

PHOTOCHIMIE D'HÉTÉROCYCLES AZOTES—VI

SYNTHÈSE PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE D'AMINO ET D'ALKOXY INDAZOLES

P. BOUCHET,* R. LAZARO* et M. BENCHIDMI

Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocyces azotés, Université des Sciences et techniques du Languedoc, Place F. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

et

J. FLGUERO

Laboratoire de chimie moléculaire, Université d'Aix-Marseille III, Rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cédex 4, France

(Received in France 23 July 1979)

Résumé—On décrit la préparation de différents aminoindazoles par photosubstitution nucléophile aromatique de nitroindazoles par les amines. Les groupements amino, méthylamino, diméthylamino et diéthylamino sont ainsi introduits en position 3, 4, 5 ou 7. L'irradiation en présence d'éthanol a permis d'obtenir des éthoxyindazoles seulement dans quatre cas. Deux réactions de déméthylation ont été observées l'une concerne la formation de dérivés méthylamino par action de la diméthylamine; l'autre, la formation d'indazoles NH par irradiation en présence de diéthylamine.

Abstract—The preparation of different aminoindazoles by nucleophilic aromatic photosubstitution of nitroindazoles by amines is described. In this manner, the amino, methylamino, dimethylamino and diethylamino substituents are introduced in 3, 4, 5 or 7-position. The irradiation in the presence of ethanol gives ethoxyindazoles in only four cases. Two demethylation reactions have been observed; the first one concerns the formation of methylamino derivatives starting from dimethylamine; the second one, the formation of N(H)-indazoles by irradiation in presence of diethylamine.

INTRODUCTION

Ce mémoire fait suite aux travaux entrepris dans notre laboratoire sur la photoréactivité d'hétérocyces azotés. Après les séries du pyrazole^{1,2} et de l'imidazole,^{2,3} nous nous sommes attachés à l'étude de la photosubstitution nucléophile en série indazolique, en nous limitant aux aspects synthétiques.

Des travaux antérieurs ont montré que le système indazolique est le siège de photoréarrangements⁴ et de photoxydation.⁵

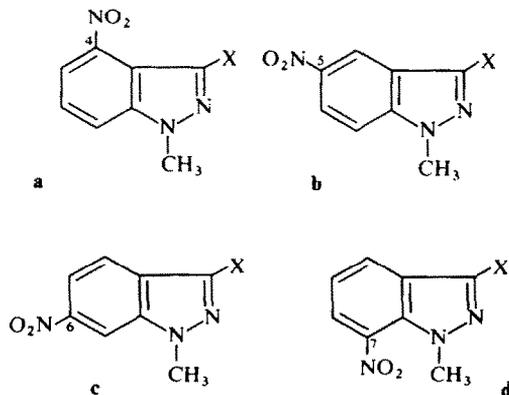
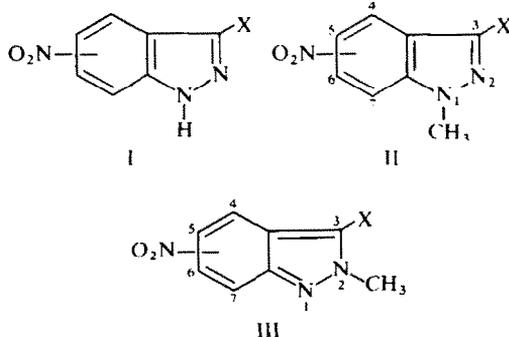
Après quelques échecs dans la série des indazoles non substitués à l'azote (produits de type I), nous avons étudié systématiquement le comportement des nitroindazoles substitués en position 1 (produits de type II) ou en position 2 (produits de type III) vis à vis des nucléophiles susceptibles de donner de bons résultats en photosubstitution:⁶ CN⁻, CNO⁻, SCN⁻, CH₃CO₂⁻, C₂H₅OH, ammoniac, amines aliphatiques.

Pour des raisons de solubilité le solvant retenu est l'éthanol.

