ce milieu réactionnel, l'addition de carbanion sur la double liaison carbone-azote d'une azirine. Par ailleurs, il a été montré sur deux substrats^{13,14} que l'action de l'hydrure de sodium sur un iodure de N,N,N-triméthylhydrazonium fournit une azirine. Il nous a donc paru intéressant de vérifier tout d'abord que cette synthèse d'azirine était générale et, si tel était le cas, de réaliser directement l'addition du carbanion sur l'azirine formée *in situ* ce qui permettrait, entre autres, d'effectuer la réaction sur des azirines non isolables.

† ce travail a fait l'objet d'une note préliminaire: A. Laurent, P. Mison, A. Nafti et N. Pellissier, *Tetrahedron Letters* 4511 (1978).

RESULTATS

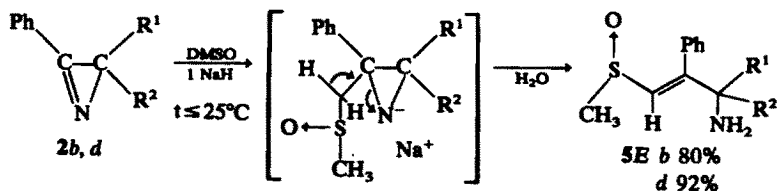
Synthèse des 2H-azirines

L'addition des iodures d'hydrazonium **1** et **3** à une suspension d'un équivalent d'hydrure de sodium dans le DMSO conduit aux 2H-azirines **2** et **4** (la réaction est effectuée à température voisine de 20°C). La cyclisation de **3** en azirine **4** est régiospécifique et a lieu sur le carbone benzylique tertiaire.



Addition du diméthylsodium sur les azirines

Notre objectif étant de réaliser l'addition d'énolate sur des azirines—les deux réactifs étant formés par action de l'hydrure de sodium dans le DMSO—, nous avons tout d'abord voulu vérifier la



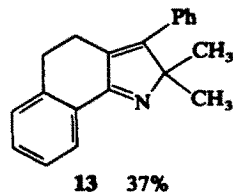
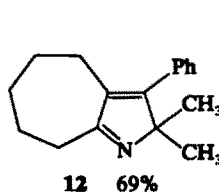
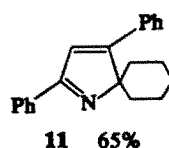
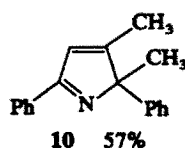
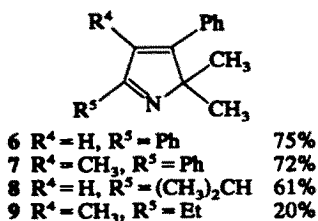
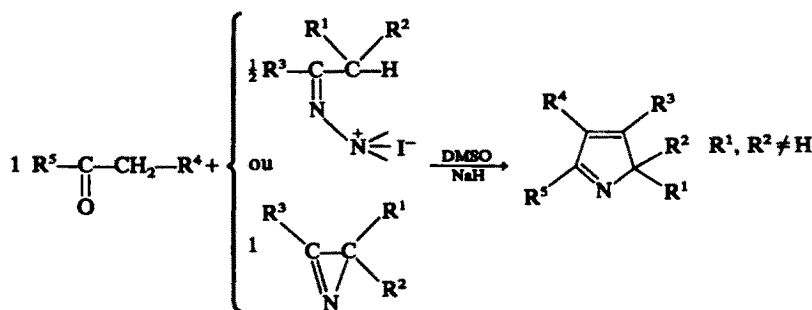
présence (ou l'absence) de réaction entre le diméthylsodium et l'azirine formée. Les 2H-azirines **2b,d**, mises en solution dans le DMSO à température inférieure à 25°C, en présence d'un équivalent d'hydruure de sodium, additionne le diméthylsodium. Cette addition conduit aux amines allyliques **5**. La même réaction effectuée sur les sels **1b,d** (1 mole de **1** pour 2 moles de NaH) conduit aux mêmes résultats. La configuration de **5** a été établie par étude de l'effet Overhauser nucléaire sur **5Eb**. L'irradiation du *gem* diméthyle ($\delta = 1.30$ ppm), dans les conditions de l'effet Overhauser nucléaire, entraîne une augmentation de 19% de l'intensité du signal du proton vinylique ($\delta = 6.70$ ppm). Par contre, l'irradiation du méthyle du groupe sulfoxyde ($\delta = 2.53$ ppm) ne produit aucune modification du signal du *gem* diméthyle. Le composé **5b** est donc de configuration E. Il en est vraisemblablement de même pour **5d**.

Cette addition du diméthylsodium sur l'azirine risque donc d'entrer en compétition avec celle du carbanion que nous souhaitons engendrer à l'aide de l'hydruure. Pour éviter cela, nous avons formé au préalable le carbanion et additionné ensuite l'azirine ou l'iodure d'hydrazonium sur ce carbanion.

Synthèse des 2H-pyrroles

L'hydruure de sodium en suspension dans du DMSO réagit avec une mole de cétone possédant un groupement méthylène en α du carbonyle. Au carbanion ainsi obtenu, on ajoute un demi-équivalent molaire d'iodure d'hydrazonium ou un équivalent molaire d'azirine (Schéma 1). Après agitation et traitement habituel, on isole un 2H-pyrrole avec un rendement généralement compris entre 60 et 75% (R^1 et $R^2 \neq H$). Par cette méthode, nous avons obtenu les 2H-pyrroles **6** à **13** en utilisant soit un sel d'hydrazonium, soit une azirine (voir partie expérimentale). Les 2H-pyrroles sont parfois accompagnés d'aziridines cétones ou d'amino cétone éthylénique dont la présence nous permettra de préciser le mécanisme de la réaction.

La condensation de phényl-3 diméthyl-2,2 2H-azirine sur l'acétophénone en présence de NaH a été essayée dans divers solvants: C_6H_6 ; C_6H_6 /HMPT, 85/15; DME/HMPT, 85/15; THF; DMF; DMSO (voir tableau partie expérimentale). Dans tous les cas, il y a formation de 2H-pyrrole, mais la formation est plus rapide dans le DMSO que dans les autres solvants. Signalons que la formation de 2H-pyrrole par notre méthode a été confirmée récemment par Padwa.¹⁵



