

PHOTOCYCLISATION DE STILBÈNES, ET DE COMPOSÉS INDOLIQUES APPARENTÉS: CONTRIBUTION À L'UTILISATION DES INDICES DE RÉACTIVITÉ

C. MINOT

Laboratoire de Chimie Théorique, 91405 Orsay, France

et

P. ROLAND-GOSSELIN et C. THAL*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif sur Yvette, France

(Received in France 12 May 1979)

Résumé—Utilisation of indices ΔP_i^* , calculated for 1-(β -indolyl)-2(pyridyl) acrylonitriles and other stilbene-like compounds gives satisfactory rationalisations of their photocyclization reactivity.

L'étude photochimique des indolyl-1 pyridyl-2 acrylonitriles¹ nous a permis d'isoler un certain nombre de composés; leur processus de formation s'apparente à la réaction de photocyclisation des stilbènes.² On passe par (Schéma 1) un composé de type dihydrophénanthrène 10 qui conduit ultérieurement aux produits 11 et 12. En absence d'oxydant, la formation de produits de type 9-10 dihydrophénanthrène 12 est observée: la présence de substituants attracteurs (R = CN) est nécessaire à leur formation (Tableau 1).

Diverses tentatives de rationalisation des résultats se sont appuyées sur la connaissance de différents indices de réactivité; cependant les résultats qualitatifs ne sont pas toujours en accord avec les résultats expérimentaux.³

Il nous a paru intéressant de voir si une approche théorique de même nature, permettrait soit de dégager un critère de réactivité des composés que nous avons étudiés soit de comprendre pourquoi la corrélation indice-réactivité des substrats semble aller à contre sens (Schéma 2).

De simples calculs de Hückel (H.M.O.) permettent de définir différents indices; les valeurs seuils (arbitraires) sont données après confrontation avec les données expérimentales.

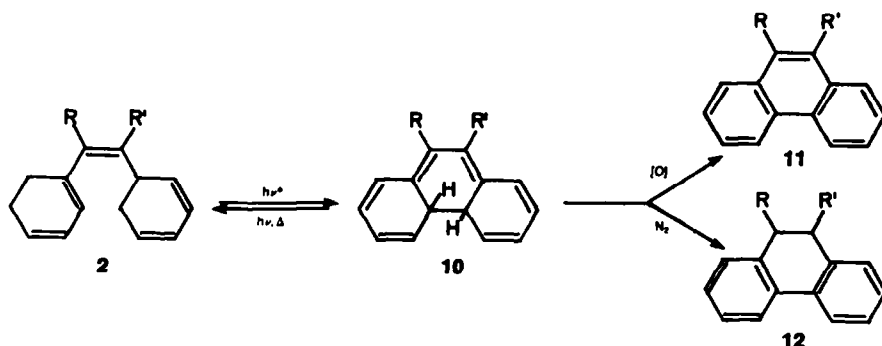
Indices de réactivité le plus souvent utilisés

L'indice de valence libre ΣF_i^* représente la disponibilité d'un atome à former de nouvelles liaisons. Laarhoven *et coll*^{4a} ont proposé une règle simple pour des photocyclodeshydrogénations: "la photocyclisation ne peut avoir lieu que si la somme des indices de valence libre à l'état excité ($F_i^* + F_j^*$) des atomes i et j, entre lesquels la liaison se crée, dépasse un certain seuil. En présence de plusieurs modes de cyclisation possibles, la plus grande somme d'indices de valence libre permet de connaître celui qui sera favorisé."

Laarhoven signale une exception à la règle et pose la question de son application aux hydrocarbures non alternants possédant un hétéroatome.

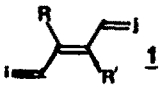
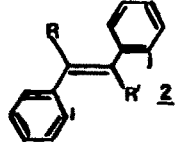
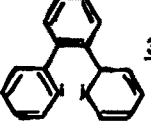
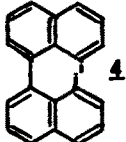
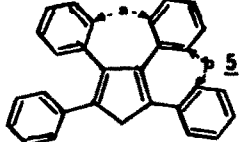
L'énergie de localisation L^* : les auteurs⁴, qui ont utilisé cet indice dans le cas de photocyclisations, le définissent comme étant la différence entre l'énergie du système π du premier état excité (du polyène de départ) et de l'état fondamental du dérivé dihydro intermédiaire. Il n'est tenu compte, par conséquent, que de la variation d'énergie de conjugaison; le fait de négliger à la fois la formation d'une liaison σ et les tensions de cycle permet d'obtenir une réaction endothermique.