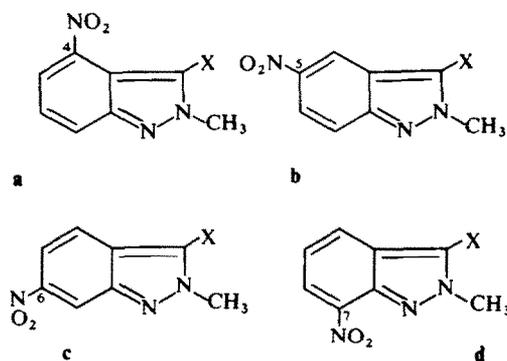
RÉSULTATS

Les seuls nucléophiles ayant donné naissance à des photoproduits isolables ont été l'ammoniac, les amines (CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, (C₂H₅)₂NH) et, dans un degré moindre, l'éthanol.

Pour la commodité de la discussion, les dérivés sont répertoriés avec les indices a, b, c, d, pour les composés nitrés respectivement en position 4, 5, 6, 7. Les 22 produits de départ sont numérotés de la façon suivante:

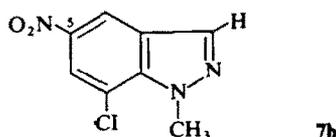


1, X = H; 2, X = Cl; 3, X = Br



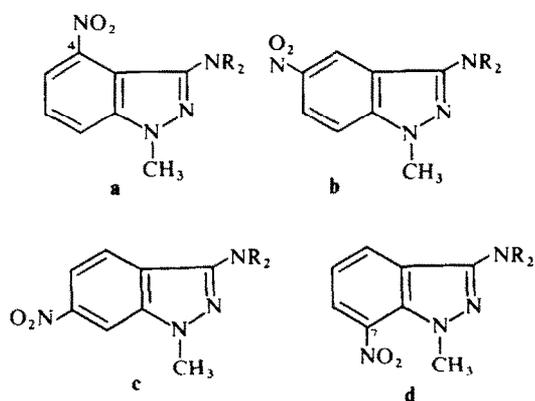
4, X = H; 5, X = Cl; 6, X = Br

Nous avons également étudié le comportement du méthyl-1 nitro-5 chloro-7 indazole **7b**.

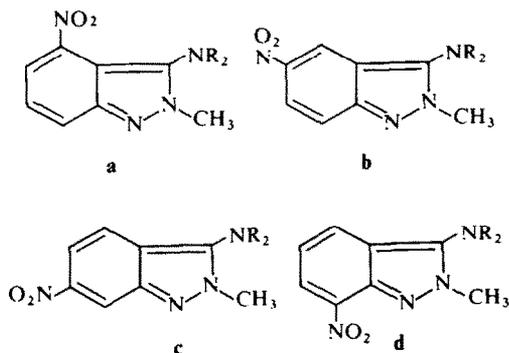


Les résultats de la photolyse sont reportés dans le Tableau 1 et les différents photoproduits obtenus sont décrits dans le Tableau 2.

En général, lorsqu'elle a lieu, la photosubstitution par l'ammoniac ou les amines se fait sur la position 3, conduisant aux produits **8** à **15**.

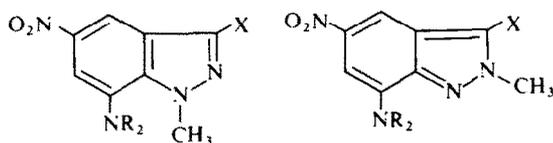


8, NH₂; **9**, NHCH₃; **10**, N(CH₃)₂; **11**, (C₂H₅)₂

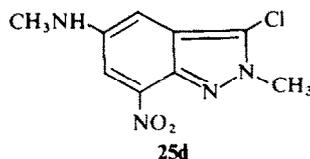
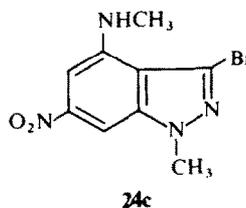


12, NH₂; **13**, NHCH₃; **14**, N(CH₃)₂; **15**, N(C₂H₅)₂

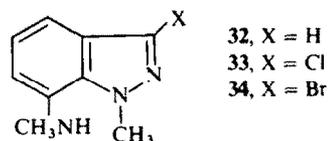
Lorsque cette dernière position est substituée par un atome de chlore ou de brome, on observe parallèlement une substitution par les amines en position *meta* du groupement nitro, produits **16b** à **25d**. Parmi les produits non substitués en position 3, seul **7b** donne lieu à une photosubstitution sur l'homocycle (attaque en position 7, avec départ de HCl et formation de **16b**).