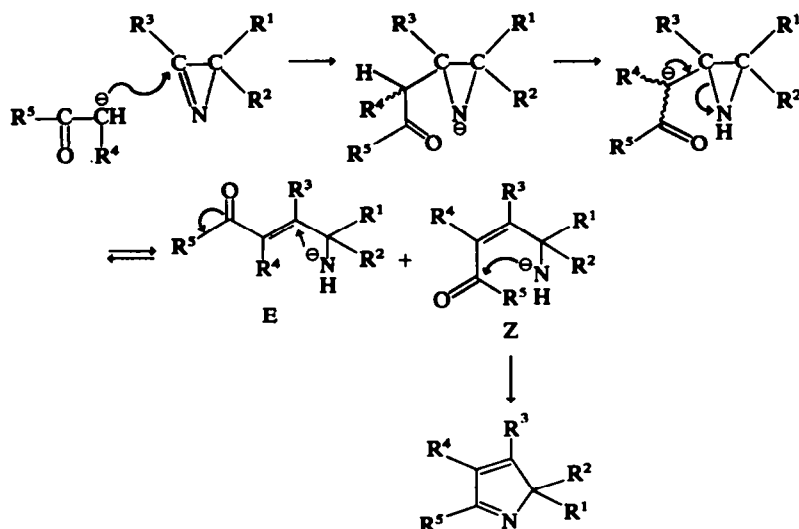
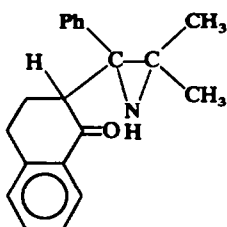


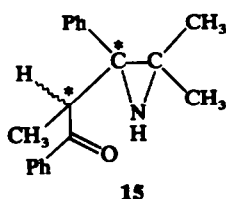
Schéma 2

DISCUSSION

La formation des 2H-pyrroles résulte de l'addition du carbanion sur l'azirine ajoutée ou formée *in situ* à partir de l'hydrazonium (Schéma 2). En effet, dans certaines expériences, nous avons pu isoler, après hydrolyse, l'aziridine cétone ainsi formée: c'est le cas lors de l'addition de l' α -tétralone ou de la propiophénone sur l'azirine **2b**; il y a formation respectivement de 45% de **14** et de 26% de **15**



14



15

(deux diastéréoisomères). **14** et **15** se transforment d'ailleurs lentement en 2H-pyrrole **13** et **7** respectivement. La perte du proton du carbone α doit

entraîner l'ouverture du cycle aziridine et la formation de deux amino cétones éthyléniques isomères E et Z. L'isomère **16E** (Schéma 3) est isolé lors de l'action de la pentanone-3 sur l'azirine **2b**. La configuration E n'a pu être établie ni par effet Overhauser nucléaire (l'augmentation d'intensité n'étant pas supérieure à la limite de l'erreur), ni par chélation avec un sel d'Europium (la chélation ayant lieu sur les atomes d'oxygène et d'azote). Nous proposons la configuration E pour les raisons suivantes: l'isomère de configuration Z se cyclise vraisemblablement spontanément en 2H-pyrrole; par ailleurs, en RMN du proton, le signal du méthyle du groupe éthyle est centré à 0.62 ppm. Cet important déplacement vers les champs forts ne peut être dû qu'au cône de blindage du groupe phényle dont le plan doit être perpendiculaire à celui du système éthylénique à cause de l'encombrement du groupe amino *gem* diméthyle. **16E** chauffé pendant 68 h au reflux du toluène ne se cyclise pas en 2H-pyrrole. Par contre, en milieu basique, il se transforme partiellement en 2H-pyrrole **9** (30% de **9** sont obtenus lorsqu'une solution de **16E** dans le DMSO/NaH est maintenue 120 h à 40°C) (Schéma 3).

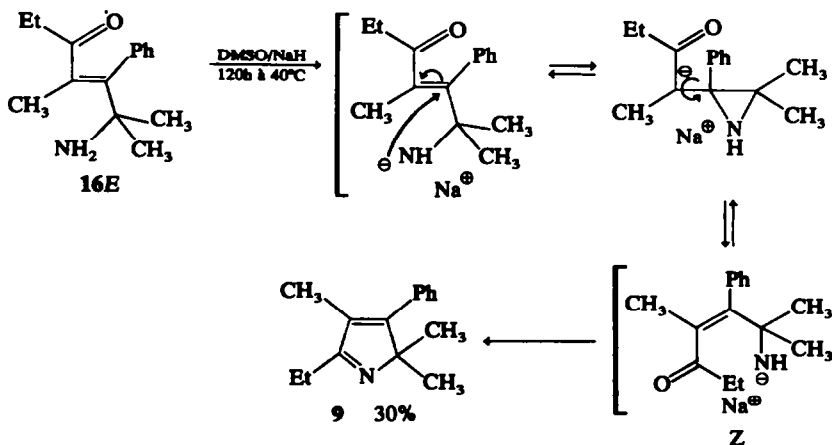
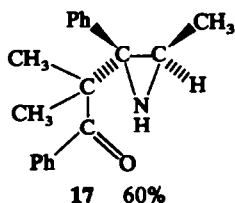


Schéma 3

Ce résultat montre que l'ouverture de l'aziridine serait réversible. C'est cette réversibilité qui explique l'absence de l'isomère E dans les autres réactions ainsi que l'isolement de l'isomère thermodynamique 5E dans le produit d'addition du dimethylsodium sur les azirines.

L'ouverture du cycle aziridine (Schéma 2) est due à l'arrachement de l'hydrogène α de la β cétoaziridine intermédiaire. En effet, en l'absence de cet hydrogène, aucune réaction de cyclisation n'est observée; c'est ainsi que la réaction entre la phényl-3 méthyl-2 2H-azirine et l'isobutyro-phénone conduit uniquement à la β -aziridino-cétone 17. 17 chauffé pendant plusieurs heures au reflux du benzène en présence d'hydrure de sodium est retrouvé inchangé.



Lorsque le 2H-pyrrole formé possède un atome d'hydrogène sur le carbone C-2 ($R^1=H$), il s'isomérisé en pyrrole par prototropie 1,5. Cette réaction a été réalisée à partir de la phényl-3 méthyl-2 2H-azirine et de l'hydrazonium de l' α -tétralone (Schéma 4). Cette réaction peut donc être utilisée pour la synthèse de pyrrole. Pour nous assurer de la généralité de l'addition de carbanion sur les azirines, nous avons, en utilisant les mêmes conditions expérimentales, additionné le carbanion