La superdélocalisabilité ΣS_{ij}^* a été défini par Fukui^{5,6} pour des réactions thermiques intermoléculaires. Son



*Selon le mécanisme le plus généralement admis, la réaction a lieu principalement dans l'état excité S_1 ^{3a} et éventuellement dans l'état excité T_1 ^{3,35}

Tableau 1. Corrélation indices-réactivité 36

COMPOSES	R	R'	$\Delta P_{1,j}^*$	$EF_{1,j}^*$	$\Sigma S_{1,j}^*$	Rdt ^a (%)		Réf.
						en Prdt aromatique	Dihydrocyclisé	
 1	a	Me	Me	-0.527	2.176	0.988	équil. photostat avec cyclohexadiène	22
	b	Me	H	-0.534	2.191	0.831		
	c	H	H	-0.543	2.205	0.680		
	d	CN	H	-0.353	2.202	0.310		
	e	CN	CN	-0.293	1.895	0.991		
 2	a	Me	Me	-0.145	1.040	1.437	28-55	23
	b	Me	H	-0.147	1.045	1.397	39	24
	c	H	H	-0.150	1.050	1.360	21-86	25-27
	d	CN	H	-0.093	0.981	1.275	16	24
	e	CN	CN	-0.076	0.945	0.547	60	7-85 ^b
 3				-0.122	1.028	1.445	12-88	33
 4				+0.094	0.974	1.543	0	28
 5	cycl. a			+0.041	0.912	1.679 ^c (1.628)	0	29
	cycl. b			-0.066	0.948	1.579	0	

a - Les rendements dépendent des conditions expérimentales (solvant, présence ou non d'oxydant).

b - Produit également obtenu en présence d'oxydant.

c - Valeur trouvée par Laarhoven (4a)

NB. Seul un processus conrotatoire ($\Delta P_{1,j}^* < 0$) est permis photochimiquement d'après les règles de sélection (13-15).

utilisation⁴ pour l'étude de processus *intramoléculaire* de photocyclisation ne semble pas appropriée. De plus un grand indice $\Sigma S_{1,j}^*$ est signe d'une réactivité élevée. On observe que la corrélation indice-réactivité proposée par Laarhoven^{4a} est inversée: les photocyclisations n'ont lieu que si $\Sigma S_{1,j}^*$ est inférieur à une valeur seuil de 1.44.

La densité de charge^{3a,3b} et la population de recouvrement^{3b,3c} ont été également utilisés, en fournissant une corrélation satisfaisante dans les cas choisis.

L'indice de liaison $P_{1,j}^*$; la méthode des perturbations des orbitales moléculaires appliquée au premier ordre permet de trouver un indice de réactivité directement relié à la réaction. L'indice de liaison $P_{1,j}^*$ défini par $P_{1,j}^* = \sum_n v C_i C_j$, où (n) est le nombre d'orbitales occupées

ler état excité, v le degré d'occupation d'une orbitale au 1er-état excité et $C_i C_j$ les coefficients attachés aux atomes i et j qui vont se lier. Cette méthode consiste à évaluer l'énergie d'un système en réaction comme une perturbation

de l'énergie de départ après excitation. Il est connu⁶ que l'énergie de perturbation du premier ordre est directement proportionnelle à cet indice de liaison. Il s'agit ici d'un indice de liaison fournissant une indication sur l'interaction des deux sites qui vont se lier.¹² Mesurant l'aptitude à former une liaison il présente donc un avantage sur l'indice de valence libre qui renseigne indirectement sur la réactivité propre des deux centres non liés. Cet indice permet également de préciser le mode de fermeture quelque soit l'état.¹³ A l'état excité, le signe plus (+) correspond au mode disrotatoire, le signe moins (-) au mode conrotatoire^{14,15} (voir Tableau 1).

Les variations d'indices de liaison $\Delta P_{1,j}^*$; il nous a paru dès lors intéressant de mettre en évidence la variation des indices de liaison entre le premier état excité et l'état fondamental $\Delta P_{1,j}^* = P_{1,j}^* - P_{ij} = (C_i C_j)^{Bv} - (C_i C_j)^{Ho}$ où les termes Bv et Ho appliquent aux orbitales frontières avant excitation.