16b, X = H; NHCH₃ **20b**, X = Cl; N(CH₃)₂
17b, X = Cl; NH₂ **21b**, X = Cl; N(C₂H₅)₂
18b, X = Cl; NHCH₃ **22b**, X = Br; NH₂
19b, X = Br; NHCH₃ **23b**, X = Br; NHCH₃



Dans le cas des méthyl-1 nitro-7 indazoles **1d**, **2d**, **3d** la photosubstitution a lieu préférentiellement au niveau du groupement nitro pour donner les produits **32**, **33** et **34**. Elle a lieu aussi sur la position 3 pour conduire au composé **9d**.



Les photosubstitutions par l'éthanol ont été beaucoup plus rarement observées. Seulement trois photoproduits ont été isolés: **26b** à partir de **1b** (ce qui correspond à une substitution sur l'homocycle en position 7), **27c** à partir de **1c** et **28c** à partir de **4c** et de **6c**.

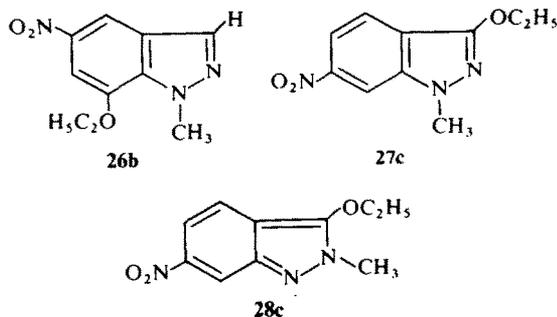


Tableau 1. Produits obtenus lors des expériences d'irradiation

Produit de départ	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(C ₂ H ₅) ₂ NH	C ₂ H ₅ OH
1a	4h	2h D	4h CD (70-30)	14h	10h
		9a (56%)	3f (23%)		
2a	4h	1h D	2h D	12h	12h
		9a (20%)	10a (15%)		
3a	4h	2h D	7h D	6h	12h
		9a (50%)	10a (20%)		
4a	4h	AC (5-95)	2h D	10h AC (5-95)	12h
	12a (30%)	13a (60%)	14a (70%)	10h	
	10h	AC (5-95)	4h D	10h AB (50-50)	10h
5a	12a (10%)	13a (50%)	14a (70%) puis 13a (8%)	10h	10h
6a	4h	2h D	3h AB (50-50)	12h	12h
		13a (50%)	24a (75%) puis 13a (8%)		
1b	0.5h	AC (50-50)	2h AC (90-10)	2h AC (5-95)	6h AC (10-90)
	8b (15%)	9b (30%)	10b (20%)	12h	26b (15%)
	20h	D	5h AC (90-10)	20h AC (5-95)	12h
2b	17b (17%) puis 8b (22%)	9b (45%) puis 18b (10%)	9b (43%) puis 10b (15%)	75h	12h
3b	4h	8b AC (15-85)	27b A	24h	12h
	24h	9b (15%) puis 19b (10%)	10b (15%)		
4b	1h	AC (10-90)	1h AB (95-5)	5h AC (5-95)	6h
	12b (15%)	13b (25%)	14b (20%)	24h	

Tableau 1. Produits obtenus lors des expériences d'irradiation

Produit de départ	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(C ₂ H ₅) ₂ NH	C ₂ H ₅ OH
5b	5h	AB (95-5)	AC (5-95)	24h AC (5-95)	5h
	12b (48%)	13b (50%)	14b (20%) puis 20b (15%)	21b (15%)	
6b	20h	AB (95-5)	24h AB (95-5)	24h	6h
	12b (15%) puis 22b (22%)	13b (45%) puis 23b (15%)	14b (10%)		
7b	4h	D	10h	25h	15h
	16b	(40%)			
1c	1h	AC (20-80)	2h 30h AC (10-90)	2h AC (20-80)	5h AC (10-90)
	8c (40%)	9c (25%)	10c (15%)	11c (8%)	
2t	4h	D	60h AC (5-95)	4h AB (95-5)	6h
	9c (50%)	9c (15%) puis 10c (31%)	10c (30%)	29c (30%)	
3c	6h	C	25h AC (5-95)	4h AB (95-5)	6h
	4h	9c (65%) puis 24c (9%)	10c (20%)	30c (40%)	
4c	0,5h	D	1h A	1h A	2h AB (50-50)
	12c (80%)	13c (70%)	14c (52%)	15c (49%)	
5c	8h	D	5h A	24h A	10h
	12c (60%)	13c (90%)	14c (76%)	15c (42%)	