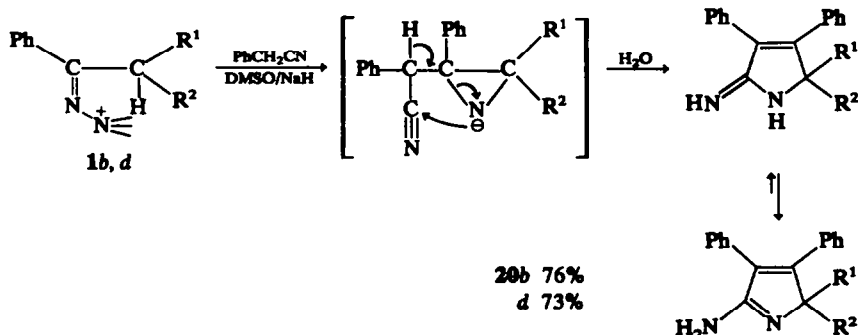
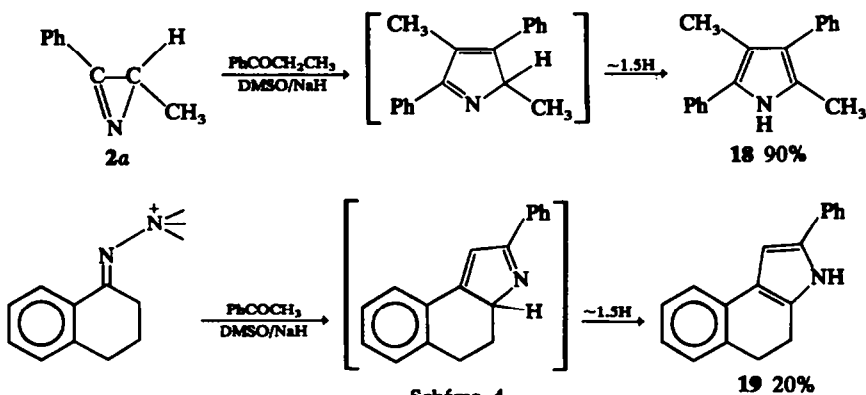
du cyanure de benzyle sur les hydrazoniums de l'isobutyro-phénone et de la phénylcyclohexylcétone. Les amino 2H-pyrroles 20b, d sont ainsi obtenus avec des rendements d'environ 70% (Schéma 5). L'emploi de la phényl-3 diméthyl-2,2 2H-azirine au lieu de l'hydrazonium correspondant influe peu sur le rendement (75%).

Lorsque la totalité de l'hydrure de sodium n'est pas consommée par la cétone ou le cyanure de benzyle pour former le carbanion, la solution contient du dimethyl sodium dont l'addition sur l'azirine entre en compétition avec celle du carbanion. Cette compétition a été observée lors de la formation des 2H-pyrroles 12 et 20b.

Nous remercions Mlle C. Gay pour la préparation de certains produits de départ et M. J. C. Duplan pour son aide lors de la mesure des effets Overhauser nucléaires. Ce travail a été réalisé grâce à l'apport financier du CNRS (ERA n° 611).

PARTIE EXPERIMENTALE

Sauf indication contraire, les analyses ont été conduites dans les conditions générales indiquées ci-dessous. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre 297 en solution dans le CCl_4 . La position des bandes d'absorption (ν) est exprimée en cm^{-1} . Les spectres RMN du proton ont été déterminés à 60 MHz à l'aide d'un spectrographe Varian EM 360 en solution dans le $CDCl_3$. Les spectres RMN du carbone-13 ont été enregistrés sur un Varian XL-100 à 25.2 MHz par transformée de Fourier avec découplage par bruit des protons et découplage "off resonance" (solvant $CDCl_3$). Les déplacements chimiques (δ) des signaux décrits sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Les abréviations suivantes sont utilisées: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet;



S, septuplet; m, multiplet. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre Varian MAT CH5 à 70 eV et introduction directe. Les masses exactes ont été déterminées sur un appareil VG-Instrument 7070F à 70 eV et introduction directe (140°C, résolution 10,000, vitesse de balayage 10 s par décade). Les spectres UV ont été déterminés sur un Beckman DB-G en solution dans l'éthanol. Les isoléments par chromatographie ont été réalisés avec le gel de silice Merck 7734, en utilisant l'éther de pétrole (45–60°C), l'éther éthylique, l'acétate d'éthyle et le méthanol (ou des mélanges de ces solvants) comme éluants. Les études CPV ont été effectuées sur un Varian 90P à détection par catharomètre, le gaz vecteur étant l'hydrogène.

Préparation des azirines

Les iodures de N,N,N-triméthylhydrazonium ont été préparés selon la technique habituelle.¹⁶

Mode opératoire général. A une suspension de 0.48 g de NaH en dispersion à 50% (10 mmol) (lavé trois fois par de l'éther de pétrole anhydre) dans 10 ml de DMSO, on ajoute 10 mmol d'iodeure dissous dans 10 ml de DMSO. Le mélange réactionnel est agité magnétiquement. Pendant ces ajouts et le reste de la réaction, la température est maintenue inférieure à 20°C. Lorsque la solution devient limpide (3 h), le mélange réactionnel est versé sur 30 g de glace. La phase aqueuse est alors extraite par trois fois 100 ml d'éther de pétrole et les phases organiques jointes sont lavées par trois fois 10 ml d'eau et enfin séchées une demi-heure sur sulfate de magnésium à froid. Après filtration, la solution est évaporée sous vide. Les azirines ainsi obtenues peuvent être éventuellement purifiées par distillation sous vide (environ 0.1 mm de Hg).

Azirine 2a est décrite dans la littérature, préparé par cette technique.¹⁴ Azirine 2b est obtenue avec un rendement de 87%. Données spectrales conformes à la littérature¹⁷ (cette synthèse a par ailleurs été réalisée sur 0.2 mole (84%)). Azirine 2c, Rdt 56%. Données spectrales conformes à la littérature.¹⁸ Azirine 2d (obtenue par Sato¹⁶ par action d'un isopropylate), Rdt 94%. $\nu_{\text{C-N}}$: 1720; RMN ¹H: 1.0 à 2.3 (m, 10H, —(CH₂)₅—) avec pic intense à 1.63; 7.3 à 7.8 (m, 3H, H para et méta); 7.8 à 8.2 (m, 2H, H ortho). Azirine 4. Rdt 90%. Données spectrales conformes à la littérature.^{17b}

Préparation des aminosulfoxydes éthyléniques 5E

Mode opératoire général. A une suspension de 0.48 g de NaH en suspension à 50% (10 mmol) (lavée 3 fois par de l'éther de pétrole anhydre) dans 10 ml de DMSO, on ajoute 10 mmol d'azirine (ou 5 mmol d'iodeure de N,N,N-triméthylhydrazonium correspondant) dissoute dans 10 ml de DMSO. Le mélange réactionnel est agité magnétiquement à 20°C pendant 3 h 30, puis versé sur 30 g de glace. La phase aqueuse est extraite par trois fois 50 ml d'éther qui sont éliminés, puis par quatre fois 50 ml de chloroforme. Les phases chloroformes sont lavées par des portions de 5 ml d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de DMSO, puis elles sont séchées sur sulfate de magnésium. Après filtration, la solution est évaporée sous vide. Les produits sont purifiés par recristallisation. Composé 5Ea, Rdt à partir de l'azirine 2b: 80%; Rdt à partir de l'iodeure 1b: 43%. F = 115–116°C (acétate d'éthyle); m/e: M⁺ 223 (2%); 208 (6); 206 (11); 192 (12); 176 (9); 161 (15); 160 (15); 144 (9); 128 (14); 121 (27); 102 (29); 91 (14); 77 (18); 59 (29); 58 (100) $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{C}=\text{NH}_2$. IR (CHCl₃): 3360, 1615, 1590, 1020. RMN ¹H: 1.30 (s, 6H, NH₂—C—CH₂); 1.43 (s large, 2H, —NH₂); 2.53 (s, 3H, CH₃—S—O); 6.70 (s, 1H, H—C=); 7.0–7.7 (m, 5H, H arom.). Effet Overhauser Nucléaire: {¹H} à 1.30 ppm NOE 19%