En effet, cette différence est spécifique d'un processus

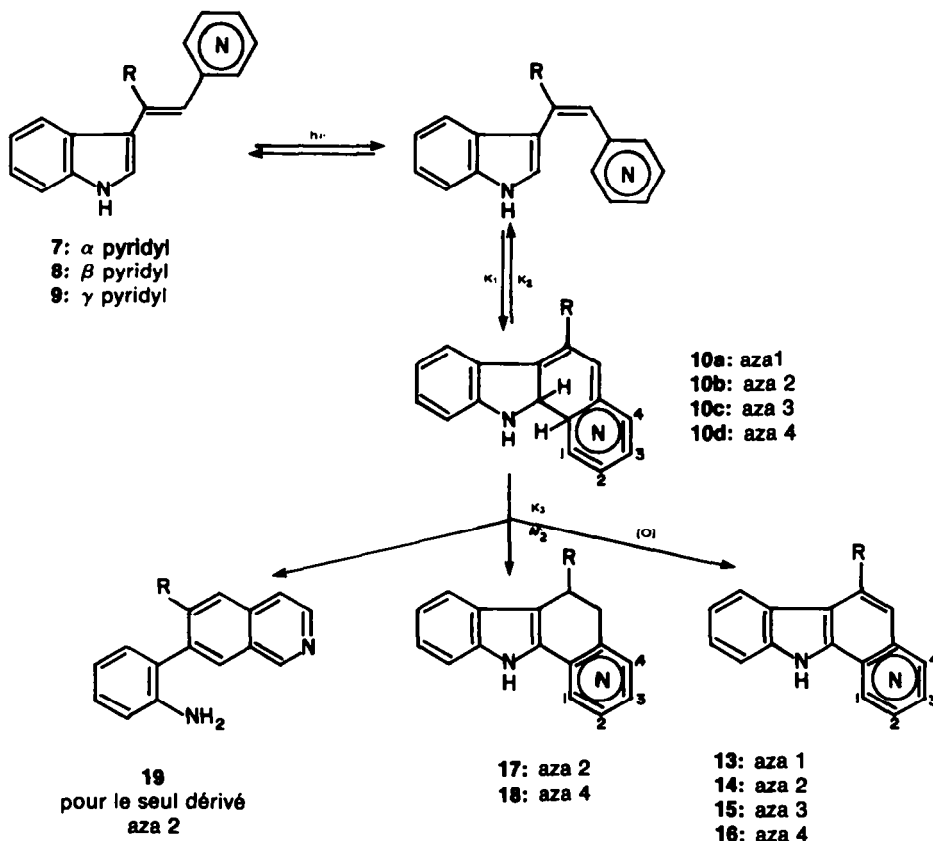


Schéma 2.

photochimique; dans l'hypothèse où l'état doublement excité S_2 pourrait jouer un rôle important, comme Oosterhoff¹⁶ l'a proposé, cet indice traduirait encore mieux la réactivité photochimique.

Malrieu³⁵ comme Feler³⁶ admettent que la fermeture de cycle lors des réactions électrocycliques photochimiques est contrôlée par la désactivation de l'état excité. Pour que celle-ci ait lieu, l'état excité doit se déformer pour ressembler au produit d'arrivée.^{10,11} Le plus grand changement de géométrie est alors la formation de la nouvelle liaison; cela conduit à utiliser également l'indice

ΔP_{ij}^* , pour caractériser les réactivités des photocyclisations.³⁶

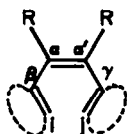
La relaxation de l'état excité concerne également, dans une moindre mesure, toutes les liaisons du système de départ et l'on pourra en rendre compte grâce aux ΔP^* correspondants.