6c	22h	AB (95-5)	4h	A	6h	A	6h	A	12h	AB (50-50)
		12c (17 %) puis 28c (12 %)	13c	(90 %)	14c	(89 %)	15c	(7 %)	28c	(15 %)
1d	16h		12h	A-C (50-50)	20h	20h	20h	20h	20h	
			32 (50 %) puis 9d (10 %)							
2d	24h		16h	A-C (30-70)	20h	20h	20h	20h	20h	
			33 (40 %) puis 9d (15 %)							
3d	24h		16h	A-C (30-70)	20h	20h	20h	20h	20h	
			34 (50 %) puis 9d (20 %)							
4d	12h		2h	D	10h	12h	12h	12h	12h	
			13d	(5 %)						
5d	10h		2h	D	10h	12h	12h	12h	12h	
			25d	(50 %)						
6d	12h		2h	D	10h	12h	12h	12h	12h	
			13d	(70 %)						

Tableau 2. Produits isolés: caractéristiques et spectres RMN du proton (solvant: DMSO- d_6).

Fusion (référence)	Pic moléculaire (m/e)	CH ₃ -1	CH ₃ -2	3	4	5	6	7
9a	114 116	206	3,92	NH CH ₃ : 3,03 (d)				massif entre 7,40 et 8,05
10a	liquide	220	4,00	N(CH ₃) ₂ : 2,85				massif centré à 8,03
12a	175 177	192	3,96	NH ₂ : 5,10	NO ₂			massif entre 7,30 et 8,10
13a	85-86	206	4,13	NH: 4,97 CH ₃ : 2,94 (d)				massif entre 7,30 et 8,10
14a	70 71	220	4,07	N(CH ₃) ₂ : 2,90				massif entre 7,25 et 8,00
8b	174-176 ^b	196	3,84	NH ₂ : 6,13	H: 8,86 (d)		H: 8,16 (9)	H: 7,52 (d)
9b	193-195	206	3,90	NH: 6,81 CH ₃ : 3,13 (d)	H: 8,80 (d)		H: 8,18 (9)	H: 7,48 (d)
10b	253 255	220	3,97	N(CH ₃) ₂ : 2,86	H: 8,64 (d)		H: 8,07 (9)	H: 7,48 (d)
12b	324 326 ^b	192	3,80	NH ₂ : 7,18	H: 8,92 (d)		H: 7,83 (9)	H: 7,20 (d)
13b	194-196	206	3,77	NH: 7,01 CH ₃ : 3,20 (d)	H: 8,50 (d)		H: 7,78 (9)	H: 7,18 (d)
14b	189-190	220	4,07	N(CH ₃) ₂ : 3,14	H: 8,82 (d)		H: 8,02 (9)	H: 7,57 (d)
16b	152-154	206	4,00	H: 8,03	H: 8,48 (d)		H: 7,70 (d)	NH CH ₃ : 3,30 (d)
17b	135-137	226/228	4,30	Cl	H: 7,43 (d)		H: 7,67 (d)	NH ₂ : 6,00
18b	157 159	240/242	4,34	Cl	H: 7,39 (d)		H: 7,68 (d)	NH CH ₃ : 3,05 (d)
19b	195 197	284/286	4,17	Br	H: 7,69 (d)		H: 7,97 (d)	NH CH ₃ : 3,08 (d)
20b	140-142	254/256	4,14	Cl	H: 7,88 (d)		H: 7,08 (d)	N(CH ₃) ₂ : 3,25
21b	104-105	282/284	4,16	Cl	H: 7,86 (d)		H: 7,13 (d)	NCH ₂ : 3,76 (9) CH ₃ : 1,23 (d)