à 6.70 ppm; {¹H} à 1.30 ppm NOE 4% à 2.53 ppm; {¹H} à 6.70 ppm NOE 9.4% à 1.30 ppm; {¹H} à 2.53 ppm NOE –2% à 1.30 ppm. RMN ¹³C: 29.3 (q); 29.6 (q); 40.2 (q); 53.8 (s); 127.9 (d) (3C); 128.5 (d) (2C); 132.7 (d); 136.0 (s); 161.0 (s). Analyse: C₁₂H₁₇NOS Calc. C, 64.55; H, 7.68; N, 6.27; O, 7.17; S, 14.34; Tr. C, 64.59; H, 7.56; N, 6.40; O, 7.20; S, 14.20%.

Composé 5Ed, Rdt à partir de l'azirine 2d: 92%; Rdt à partir de l'iodeure 1d: 46%; F = 98–99°C (éther-acétate d'éthyle). m/e: M⁺ 263 (0.5%); 248 (2); 247 (3); 246 (3); 245 (3); 232 (9); 230 (10); 215 (25); 200 (7); 173 (8); 115 (5); 98 (100) $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}=\text{NH}_2 \end{array} \right)$; 91 (6); 81 (5); 77 (5); 56 (5); 44 (36); 40 (73). IR (CHCl₃): 3360, 1615, 1595, 1020. RMN ¹H: 1.40 et 1.55 (s larges, 12H, —(CH₂)₅— et NH₂); 2.50 (s, 3H, CH₃—S—O); 6.70 (s, 1H, H—C=); 7.0 à 7.6 (m, 5H, H arom.). RMN ¹³C: 21.7 (t) (2C); 25.4 (t); 36.1 (t); 36.2 (t); 40.3 (q); 55.4 (s); 127.9 (d) (3C); 128.8 (d) (2C); 133.8 (d); 136.0 (s); 160.9 (s). Analyse C₁₂H₂₁NOS Calc. C, 68.41; H, 8.04; N, 5.32; O, 6.08; S, 12.16; Tr. C, 67.94; H, 8.03; N, 5.34; O, 6.19; S, 12.33%.

Préparation des 2H-pyrroles

Mode opératoire général. Toute la manipulation est conduite sous atmosphère d'azote. A une suspension de 0.48 g de NaH en dispersion 50% (10 mmol) (lavé trois fois avec de l'éther de pétrole anhydre) dans 10 ml de DMSO, on ajoute 10 mmol de cétone ou de cyanure de benzyle dissous dans 5 ml de DMSO. La température est maintenue vers 20°C sous agitation magnétique jusqu'à obtention d'une solution limpide. 10 mmol d'azirine (ou 5 mmol d'iodeure) en solution dans 10 ml de DMSO sont ajoutés goutte-à-goutte lentement. Le mélange réactionnel est alors agité pendant quelques heures et parfois chauffé à 40°C, puis versé sur 30 g de glace. La phase aqueuse est extraite par trois fois 100 ml d'éther et les phases organiques jointes sont lavées par trois fois 10 ml d'eau puis séchées sur sulfate de magnésium. Après filtration, la solution est évaporée sous vide. Les produits sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice ou recristallisation. Lorsqu'un adduit du DMSO est signalé, il est extrait de la phase aqueuse par quatre fois 50 ml de chloroforme après les extractions à l'éther. Les phases chloroformes jointes sont ensuite lavées à l'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de DMSO, puis séchées sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant sous vide, les adduits de DMSO sont purifiés par recristallisation.

Diméthyl-2,2 diphenyl-3,5 2H-pyrrole 6 est synthétisé à partir de l'azirine 2b (10 mmol) et de l'acétophénone (10 mmol). Formation du carbanion en 45 min. Temps de réaction 2 h 30. 1.86 g de 6 (7.5 mmol, 75%) est obtenu après chromatographie sur colonne (éther/éther de pétrole—15/85). F = 59–61°C (éther de pétrole). m/e: M⁺ 247 (100%); 246 (32); 232 (20); 217 (3); 191 (38); 189 (8); 104 (23); 44 (35); 40 (81). IR: 1615, 1600, 1575, 1360. RMN ¹H (CCl₄): 1.51 (s, 6H, —CH₃); 7.08 (s, 1H, H-4); 7.2 à 7.9 (m, 8H, H phényl-3, H méta et para phényl-5); 7.9 à 8.2 (m, 2H, H ortho phényl-5). RMN ¹³C: 24.1 (q); 79.1 (s); 120.0 (d); 126.8 (d); 127.3 (d); 128.4 (d); 130.0 (d); 133.4 (s); 134.1 (s); 168.2 (s); 172.0 (s). UV: 248 (17,600). Analyse C₁₈H₁₇N Calc. C, 87.41; H, 6.93; N, 5.66; Tr. C, 87.37; H, 7.06; N, 5.42%.

Triméthyl-2,2,4 diphenyl-3,5 2H-pyrrole 7 est préparé à partir de l'azirine 2b (10 mmol) et de la propiophénone (10 mmol). Formation du carbanion en 1 h. Temps de

réaction 30 h à température ambiante et 6 h à 40°C. 1.89 g de **7** (7.2 mmol, 72%) est obtenu après chromatographie sur colonne de silice (éther/éther de pétrole—20/80). F=95–96°C (éther de pétrole). *m/e*: M⁺ 261 (100%); 260 (63); 246 (90); 231 (6); 230 (7); 219 (22); 205 (87); 204 (36); 145 (22); 128 (16); 115 (17); 104 (62); 77 (19); 42 (18); 40 (8). IR: 1640, 1605, 1565, 1540, 1350. RMN ¹H (OCl₄): 1.33 (s, 6H, CH₃-2); 1.93 (s, 3H, CH₃-4); 7.1 à 7.7 (m, 8H, H phényl-3, H méta et para phényl-5); 7.8 à 8.1 (m, 2H, H ortho phényl-5). RMN ¹³C: 12.5 (q); 23.3 (q); 78.2 (s); 127.3 (d); 127.9 (d); 128.0 (d); 128.3 (d); 129.0 (d); 130.3 (s); 135.3 (s); 135.8 (s); 168.2 (s); 171.8 (s). UV: 240 (14,700). Analyse C₁₅H₁₉N Calc. C, 87.31; H, 7.33; N, 5.36; Tr. C, 87.51; H, 7.53; N, 5.24%. Si la réaction est maintenue seulement 3 h 30 à 20°C, il est possible d'isoler deux aziridines cétones **15** diastéréoisomères (26%) à côté **7** (10%). **15**, Diastéréoisomère I (10%) est obtenu avec éluant éther/éther de pétrole—30/70 sur SiO₂; ce composé n'a pu être isolé exempt de 2H-pyrrole **7**. IR (film): 3280, 1680, 1600, 875. RMN ¹H: 0.97 (s, 3H, CH₃-2 cis phényle); 1.30 (d, 3H, J=7, CH₃-CH); 1.55 (s, 3H,