Si les ΔP^* sont grands, la relaxation est importante et la géométrie du système final est éloignée de la géométrie initiale. Il devient de moins en moins opportun de considérer les perturbations P_{ij}^* sur le produit de départ alors que les variations ΔP_{ij}^* conservent leur

Table 2. Energie et coefficients des orbitales frontières³⁶

Composés	Basse vacante (B.V.)		Haute occupée (H.O.)	
	- E (β)	C ^a	+ E (β)	C ^a
Stilbène <u>2c</u>	0.504	0.274	0.504	0.274
Di-cyano <u>2e</u>	0.053	0.171	0.503	0.216
Di-méthyl <u>2a</u>	0.540	0.270	0.435	0.268

a - Coefficients des atomes i et j, sites de la photocyclisation (Ces 3 molécules étant symétriques, les deux coefficients sont égaux).



signification. Ainsi le produit **8b** (cyclis. 2-19) se cyclise avec une valeur de P_{ij}^* très faible (+0.00075) et une valeur de ΔP_{ij}^* non nulle (-0.121).

Dans le cas d'une conjugaison du système π avec des substituants attracteurs (cyano) (voir Tableau 2), les coefficients de la B.V. (orbitale basse vacante) se rapportant aux atomes qui vont se lier se trouvent profondément modifiés. L'énergie de perturbation du premier ordre varie notablement et il est raisonnable de se contenter de la différence des indices de liaison. Notons qu'alors ΔP_{ij}^* et P_{ij}^* varient parallèlement.

Dans le cas de substituants donneurs (méthyle), (voir

Tableau 2), les orbitales frontières sont peu modifiées et il serait justifié de pousser le calcul au second ordre (10) en utilisant alors les polarisabilités mutuelles.

DISCUSSION

Les indices ΔP_{ij}^* utilisés caractérisent la formation de la nouvelle liaison. Dans les Tableaux 1 et 3 ont été rassemblées les valeurs des différents indices se rapportant à l'hexatriène 1, au stilbène 2, aux dérivés apparentés et aux dérivés indoliques étudiés **6** et **9**.

Nous indiquons pour deux composés seulement dans le Tableau 4, des différents ΔP^* reflétant les principales déformations géométriques qui se produisent au cours de la réaction: l'isomérisation trans-cis d'autant plus facile que la double liaison centrale acquiert davantage un caractère de simple liaison ($\Delta P^* \alpha\alpha'$ est plus négatif) et l'alternance des simples et des doubles liaisons qui s'inversent dans le cycle en formation. Ces divers indices

Tableau 3. Corrélation indice-réactivité³⁶

COMPOSES	R	R'	$\Sigma F_{1,j}^*$	$\Delta P_{1,j}^*$	Rdt (%)		Ref.	
					en Prdt aromatique	Dihydrocyclisés		
 6	a	H	H	1.120	-0.220	25		30-31
	b	H	CO ₂ H	1.120	-0.122	56		
	c	H	CO ₂ Et	1.151	-0.146	79		30
	d	H	CN	1.117	-0.117	79		
 7	a	cycl. 2-15	CN H	1.079	-0.140	23	18	32
		cycl. 2-19		1.214	-0.165	non observé		
	b	cycl. 2-15	H H	1.149	-0.146	non observé		30
		cycl. 2-19		1.416 ^a	-0.271 ^b			
 8	a	cycl. 2-15	CN H	1.107	-0.136	80	0	32
		cycl. 2-19		1.089	-0.137	50	0	
	b	cycl. 2-15	H H	1.267	-0.258	19		30
		cycl. 2-19		1.161	-0.121	23		
 9	a	H	Et	1.140	-0.174	48	0	30
	b	H	Me	1.141	-0.174	28	0	
	c	CO ₂ Et	H	1.090	-0.148	80	45	32
	d	H	CO ₂ Et	1.137	-0.143	79		30
	e	CN	H	1.071	-0.137	80	45	32

a - Valeurs surestimées. Dans l'hypothèse de la cyclisation 2-19 il faudrait tenir compte du fait que l'atome d'azote donne une liaison plus faible que l'atome de carbone ($\beta_{C-N}/\beta_{C-C} = 0,8$).

b - Il est tenu compte de la différence de recouvrement existant entre une liaison C-C et C-N

Nb. Sont indiqués les meilleurs rendements en produits aromatiques (13 à 16) obtenus lors d'irradiations effectuées soit en présence d'iode soit en présence d'oxygène. Entre ces deux oxydants des différences notables sont observées tant sur les rendements que sur la régiosélectivité; c'est ainsi que **8a** se cyclise exclusivement en 15, en présence d'oxygène. Les produits dihydro cyclisés sont obtenus généralement sous atmosphère inerte; le dérivé **17** (issu de **7a**) est également isolé après irradiation dans des conditions oxydantes.