NO₂

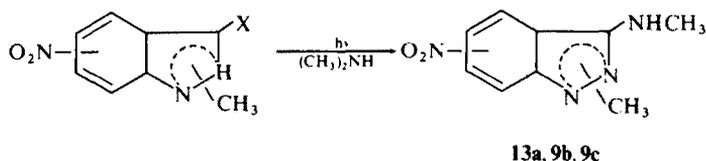
22b	160-162	270/272	4,23	Br	H: 7,67 (d)	H: 7,13 (d)	NH ₂ : 6,23
23b	205-208	284/286	4,17	Br	H: 7,75 (d)	II: 6,95 (d)	CH ₃ : 3,08 (d)
26b	157-159	221	4,37	H: 8,18	H: 8,48 (d)	H: 7,95 (d)	OCH ₂ : 4,35 (9) CH ₃ : 1,60 (t)
8c	140-142	192	3,92	NH ₂ : 5,77	H: 7,93 (d)	H: 7,70 (9)	H: 8,35 (d)
9c	129-131	206	3,93	NH: 6,38 CH ₃ : 2,94 (d)	H: 7,80 (d)	H: 7,69 (9)	II: 8,33 (d)
10c	132-134	220	3,93	N(CH ₃) ₂ : 3,04	II: 8,00 (d)	H: 7,67 (9)	H: 8,37 (d)
11c	liquide	248	3,97	NCH ₂ : 3,69 (9) CH ₃ : 1,32 (t)	H: 8,00 (d)	H: 7,83 (9)	H: 8,31 (d)
12c	304-306	192	--	NH ₂ : 6,52	H: 7,85 (d)	H: 7,38 (9)	H: 8,18 (d)
13c	228-230	206	3,92	NH: 6,50 CH ₃ : 3,30 (d)	H: 8,02 (d)	H: 7,32 (9)	H: 8,27 (d)
14c	138-139	220	4,07	N(CH ₃) ₂ : 3,04	H: 8,09 (d)	H: 7,67 (9)	H: 8,40 (d)
15c	85	248	4,13	NCH ₂ : 3,30 (9) CH ₃ : 1,06 (t)	H: 7,76 (m)	H: 7,76 (m)	H: 8,56 (d)
24c	160-162	284/286	4,07	Br	NH CH ₃ : 2,93 (d)	H: 6,75 (d)	H: 7,75 (d)
27c	143-145	221	3,95	OCH ₂ : 4,60 CH ₃ : 1,58	H: 8,02 (d)	H: 7,91 (9)	H: 8,34 (d)
28c	112-115	221	3,95	OCH ₂ : 5,70 (9) CH ₃ : 1,47 (t)	H: 7,63 (m)	H: 7,63 (m)	H: 8,40 (d)
9d	145-147	206	3,87	NH: 6,40 CH ₃ : 2,92 (d)	II: 8,08 (9)	H: 7,08 (m)	H: 8,20 (m)
13d	186 (déc)	206	3,92	NH: 4,17 CH ₃ : 3,23 (d)	massif entre 6,83 et 8,32		
25d	227-229	240/242		Cl	II: 8,12 (d)	NH: 7,08 CH ₃ : 3,20 (d)	H: 8,30 (d) NO ₂

Tableau 2. Produits isolés: caractéristiques et spectres RMN du proton (solvant: DMSO-d₆).

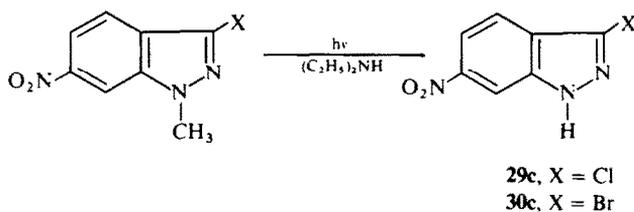
Fusion (référence)	Pic moléculaire (m/e)	CH ₃ -1	CH ₃ -2	3	4	5	6	7
31	108-110	4,00		H: 7,92	NH ₂ : 4,20		massif entre 6,25 et 7,35	
32	46-49	4,28	..	H: 7,80	H: 6,97 (m)	H: 6,90 (m)	H: 6,37 (9)	NH: 5,50 CH ₃ : 2,80 (d)
33	105 107	4,27		Cl	H: 6,80 (9)	H: 7,20 (m)	H: 6,45 (9)	NH: 5,50 CH ₃ : 2,80 (d)
34	120 122	239 241	4,25	Br	H: 6,75 (9)	H: 7,04 (t)	H: 6,44 (9)	NH 5,67 CH ₃ : 2,77 (d)

Les produits obtenus dans ces diverses réactions n'étaient pas connus sauf **8b** et **12b**, qui ont été isolés⁷ par méthylation de l' amino-3 nitro-5 indazole. La photosubstitution s'avère donc être la seule méthode générale d'accès aux amino-3 indazoles, même en quantités relativement importantes (surtout pour les dérivés de la série **c**).