CH₃-2 trans phényle); 3.65 (q, 1H, J=7, >CH—O);

7.1 à 7.7 (m, 8H, H arom.); 8.0 à 8.5 (m, 2H, H ortho phényle Ph—C=O). **15** Diastéréoisomère II (16%) est

obtenu avec éluant éther/acétate d'éthyle—50/50 sur SiO₂. *m/e*: M⁺ 279 (1%); 264 (1); 253 (2); 249 (1); 246 (1); 202 (1); 174 (23); 145 (1); 134 (3); 122 (2); 120 (5); 119 (3); 118 (6); 117 (3); 115 (1); 105 (3); 104 (2); 91 (4); 87 (15); 85 (69); 84 (7); 83 (100); 82 (5); 77 (4). IR (film): 3280, 1680, 1600, 865. RMN ¹H: 1.02 (s, 3H, CH₃-2 cis phényle); 1.10 (d, 3H, J=7.5, CH₃-CH); 1.23

(s, 3H, CH₃-2 trans phényle); 1.36 (s, large, 1H, >NH);

3.71 (q, 1H, J=7.5, —CH—O=O); 7.2 à 7.7 (m, 8H, H arom.); 7.9 à 8.2 (m, 2H, H ortho phényl Ph—C=O).

RMN ¹³C: 16.7 (q); 22.1 (q); 25.4 (q); 41.7 (s); 48.5 (d); 52.2 (s); 126.8 (d); 127.5 (d); 127.9 (d); 128.4 (d); 129–130 (massif large); 132.5 (d); 136.5 (s); 139.6 (s); 202.8 (s).

Diméthyl-2,2 phényl-3 isopropyl-5 2H-pyrrole **8** est synthétisé à partir de l'azirine **2b** (10 mmol) et de la méthylisopropylcétone (10 mmol). Formation du carbanion en 2 h. Temps de réaction 15 h à température ambiante. 1.30 g de **8** (6.1 mmol, 61%) sont obtenus après chromatographie sur colonne (éther/éther de pétrole—20/80). *m/e*: M⁺ 213 (74%); 212 (30); 199 (48); 198 (100); 183 (20); 182 (12); 171 (29); 169 (51); 157 (35); 156 (28); 141 (19); 136 (13); 130 (21); 129 (32); 128 (27); 127 (13); 115 (47); 111 (38); 101 (14); 96 (44); 91 (15); 85 (14); 77 (21); 70 (29); 69 (12); 51 (17); 43 (30); 42 (32); 41 (38). IR: 1615, 1605, 1575, 1390, 1360, 1350. RMN ¹H: 1.21 (d, 6H, J=7, (CH₃)₂CH—); 1.45 (s; 6H, CH₃-2); 2.82 (s, 1H, J=7, —CH(CH₃)₂), 6.60 (s, 1H, H-4); 7.3 à 7.8 (m, 5H, H arom.). UV: 287.5 (12,900).

Il ne nous a pas été possible d'obtenir une microanalyse correcte de **8** car il s'oxyde rapidement à l'air pour donner un hydroxy-2H-pyrrole qui possède les caractéristiques suivantes: F=85–88°C (éther de pétrole). *m/e*: M⁺ 229 (96%); 228 (13); 215 (30); 214 (100); 212 (20); 208 (14); 206 (10); 187 (20); 186 (95); 184 (14); 173 (20); 172 (93); 171 (50); 170 (63); 156 (34); 130 (25); 129 (51); 128 (34); 124 (44); 115 (37); 105 (34); 81 (14); 77 (20); 69 (48); 59 (30); 58 (24); 51 (10); 44 (25); 43 (52); 42 (37); 41 (20); 40 (66). IR: 3470, 1615, 1605, 1575, 1460, 1385, 1365, 1335. RMN ¹H: 1.45 (s, 6H, CH₃-2); 1.48

(s, 6H, (CH₃)₂—C—OH); 4.0 (s large, 1H, —OH); 6.68

(s, 1H, H-4); 7.3 à 7.8 (m, 5H, H arom.) RMN ¹³C: 24.2 (q); 28.5 (q); 70.0 (s); 77.8 (s); 118.4 (d); 126.7 (d); 128.5 (d); 133.0 (s); 172.7 (s); 177.6 (s). UV: 287.5 (24 90). Analyse C₁₅H₁₉NO Calc. C, 78.56; H, 8.35; N, 6.11; O, 6.98; Tr. C, 78.69; H, 8.49; N, 5.71; O, 7.10%.

Triméthyl-2,2,4 éthyl-5 phényl-3 2H-pyrrole **9** est préparé à partir de l'azirine **2b** (10 mmol) et de la diéthylcétone (10 mmol). Formation du carbanion en 2 h. Temps de réaction 16 h à température ambiante et 37 h à 40°C. Après chromatographie sur colonne, on obtient 0.42 g (2 mmol, 20%) de **9** (éther/éther de pétrole—20/80) et 0.33 g (1.4 mmol, 14%) d'aminocétone éthylénique **16E** (éther/acétate d'éthyle—90/10). Parmi les nombreux sous-produits non identifiés, l'un d'entre eux représente 20% en poids.† 2H-pyrrole **9**; *m/e*: M⁺ 213 (84%); 212 (41); 199 (17); 198 (100); 157 (23); 143 (27); 142 (9); 141 (11); 129 (9); 128 (10); 115 (14); 97 (30); 56 (26); 42 (10); 41 (9); 40 (18); masse exacte: C₁₅H₁₉N Calc.: 213, 15174; Tr.: 213, 15126. IR (film): 1640, 1605, 1570, 1375, 1355. RMN ¹H: 1.26 (t, 3H, J=7.5, CH₃-CH₂-); 1.27 (s, 6H, CH₃-2); 1.79 (s, 3H, CH₃-4); 2.56 (q, 2H, J=7.5, CH₃-CH₂-); 7.0 à 7.5 (m, 5H, H arom.). RMN ¹³C: 10.6 (q), 11.1 (q); 23.2 (q); 24.2 (t); 77.7 (s); 127.4 (d); 127.8 (d); 128.3 (d); 130.5 (s); 135.5 (s); 166.5 (s); 175.9 (s). UV: 252.5 (6000). Composé **16E**: *m/e*: M⁺ (231 (2%); 216 (3); 202 (5); 187 (2); 174 (1); 158 (1); 144 (1.5); 117 (1); 116 (1); 115 (4); 91 (1.5); 77 (1); 59 (3); 58 (100); 57 (4); 42 (5); 41 (3); 39 (1). Masse exacte: C₁₅H₂₁NO Calc.: 231, 162306; Tr.: 231, 1625. IR (film): 3380, 1695. RMN ¹H: 0.62 (t,