Ces observations illustrent les difficultés d'interprétation des résultats expérimentaux.

Tableau 4. Variation d'indice de liaison¹⁶

Composés	$\Sigma F_{1,j}^*$	ΔP^*					
		1,j	$\beta,1$	α,β	α,α'	γ,α'	γ,j
<u>2c</u>	1.050	- 0.150	- 0.119	+ 0.190	- 0.384	+ 0.190	- 1.50
<u>2e</u>	0.945	- 0.076	- 0.039	+ 0.064	- 0.236	+ 0.064	- 0.039
<u>7a</u>	1.079	- 0.140	- 0.129	+ 0.074	- 0.222	+ 0.115	- 0.059
<u>7b</u>	1.149	- 0.146	- 0.153	+ 0.107	- 0.242	+ 0.128	- 0.057

ΔP^* montrent que l'excitation photochimique conduit à un allongement des doubles liaisons et à un raccourcissement des simples liaisons.¹⁷ Les effets de substituants observés sont parallèles à ceux observés sur $\Delta P_{1,j}^*$ entre les atomes qui vont se lier. La nonréactivité de 7b (voir Tableau 4) pourrait s'expliquer en partie par l'impossibilité d'alternance des liaisons π du système triénique.

Par ailleurs on remarque que, dans des conditions non oxydantes, les cyclisations sont obtenues lorsque la double liaison est substituée par des groupes attracteurs; dans des conditions oxydantes, la présence de tels groupes se révèle parfois nécessaire (voir Tableaux 1 et 3). Or, tous les indices montrent, contrairement à l'expérience, une moindre facilité de cyclisation en présence de groupements attracteurs. En effet, l'excitation photochimique a un effet d'autant plus grand que les orbitales frontières sont plus localisées sur les atomes qui se lient. Cet effet sera moindre lorsqu'il existe des substituants attracteurs puisque l'orbitale B.V. se délocalise en partie sur eux au détriment du polyène. Selon les indices calculés, la présence de substituants attracteurs devrait amoindrir la réactivité.

Selon Muszkat¹⁰ l'abaissement de la B.V. dû à la présence de substituants attracteurs (cyano) qui devait se traduire par une stabilisation de l'énergie du premier état excité, était accompagné d'un fort aplatissement de la courbe de potentiel correspondante. Cette courbe ne présentant plus de minimum important, la conversion du premier état excité vers le fondamental ($S_1 \rightarrow S_0$) était plus difficile ce qui devait principalement induire un effondrement du rendement quantique d'où une diminution de réactivité. Cette hypothèse a été infirmée par les récents travaux de Laarhoven.³

† En choisissant une lumière monochromatique permettant d'exclure le retour photochimique, on devrait s'attendre, selon les indices de réactivité calculés, à une moindre réactivité en présence de substituants attracteurs.

‡ D'autres exceptions à la loi de Brønsted sont connues. En particulier lorsque les effets de substituants sont différents sur les réactifs et les produits.¹⁹

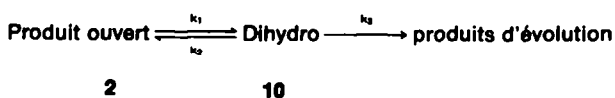
Les différents indices proposés dans la littérature ainsi que celui que nous retenons ($\Delta P_{1,j}^*$) ont pour but d'interpréter la facilité de la réaction de cyclisation du produit ouvert 2 vers le dihydrointermédiaire 10. Cette réaction n'est cependant pas univoque. Il existe en fait un équilibre complexe. La réaction inverse peut se produire par processus photochimique† (excitation du composé dihydro) ou par processus thermique (le fait que le retour soit exothermique permet de supposer que celui-ci soit possible (faiblement interdit) en dépit de la violation des règles de Woodward-Hoffmann.^{10,34})

La présence de substituants attracteurs agit sur une constante d'équilibre c'est-à-dire simultanément sur les réactions directe et inverse. Si elle correspond à une déstabilisation de l'état de transition de l'équilibre apparent (ralentissement de la réaction directe endothermique) elle correspond par là même à un plus grand ralentissement de la réaction inverse exothermique.