Dans certains cas une réaction de déméthylation est mise en évidence. Lorsque le nucléophile est la diméthylamine on isole des quantités notables d'un dérivé substitué en position 3 par le groupe méthylamino (Schéma 1). Ceci est observé dans le cas des composés **5a**, **6a**, **2b** et **2c** (Tableau 1).



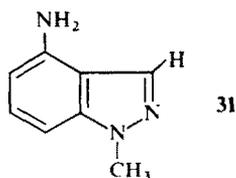
On isole de la même façon des produits de type I provenant de la déméthylation de la position 1 de l'indazole lorsque l'on irradie **2c** et **3c** en présence de diéthylamine (Schéma 2). Les produits formés, **29c** et **30c**, ne figurent pas dans le Tableau 2, puisqu'ils ont été déjà décrits.⁸



(a) Photoamination et photoéthoxylation

D'après des considérations théoriques et expérimentales on admet que la photoamination et la photoéthoxylation sont des réactions de photosubstitution nucléophile aromatique;^{6,10,11} dans ce

Il est à remarquer que, contrairement à ce que l'on observe dans le cas des p-nitrophényl-1 pyrazoles,^{1b} on n'isole pas des produits correspondant à une photoréduction, sauf dans le cas de la qui conduit, dans un milieu éthanol-diméthylamine, à l'amine **31**.



Identification des photoproduits

Les produits obtenus par photolyse sont identifiés à partir de leurs spectres de masse et de rmn. Dans tous les cas, le pic moléculaire correspond à la masse du produit indiqué. Lorsque le produit est halogéné, on distingue les deux pics moléculaires dans le rapport isotopique naturel.

En rmn du proton les spectres correspondants aux dérivés du nitro-5 (série **b**) ou du nitro-6 indazole (série **c**) sont aisés à analyser en premier ordre. On observe soit un système ABX avec les couplages habituels dans les indazoles⁹ ($J_{ortho} = 8\text{ Hz}$, $J_{meta} = 2,7\text{ Hz}$), soit un système AX, pour les composés 4,6 ou 5,7 disubstitués avec un couplage J_{meta} (**16b** à **23b**, **24c**, **25d**, **26b**).

L'analyse des spectres de rmn de la série **a** est plus difficile; cependant cela n'entraîne pas d'ambiguïté sur la position de substitution, étant donné que l'on obtient les mêmes produits en partant de dérivés substitués en position 3 par H, Cl ou Br.

DISCUSSION

On distingue deux types de réaction parmi les résultats observés:

- (a) Les photosubstitutions nucléophiles par les amines ou l'éthanol.
- (b) Les photoréactions faisant intervenir une déméthylation.

type de réaction, tant l'hydrogène que le chlore ou le brome constituent de bons groupes partants.⁶ Dans le cas présent, on peut penser que la réaction passe par un état singulet excité, car nous n'avons pas observé d'effets d'inhibition. Nous admettons, en outre, que la réaction procède par un complexe donneur-accepteur tel que l'ont décrit Havinga *et al.*⁶

Il est intéressant de commenter le problème de l'orientation de la photosubstitution. Les résultats observés sur des systèmes aromatiques⁶ et hétéroaromatiques¹² font apparaître que la photosubstitution nucléophile a lieu soit en même position que celle correspondant à la substitution électrophile à l'état fondamental soit directement à la place du nitro qui devient alors le meilleur groupe partant. La plupart des composés étudiés suivent la première proposition à savoir:

—la position 3 réactive vis-à-vis des électrophiles en milieu peu acide; halogénéation,¹³ nitration,¹⁴ couplage diazoïque.¹⁵

—les positions *méto* du groupement nitro, également réactive vis à vis des halogènes.⁸

On observe, généralement, l'importance de l'effet stérique du nucléophile entrant sur la vitesse de disparition du composé de départ:



Dans le cas des méthyl-1 nitro-7 indazoles, on observe pour la première fois la substitution directe du

groupement nitro par la méthylamine. Ce comportement est à rapprocher de ce lui des bicycles aromatiques tels que le nitro-1 naphthalène¹¹ ou le nitro-1 azulène.¹¹

D'autre part, les réactions étant effectuées dans l'éthanol comme solvant, on peut dire qu'à l'exception du composé **6c** en présence d'ammoniac (formation de l'éthoxyindazole **28c**), l'éthanol a une réactivité beaucoup plus faible que les amines.