3H, J=7, CH₃-CH₂-); 1.35 (s, 6H, (CH₃)₂—C—NH₂);

1.43 (s large, 2H, —NH₂); 1.97 (q, 2H, J=7, CH₃—CH₂-); 2.12 (s, 3H, CH₃—O); 7.0 à 7.6 (m, 5H, H arom.). RMN ¹³C: 7.7 (q); 17.4 (q); 31.8 (q); 35.3 (t); 53.3 (s); 126.9 (d); 127.6 (d); 129.6 (d); 137.7 (s); 140.5 (s); 145.1 (s); 211.0 (s).

Transformation **16E**→**9** est effectué avec 72 mg (1.5 mmol) de NaH en dispersion à 50% (après lavage par trois fois 5 ml d'éther de pétrole anhydre), recouverts par 1 ml de DMSO, et l'addition de 370 mg (1.5 mmol) de **16E** dissous dans 1.5 ml de DMSO. Le mélange agité magnétiquement est maintenu 120 h à 40°C. Après traitement analogue à celui indiqué pour les 2H-pyrroles, on récupère le mélange de **16E** et **9** (70/30, dosage effectué par RMN et CPV).

Diméthyl-2,3 diphenyl-2,5 2H-pyrrole **10** est synthétisé à partir du sel **3** (5 mmol) et de l'acétophénone (10 mmol). Formation du carbanion en 45 minutes. Temps de réaction 20 h. 0.7 g de **10** (2.8 mmol, 57%) est obtenu après chromatographie sur colonne (éther/éther de pétrole—10/90). F=70–71°C (éther de pétrole). *m/e*: M⁺ 247 (21%); 246 (100); 245 (36); 232 (9); 230 (3); 216 (3); 206 (3); 191 (5); 173 (2); 170 (3); 165 (2); 154 (1); 143 (2); 141 (2); 130 (4); 129 (10); 128 (10); 127 (5); 104 (8); 103 (11); 78 (6); 77 (8); 44 (46); 40 (78). IR (film): 1630, 1605, 1580, 1355. RMN ¹H: 1.70 (s, 3H, CH₃-2); 1.88 (d, 3H, J=2, CH₃-3); 6.57 (q, 1H, J=2, H-4); 7.1 à 7.7 (m, 8H, H arom.); 7.9 à 8.2 (m, 2H, H ortho du phényl-5). RMN ¹³C: 13.5 (q); 21.3 (q); 83.8 (s); 120.4 (d); 125.5 (d); 126.9 (d); 127.5 (d); 128.3 (d); 128.4 (d); 130.1 (d); 134.0 (s); 139.1 (s); 171.2 (s); 173.3 (s). UV: 247 (30,700). Analyse C₁₈H₁₇N Calc. C, 87.41; H, 6.93; N, 5.66; Tr. C, 87.58; H, 6.99; N, 5.47%.

Cyclohexyl-2 spiro diphenyl-3,5 2H-pyrrole **11** est préparé à partir du sel **1a** (5 mmol) et de l'acétophénone (10 mmol). Formation du carbanion en 1 h. Temps de

†RMN ¹H: 1.22 (s); 1.31 (s); 1.47 (s); 2.0 (s large); 7.0 à 7.5 (m). IR (CHCl₃): 1605, 1375, 1360.

réaction 3 h 30 à 20°C. 0.93 g de **11** (3.25 mmol, 65%) est obtenu directement après recristallisation directe du produit brut de la réaction (dans l'éther de pétrole anhydre). F = 112–114°C (éther de pétrole). *m/e*: M⁺ 287 (53); 286 (33); 258 (6); 246 (5); 245 (4); 244 (4); 232 (31); 202 (4); 191 (6); 189 (4); 115 (4); 104 (5); 44 (22); 40 (100). IR: 1610, 1600, 1575, 1365. RMN ¹H (CCl₄): 1.0 à 2.3 (m, 10H, —(CH₂)₅—); 7.03 (s, 1H, H-4); 7.2 à 7.8 (m, 8H, H arom.); 7.9 à 8.3 (m, 2H, H ortho phényl-5). RMN ¹³C: 24.0 (t); 25.9 (t); 34.0 (t); 82.6 (s); 120.9 (d); 127.1 (d); 127.3 (d); 127.9 (d); 128.2 (d); 129.6 (d); 134.5 (s); 134.7 (s); 168.1 (s); 173.3 (s). UV: 248 (19,700). Analyse C₂₁H₂₁N Calc. C, 87.76; H, 7.37; N, 4.87; Tr. C, 87.62; H, 7.45; N, 4.80%.

2H-Pyrrole **12** est synthétisé à partir de l'azirine **2b** (10 mmol) et de la cycloheptanone (12 mmol). Formation du carbanion en 22 h. Temps de réaction 4 h à température ambiante, puis 24 h à 40°C. 1.64 g de **12** (6.9 mmol, 69%) est obtenu après chromatographie sur colonne (éther/éther de pétrole—80/20 F = 74–76°C (éther de pétrole)). *m/e*: M⁺ 239 (100%); 238 (44); 237 (2); 236 (1); 224 (15); 210 (15); 198 (16); 197 (11); 196 (7); 186 (2); 185 (16); 184 (36); 155 (8); 141 (12); 115 (13); 95 (17); 91 (13); 77 (6); 44 (9); 40 (21). IR (film): 1600, 1570, 1490, 1450, 1370, 1355. RMN ¹H (CCl₄): 1.18 (s, 6H, CH₃-2); 1.6 à 2.8 (m, signaux larges 10H, —(CH₂)₅—); 7.0 à 7.6 (m, 5H, H arom.). RMN ¹³C: 23.4 (q); 26.2 (t); 27.4 (t); 29.6 (t); 32.2 (t); 34.3 (t); 77.9 (s); 127.1 (d); 128.0 (d); 128.1 (d); 135.8 (s); 137.0 (s); 164.7 (s); 176.0 (s). UV: 255 (6600). Analyse C₁₇H₂₁N Calc. C, 85.30; H, 8.84; N, 5.85; Tr. C, 85.43; H, 8.97; N, 5.78%.

A partir de 10 mmol de cycloheptanone qu'on laisse seulement 6 h pour la formation du carbanion, on n'obtient que 0.95 g (4 mmol, 40%) de **12**. On observe aussi la formation de 0.70 g de **5Ea** (2.9 mmol, 29%).