Les indices ΔP^* que l'on pourrait calculer pour la réaction inverse varieraient en fonction des substituants de la même façon que pour la réaction directe. L'excitation photochimique provoque encore une inversion de l'alternance des simples et des doubles liaisons et donc ramène au produit initial.

Le schéma cinétique proposé comporte un aspect paradoxal: au contraire de la loi catalytique de Brønsted¹⁸ dans laquelle la vitesse de la réaction directe augmente avec la constante d'équilibre, nous observons† ici qu'elle diminue avec la constante d'équilibre. Cela provient d'hypothèses de nature différente. On doit supposer, pour retrouver la loi de Brønsted, que les effets de substituants sur l'état de transition sont intermédiaires entre les effets de substituants exercés sur le réactant et le produit. Au contraire, la démarche qu'implicitement l'on fait en comparant divers indices, suppose que les effets de substituants s'exercent uniquement sur l'état de transition apparent, c'est-à-dire sur le processus photochimique en modifiant la structure de la B.V. et non sur le réactant et sur le produit à l'état fondamental.

En admettant que c'est l'évolution du dérivé dihydro intermédiaire 10 qui est l'étape lente, la constante de vitesse de la réaction globale dépendra alors de la constante d'équilibre apparente $k = K k_3$ (Schéma 3). L'in-



2 10

$$K = k_1/k_2$$

Schéma 3.

dice utilisé (ΔP_i^*) permet de rendre compte de la réactivité des composés étudiés, les effets de substituants jouant aussi sur la constante d'équilibre de formation du dérivé dihydro intermédiaire du type 10. Il est en outre naturel de penser que ces substituants agiront également sur la constante d'équilibre k_3 de la décomposition. En particulier si l'on admet que celle-ci passe par un intermédiaire ionique,²⁰ il est vraisemblable que des substituants attracteurs stabilisent les centres négatifs, accélérant par là également cette réaction.

On peut noter enfin que l'évolution des intermédiaires 10 n'est pas aussi aisée que l'on pourrait le penser en comparant par exemple les stabilités relatives du dérivé dihydro primaire 10 et du dérivé aromatique 11 puisque, en l'absence d'oxydant la réaction de photodeshydrogénation n'est presque jamais observée. Il est donc raisonnable de supposer que le passage 10 → produits (voir Schémas 1 et 2) est bien l'étape lente. La formation du dérivé dihydro 10 intervient donc par sa constante d'équilibre dans le schéma cinétique proposé.