Lorsqu'il y a compétition entre deux sites d'attaque, position 3 ou position *meta* du nitro, les rendements en photoproduits sont du même ordre de grandeur, si la position 3 est substituée par un halogène, sinon l'attaque se produit exclusivement sur l'hétérocycle. Rappelons que le produit **7b**, chloré en position *meta* du nitro, conduit uniquement à une substitution sur cette position (formation de **16b**). Ces résultats permettent de classer les sites d'attaque de la façon suivante:

Cl en *meta* du NO₂ > H₃ > X₃ ≈ H en *meta* du NO₂

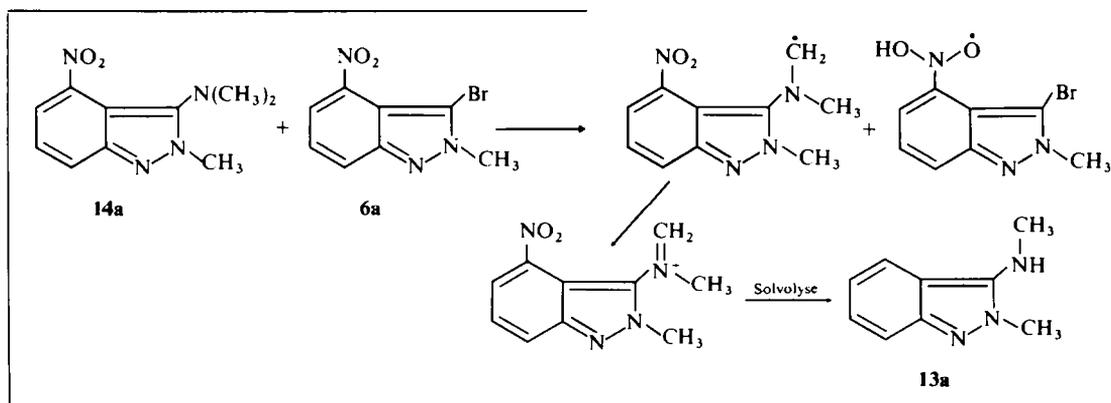
(b) Réaction de déméthylation

Ce type de réaction est observée lorsque l'on effectue

désalkylation des N-alkylbenzylamines¹⁷ et la déméthylation de la N,N-diméthylaniline¹⁸ lorsque l'irradiation est effectuée en présence de dérivés nitroaromatiques. Dans le dernier exemple, nous nous rapprochons de nos conditions car il s'agit de la photolyse de la N,N-diméthylaniline en présence de m-chloronitro-benzène. Les auteurs¹⁸ isolent la N-méthylaniline, la NN-formanilide et la m-chloro-aniline.

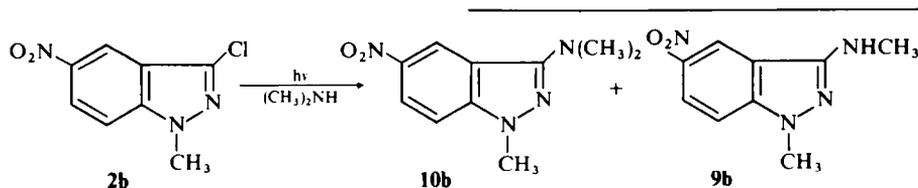
Les réactions de déméthylation que nous avons mises en évidence ci-dessus se font dans des conditions analogues, puisque nous avons en présence un dérivé halogène nitroaromatique et le dérivé diméthylamino correspondant (couples **5a-14a**, **6a-14a**, **2b-10b**, **2c-10c**).

Pour vérifier cette proposition nous avons irradié dans l'éthanol un mélange de méthyl-2 diméthylamino-3 nitro-4 indazole **14a** et de méthyl-2 bromo-3 nitro-4 indazole **6a** en en quantité stoechiométrique. On isole après irradiation le méthyl-2-méthylamino-3 nitro-4 indazole **13a**. La même expérience menée sur **14a** seul ne permet d'isoler que le produit de départ inchangé. A la vue de ce résultat, nous proposons un mécanisme proche de celui de Takami *et coll.*¹⁸



la photolyse en présence de diméthylamine. On isole à côté du produit normalement attendu, des quantités notables de produits correspondant à la substitution par la monométhylamine. Ainsi pour le produit **2b**:

Les produits de réduction des dérivés nitrés (hydroxylamines, amines, azoxy) n'ont pas été isolés. Nous supposons que ces produits sont peu stables dans le milieu réactionnel, comme l'ont montré



Cette réaction ne peut pas provenir de la présence de monométhylamine dans la diméthylamine. En effet, nous avons repris ces réactions dans la diméthylamine Merck moins de 0,3% de monométhylamine. Les quantités de monométhylamine mises en jeu (3 mg pour une réaction sur 2 nm moles de produit de départ) ne peuvent expliquer les rendements en produits isolés (Tableau 1).