2H-Pyrrole **13** est préparé à partir de l'azirine **2b** (10 mmol) et de l'α-tétralone (10 mmol). Formation du carbanion en 45 minutes. Temps de réaction 4 h 30 à 20°C. 1 g (3.7 mmol, 37%) de **13** est obtenu après chromatographie sur colonne (éther/éther de pétrole—25/75). On isole aussi 1.3 g (4.5 mmol, 45%) d'aziridine cétone **14** (éther/éther de pétrole—80/20).

2H-Pyrrole **13**, F = 64–66°C (éther de pétrole). *m/e*: M⁺ 273 (100%); 272 (34); 258 (24); 257 (7); 243 (5); 232 (3); 231 (2); 230 (1); 217 (9); 216 (5); 215 (14); 203 (1); 202 (6); 196 (3); 180 (3); 136 (3); 129 (3); 128 (5); 127 (4); 116 (3); 115 (12); 105 (1); 91 (3); 89 (4); 77 (5); 63 (3); 41 (4); 39 (5); masse exacte: C₂₀H₁₉N Calc. 273.151742; Tr. 273.1508. IR: 1615, 1605, 1575, 1365, 1355. RMN ¹H: 1.48 (s, 6H, CH₃-2); 2.4 à 3.1 (m, 4H, —CH₂— cyclohexyl); 7.3 à 7.6 (m, 8H, H arom.); 8.2–8.4 (m, 1H, H ortho). RMN ¹³C: 22.5 (t); 24.0 (q); 29.2 (t); 80.3 (s); 125.4 (d); 126.8 (d); 127.5 (d); 127.6 (d); 128.0 (d); 128.2 (d); 130.3 (d); 130.3 (s); 131.8 (s); 135.0 (s); 140.2 (s); 162.9 (s); 166.3 (s). UV: 255 (23,300).

Aziridine-cétone **14**. *m/e*: M⁺ 291 (0.5%); 276 (0.2); 273 (1); 271 (0.5); 185 (0.3); 145 (0.8); 122 (5); 120 (16); 119 (9); 118 (16); 117 (8); 87 (43); 85 (87); 84 (37); 83 (100); 82 (15); 50 (13); 49 (32); 48 (34); 47 (66); 44 (38); 43 (10); 40 (67). IR (film): 3295, 1685 (épaulement à 1695), 1605, 865. RMN ¹H: 1.05 (s, 3H, —CH₃ cis phényle); 1.41 (s, 3H, —CH₃ trans phényle); 1.45 (s, 1H, >NH); 1.0 à 3.1 (m, 5H, H cyclohexyl); 7.1 à 7.7 (m, 8H, H arom.); 8.0 à 8.4 (m, 1H, H ortho Ph—C=O). RMN ¹³C: 22.2 (q); 25.3 (q); 27.1 (t); 29.7 (t); 42.2 (s); 51.5 (s); 55.4 (d); 126.3 (d); 126.8 (d); 127.1 (d); 127.6 (d); 128.4 (d); 129.5 pic large; 132.7 (s); 133.0 (d); 139.9 (s); 143.7 (s); 196.3 (s).

Aziridine-cétone **17** est obtenue par la technique employée pour la préparation des 2H-pyrroles à partir de l'azirine **2a** (10 mmol) et de l'isobutyrophénone (12 mmol). Formation du carbanion en 75 min. Temps de

réaction 2 h 30. 1.66 g (6 mmol, 60%) de **17** est obtenu après chromatographie sur colonne (éther/éther de pétrole—50/50). *m/e*: M⁺ 279 (1%); 237 (3); 236 (3); 220 (4); 205 (4); 175 (4); 174 (24); 149 (1); 148 (5); 133 (2); 132 (4); 131 (11); 130 (3); 129 (2); 115 (3); 114 (4); 105 (19); 104 (5); 103 (4); 91 (7); 77 (12); 51 (4); 44 (80); 40 (100). IR (film): 3290, 1680, 1605, 875. RMN ¹H: 0.93 (d, 3H, J = 6, >CH—CH₃); 1.25 (s, 6H, >C(CH₃)₂); 1.0 (s large, 1H, >NH); 2.43 (q, 1H, J = 6, >CH); 7.1 à 7.5 avec pic intense à 7.23 (m, 8H, H arom.); 7.8 à 8.1 (m, 2H, H ortho, Ph—C=O). RMN ¹³C: 17.1 (q); 23.8 (q); 24.5 (q); 35.3 (d); 50.5 (s); 51.5 (s); 127.1 (d); 127.5 (d); 127.7 (d); 128.5 (d); 130.0 (d); 130.9 (d); 137.8 (s); 138.7 (s); 206.1 (s). Analyse C₁₉H₂₁NO Calc. C, 81.68; H, 7.58; O, 5.73; N, 5.01; Tr. C, 80.95; H, 7.82; O, 6.08; N, 5.08%.

Diméthyl-2,4 diphényl-3,5 pyrrole **18** est synthétisé à partir de l'azirine **2a** (10 mmol) et de la propiophénone (10 mmol). Formation du carbanion en 40 min. Temps de réaction 5 h 30. 2.22 g (9 mmol, 90%) de **18** sont obtenus. F = 98–99°C (éther/éther de pétrole). *m/e*: M⁺ 247 (42); 246 (18); 232 (3); 231 (3); 230 (3); 210 (1); 202 (2); 200 (2); 199 (2); 170 (2); 141 (2); 144 (4); 134 (4); 115 (3); 105 (12); 86 (10); 77 (8); 71 (11); 70 (5); 69 (4); 57 (30); 56 (28); 44 (100); 40 (33). IR: 3475, 1610, 1550. RMN ¹H: 2.18 (s, 3H); 2.26 (s, 3H); 7.3–8.0 (m, 10H, H arom.); 8.1 (s large, 1H, >NH). RMN ¹³C: 11.4 (q); 11.9 (q); 114.7 (s); 123.4 (s); 124.6 (s); 125.4 (d); 125.5 (d); 126.2 (d); 126.6 (s); 127.9 (d); 128.4 (d); 129.8 (d); 133.6 (s); 136.1 (s). UV: 238 (13,500); 302.5 (21,100). Analyse C₁₈H₁₇N Calc. C, 87.41; H, 6.93; N, 5.66; Tr. C, 87.15; H, 6.96; N, 5.61%.