Remerciements—Nous remercions Monsieur Nguyễn Trong Anh des conseils donnés au cours de ce travail et de sa rédaction et Monsieur P. Potier pour l'intérêt manifesté pendant cette recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹C. Dieng, C. Thal, H.-P. Husson et P. Potier, *J. Heterocyclic Chem.* **12**, 455 (1975) et réf. citées; H. Doucerain, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Orsay (Novembre 1976).
- ²F. B. Mallory, C. S. Wood and J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3094 (1964); R. O. Kan, *Organic Photochemistry*, p. 219, McGraw-Hill, New York, New York (1966); F. R. Stermitz, *Organic Photochemistry*, p. 254, (Edited by O. L. Chapman), Marcel Dekker, New York, (1967); A. J. Floyd, S. F. Dyke and S. E. Ward, *Chem. Rev.* **76**, 509 (1976).
- ³P. H. G. Op Het Veld and W. H. Laarhoven, *J. Chem. Soc. Perkin II* 922 (1978); ^bK. A. Muszkat, H. Kessel and S. Sharafi-Ozeri, *Israel J. Chem.* **16**, 291 (1977) et Réfs. citées.
- ⁴W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen and R. J. Nivard, *Rec. Trav. Chim.* **87**, 687 (1968) et Réfs. citées; ^bM. Scholtz, M. Mühlstädt and E. Dietz, *Tetrahedron Letters* 667 (1967); ^cG. Cooper and W. J. Irwin, *J. Chem. Soc., Perkin I* 2038 (1976).
- ⁵K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* **35**, (1970) et Réfs. citées.
- ⁶K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *J. Chem. Phys.* **27**, 1247 (1957) et Réfs. citées.
- ⁷W. C. Herndon, *Chem. Rev.* **72**, 178 (1972); ^bV. A. Crawford and C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.* 1990 (1948).
- ⁸T. Tezuka and O. Kituchi, *Tetrahedron Letters* 1125 (1976); ^bK. A. Muszkat and S. Sharafi-Ozeri, *Chem. Phys. Letters* **38**, 346 (1976) et Réfs. citées; J. Sauer, U. Ladhoff and H. G. Henning, *Z. Chem.* **370** (1976).
- ⁹J. P. Malrieu, *Photochem. Photobiol.* **5**, 291, 301 (1966); ^bG. Feler, *Theor. Chim. Acta* **12**, 412 (1968); ^cL. Salem in *Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* p. 34 (Edited by W. A. Benjamin, Inc. New-York) Amsterdam, (1966).
- ¹⁰K. A. Muszkat and W. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1195 (1971).
- ¹¹R. G. Harvey, P. P. Fu and P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **41**, 3722 (1976); J. C. Dore et C. Viel, *J. Chim. Phys.* **72**, 1150 (1975) et Réfs. Citées; F. Heatley, M. K. Cox, A. Jones and B. Jacques, *J. Chem. Soc., Perkin II* 510 (1976).
- ¹²H. E. Zimmerman et J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1436 (1964); ^bH. E. Zimmerman, *Pure Appl. Chem.* **493** (1964); ^csee Ref 9a; ^dK. A. Muszkat et S. Sharafi-Ozeri, *Chem. Phys. Letters* **20**, 397 (1973); ^esee Ref. 8a.
- ¹³E. E. Weltin, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7650 (1973).
- ¹⁴R. B. Woodward et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965); H. E. Zimmerman, *Ibid.* **88**, 1566 (1966); H. E. Zimmerman, *Adv. Photochem.* **1**, 183 (1963) et Réfs. citées.
- ¹⁵Nguyễn Trong Anh, *Les Règles de Woodward-Hoffmann*, p. 12, Ediscience Paris (1970) et Réfs. citées.
- ¹⁶W. Th. A. M. Van der Lugt et L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6042 (1969); ^bD. Grimbert, G. Secal et A. Devaquet, *Ibid.* **97**, 6629 (1975).
- ¹⁷R. Hoffmann, XXIII Int. Cong. of Pure and Appl. Chem., Boston, 1971, Vol. 2, p. 236, Butterworths, London (1971).
- ¹⁸T. H. Lowry et K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry* p. 41, (Ed by Harper and Row) New York (1976).
- ¹⁹A. J. Kresge, *Can. J. Chem.* **52**, 1897 (1974); A. R. Fersht et W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5432 (1970).
- ²⁰R. Srinivasan, V. Y. Merritt, J. N. C. Hsu, P.H. G. Op Het Veld et W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **43**, 980 (1978).
- ²¹R. Srinivasan et J. N. C. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2816 (1971).
- ²²R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2806 (1961); *Adv. Photochem.* **4**, 113 (1966).
- ²³D. J. Collins et J. J. Hobbs, *Austral. J. Chem.* **20**, 1905 (1967).
- ²⁴M. V. Sargent et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* 5544 (1964) et Réfs. citées.
- ²⁵E. J. Levi et M. Orchim, *J. Org. Chem.* **31**, 4302 (1966).
- ²⁶F. B. Mallory, C. S. Wood et J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3094 (1964).
- ²⁷C. S. Wood et F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **29**, 3373 (1964).
- ²⁸M. Scholz, F. Dietz et M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **7**, 329 (1967).
- ²⁹N. Toshima et I. Moritani, *Tetrahedron Letters* 357 (1967).
- ³⁰S. Osmund de Silva et V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **52**, 1294 (1974).
- ³¹W. Carruthers et N. Evans, *J. Chem. Soc., Perkin I* 421 (1974).
- ³²H. Doucerain, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris XI, Orsay (1976).
- ³³T. Sato, Y. Goto et K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 1994 (1967).
- ³⁴Th. Kindt, E. P. Resewitz, Ch. Goedicke et E. Lippert, *Z. Phys. Chem.* **101**, 1 (1976).
- ³⁵R. Koussini, R. Lapouyade et Ph. Fournier de Violet, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6679 (1978); ^bPh. Fournier de Violet, R. Bonneau, R. Lapouyade, R. Koussini, et W. R. Ware, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6683 (1978).
- ³⁶Les paramètres utilisés pour le calcul sont tirés de A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* 1962 p. 135, Wiley, New York, London.