Les réactions de déméthylation d'amines secondaires et tertiaires sont connues. En série peptidique, on rencontre fréquemment ce type de réaction: ainsi la N-méthylactinomycine se déméthyle dans le méthanol.¹⁶ Plus récemment, on a observé la

certain auteurs lorsqu'ils ont cherché à isoler les dérivés aminés par réduction catalytique du nitro-5 et du nitro-6 indazole.^{19,20}

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion, non corrigés, sont pris en capillaire. Les appareils de mesure utilisés sont: spectromètre de masse Jcol JMSD 100, spectromètre de rmn Varian T60 (solvant DMSO-d₆, déplacements chimiques en ppm à partir du TMS).

Les photolyses des indazoles sont effectuées dans un réacteur Rayonet RP4 avec des lampes 253, 7nm et de la

verrierie en quartz. Les produits de départ sont décrits dans la référence.⁸

On dissout 2 millimoles d'indazole dans 1200 ml d'éthanol 95 et on ajoute 20 millimoles d'amine. Les durées d'irradiation correspondant à la disparition totale du produit de départ sont données dans le Tableau 1.

La solution est ensuite évaporée à sec et le résidu chromatographié sur colonne de silice. Le mélange éluant est indiqué dans le Tableau 1 ainsi que l'ordre d'éluion des produits. Les produits isolés sont recristallisés en général dans le méthanol.

Lorsqu'aucun produit n'est indiqué dans le Tableau 1, cela signifie que nous n'avons pas pu isoler de produit identifiable.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France* 184 (1976); ^bP. Bouchet et C. Coquelet, *Ibid.* 195 (1976).
- ²P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier, *Ibid.* 192 (1976).
- ³P. Bouchet, G. Joncheray, R. Jacquier et J. Elguero, *Tetrahedron* **35**, 1331 (1979).
- ⁴H. Tiefenthaler, W. Dorscheln, H. Goth et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2244 (1967).
- ⁵R. Frasca, *Tetrahedron* **27**, 835 (1971).
- ⁶J. Cornelisse, J. P. de Gunst et E. Havinga, *Advances in Physical Organic Chemistry* (Edited by V. Gold), p. 225. Vol. 2. Academic Press, New York (1975).
- ⁷E. W. Parnell, *J. Chem. Soc.* 2363 (1959).
- ⁸M. Benchidmi, P. Bouchet et R. Lazaro, *J. Heterocyclic Chem.* **16**, 0000 (1979).
- ⁹J. Elguero, A. Fruchier et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France* 2075 (1966).
- ¹⁰A. Van Vliet, M. E. Kronenberg, J. Cornelisse et E. Havinga, *Tetrahedron* **26**, 1061 (1970).
- ¹¹J. Cornelisse et E. Havinga, *Chem. Revs.* **75**, 353 (1975).
- ¹²M. B. Groen et E. Havinga, *Mol. Photochem.* **6**, 9 (1974).
- ¹³K. Von Auwers et W. Demuth, *Ann. Chem.* **451**, 289 (1927).
- ¹⁴P. Cohen Fernandes et C. L. Habraken, *J. Org. Chem.* **36**, 3084 (1971).
- ¹⁵A. R. Katritzky, et J. M. Lagowsky, *Heterocyclic Chemistry*, John Wiley, New York, p. 224 (1960).
- ¹⁶H. Brockmann, G. Pampus et R. Mecke, *Chem. Ber.* **92**, 3082 (1959).
- ¹⁷M. A. Ratcliff et J. K. Kochi, *Tetrahedron* **28**, 4467 (1972).
- ¹⁸M. Takami, T. Matsuura et I. Soito, *Tetrahedron Lett.* 661 (1974).
- ¹⁹R. R. Davies, *J. Chem. Soc.* 2412 (1955).
- ²⁰R. Surcau, *Chimia* **15**, 195 (1961).