Pyrrole **19** est préparé à partir de l'iode de N,N,N-triméthylhydrazonium de l'α-tétralone (5 mmol) et de l'acétophénone (12 mmol). Formation du carbanion en 20 min. Temps de réaction 22 h 30. 0.23 g (1.1 mmol, 22%) de **19** est obtenu après chromatographie (éther/éther de pétrole—50/50). F = 156–158°C. *m/e*: M⁺ 245 (100%); 244 (70); 243 (31); 242 (4); 241 (4); 240 (2); 215 (7); 213 (3); 202 (5); 189 (2); 168 (6); 167 (8); 166 (4); 151 (2); 141 (5); 140 (5); 139 (11); 122.5 (5); 121.5 (8); 120.5 (5); 115 (8); 114 (2); 113 (2); 91 (3); 77 (7); 63 (4); 51 (5); 50 (2); 44 (36); 40 (53); 39 (6); masse exacte: C₁₈H₁₅N Calc.: 245.120444; Tr. 245.1190. IR: 3480, 1610, 1550. RMN ¹H (CCl₄): 2.8–3.1 (massif large, 4H, —(CH₂)₂—); 6.78 (s, 1H, >C=C—H); 7.1–

7.9 (m, 9H, H arom.); 8.1–8.4 (s large, 1H, >NH). UV: 243 (52,500); 295 (23,800); 324 (99,700).

2H-Pyrrole **20a** est synthétisé à partir de l'iodure **1b** (5 mmol) et du cyanure de benzyle (10 mmol). Formation du carbanion en 1 h. Temps de réaction 4 h. 0.92 g (3.5 mmol, 70%) de **20a** est obtenu après lavage du produit brut de la réaction par de l'éther de pétrole anhydre. F = 169–170°C (éther). *m/e*: M⁺ 262 (100%); 261 (16); 248 (17); 247 (77); 232 (19); 220 (5); 206 (11); 185 (8); 178 (11); 152 (5); 130 (9); 127 (6); 115 (6); 102 (5); 89 (4); 77 (9); 43 (33); 40 (9). IR: 3480, 3400, 1660, 1650, 1610, 1570, 1350. RMN ¹H: 1.40 (s, 6H, CH₃-2); 4.60 (s large, 2H, —NH₂ s'échange avec CDCl₂); 7.30 (s large, 10H, H arom.). RMN ¹³C: 25.1 (q); 73.5 (s); 127.3 (d); 127.4 (d); 128.0 (d); 128.2 (d); 128.4 (d); 128.9 (d); 130.8 (s); 132.5 (s); 135.0 (s); 163.0 (s); 166.3 (s). UV: 252 (19,000). Analyse C₁₈H₁₈N₂ Calc. C, 82.40; H, 6.92; N, 10.68; Tr. C, 82.48; H, 6.89; N, 10.31%. A partir de 33 mmol de NaH et de seulement 20 mmol de cyanure de benzyle que l'on fait réagir avec 20 mmol de **2b**, on observe la formation de 0.23 g (0.9 mmol, 5%) de **20a** et 2.87 g (13 mmol, 65%) de **5Ea**. Temps de formation du carbanion 20 minutes, temps de réaction 2 h.

2H-Pyrrole **20a** est préparé à partir de l'iodure **1d** (5 mmol) et du cyanure de benzyle (10 mmol). Formation du carbanion en 45 minutes. Temps de réaction 3 h 30.

2d précipite à l'hydrolyse. 1.05 g (3.5 mmol, 70%) de **2d** est obtenu. F = 270–271°C (éthanol). *m/e*: M⁺ 302 (66%); 301 (34); 273 (10); 261 (10); 248 (12); 247 (47); 225 (4); 202 (5); 178 (5); 116 (5); 104 (4); 91 (3); 77 (5); 44 (100); 40 (55). IR (Nujol): 3490, 1670, 1660, 1630, 1600, 1570, 1370. RMN ¹H (FT, 100 MHz): 0.8 à 2.0 (m, 10H, H cyclohexyl); 4.3 (s large, 2H, —NH₂); 7.0 à 7.3 (m, avec signal très intense à 7.23, 10H, H arom.). UV: 253 (15,300). Analyse C₂₁H₂₂N₂ Calc. C, 83.40; H, 7.33; N, 9.26; Tr. C, 83.41; H, 7.41; N, 9.13%.

Tableau. Effet de la nature du solvant sur la réaction:

$$2b + \text{PhCOCH}_3 \xrightarrow[\text{r}^{\text{ambi}}]{\text{solvant, NaH}} 6$$

Solvant	Benzène/HMPT					
	Benzène	85/15	DME ^a	THF ^a	DMF	DMSO
durée de formation du carbanion ^b	34 h	9 h	20 h	3 h	3 h (0°C)	1 h
durée de réaction avec l'azirine ^c	80 h	20 h	18 h	42 h	17 h	5 h
% en 2H-pyrrole formé	70 ^d	85	90	80	90	90

^aUn équivalent molaire (par rapport à **2b**) de HMPT est ajouté en même temps que l'azirine pour accélérer la réaction d'addition.

^bCorrespond à la fin d'évolution d'hydrogène et un milieu réactionnel homogène (limpide).

^cAvancement de la réaction suivi par CCM.

^d30% d'acétophénone sont retrouvés.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹D. J. Anderson et A. Hassner, *Synthesis* 483 (1975).
^{2a}A. Padwa, *Accounts Chem. Research* 9, 371 (1976);
^bP. Gilgen, H. Heimgartner et H. Schmid, *Heterocycles* 6, 143 (1977).
³S. Sato, H. Kato et M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 2936 (1967).
⁴N. S. Narasimham, H. Heimgartner, H. J. Hausen et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56, 1351 (1973).
⁵P. F. dos Santos Filho et U. Schuchardt, *Angew. Chem. Internat. Edn.* 16, 647 (1977).
⁶Z. Cebulka et A. Laurent, *Tetrahedron Letters* 3939 (1977).
⁷J. L. Wrong et H. Ritchie, *J.C.S. Chem. Comm.* 142 (1970) et réf. citées.
⁸U. Widmer, N. Gakis, B. Arnet, H. Heimgartner et H. Schmid, *Chimia* 30, 453 (1976).
⁹J. M. Patterson, *Synthesis* 281 (1976).
¹⁰K. Kosaka, A. P. Johnson et A. W. Johnson, *Tetrahedron Letters* 2959 (1978).
¹¹K. Friedrich, G. Bock et H. Fritz, *Ibid.* 3327 (1978).
¹²E. J. Corey et N. Chaykowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 866 (1962) et 87, 1345 (1965).
¹³D. F. Morrow, M. E. Butler et E. C. Y. Huang, *J. Org. Chem.* 30 579 (1965).
¹⁴V. Nair, *Ibid.* 33, 2121 (1968).
¹⁵A. Padwa et Y. Kulkarni, *Tetrahedron Letters* 1979 p. 107.
¹⁶S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan* 41, 1440 (1968).
^{17a}R. F. Parcell, *Chem. and Ind.* 1396 (1963); ^bA. Lopez, Thèse de Doctorat es-Sciences, Toulouse, n° 753, p. 271.
¹⁸H. Bader et H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 61, 286 (1978) et réf. citées.