

N° d'ordre:

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

**THESE DE DOCTORAT**

**Discipline: Instrumentation et Analyses Avancées**

---

***STRUCTURE ET REACTIVITE D'YLURES DE TRIAZOLIUM.  
APPLICATIONS A LA SYNTHESE DES DERIVES ISOINDOLIQUES.***

---

*présentée par*

**Georgiana SURPATEANU**

*Le 7 décembre 2000, devant le jury ci-après*

**Président du jury:** Mr. P. Legrand, *Professeur*, Université de Lille I

**Rapporteurs:** Mme. M. Petrovanu, *Professeur Dr. Doc.*, Université "Al. I. Cuza" de Iasi, Roumanie

Mr. R. Efremov, *Docteur*, Institut Shemyakin, Moscou, Russie

Mr. E. Monflier, *Professeur*, Université d'Artois

**Examineurs:** Mr. P. Lagant, *Chargé de Recherches CNRS*, Université de Lille I

Mr. P. Woisel, *Maître de Conférences*, Université du Littoral, Dunkerque

**Directeur de thèse:** Mr. G. Vergoten, *Professeur*, Université de Lille I

## Résumé

Les cycloimmonium ylures sont des composés organiques à structure zwitterionique. Ils comptent dans leur structure une liaison ylurique, N<sup>+</sup>-C<sup>-</sup>. Notre travail se place dans l'étude des composés yluriques dérivés du triazole, en tant qu'intermédiaires dans la synthèse des isoindoles. Les isoindoles sont des composés organiques à structure complexe, difficilement synthétisables. Leur synthèse, les conditions de réaction et d'autres paramètres font l'objet de ce travail. Ce travail comporte deux directions: un aspect expérimental, représenté par la partie synthèse et un aspect théorique, représenté par la modélisation moléculaire. Expérimentalement, on a mis au point une méthode de synthèse des isoindoles différemment substitués. Les composés apparus au long de la synthèse en tant qu'intermédiaires ont été classés en sels de triazolium, ylures carbanions monosubstitués, ylures carbanions disubstitués et isoindoles. Chacun de ces composés a été séparé, purifié et puis analysé par les méthodes classiques d'analyse: RMN, IR, SM, analyse élémentaire. La modélisation moléculaire, par les méthodes *ab initio* (HF/3-21G) ou semi-empiriques (AM1 et PM3), nous a permis d'accumuler des paramètres concernant ces composés. Ceci implique des analyses conformationnelles, calculs des barrières de rotation et l'acquisition des données structurales. Les ylures carbanions monosubstitués ont des structures planes au niveau de l'hétérocycle et du carbanion. Les deux atomes liés par liaison ylurique sont hybridés sp<sup>2</sup>. Les ylures carbanions disubstitués sont planes au niveau de l'hétérocycle et de l'atome de carbone ylurique. Les substituents liés à ce carbone ont une orientation perpendiculaire au plan de l'hétérocycle et de la liaison ylurique. Ces composés évoluent vers les isoindoles finaux par une réaction d'électrocyclisation à mécanisme disrotatoire.

### Structure and reactivity of triazolium ylides. Application on the synthesis of isoindole derivatives.

#### Abstract:

Cycloimmonium ylides are zwitterionic compounds in which an anion is covalently bonded to a positively charged heteroatom. The present work concerns the ylidic compounds derived of triazoles. They are used as intermediates in isoindole synthesis. Isoindoles are complex organic compounds. These synthesis, the experimental conditions and some structural parameters constitute the subject of this work. We have followed two general purposes: an experimental one, on the synthesis of the isoindoles, and a theoretical one, the molecular modeling of the studied compounds. All intermediate compounds have been classified in triazolium salts, triazolium monosubstituted carbanion ylides, triazolium disubstituted carbanion ylides and isoindoles. The structures of all novel compounds have been established by <sup>1</sup>H-NMR, IR and MS spectra together with the elemental analytical data. A new generalized isoindole synthesis is proposed taking in account some representative theoretical parameters obtained by molecular modeling using semi-empirical AM1 and PM3 and *ab initio* HF/3-21G procedure methods. All studied monosubstituted carbanion ylides adopt a planar structure on the level of heterocycle and carbanion. The two atoms which form the ylidic bond are sp<sup>2</sup> hybridized. All disubstituted carbanion ylides adopt a near planar structure on the level of heterocycle and ylidic carbon atom. The disubstituted carbanion triazolium ylides form the final isoindoles by an electrocyclization reaction, by a disrotatory mechanism.

**Discipline: Instrumentation et Analyses Avancées**

**Mots-clés: triazolium ylures; isoindoles; structure; réactivité; synthèse; AM1, PM3, HF/3-21G**

**Centre de Recherches et d'Etudes en SIMulations et Modélisation Moléculaire, Bât. C8**

## ***SOMMAIRE***

<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre I: Chimie des composés yluriques. Partie générale</b>	
<b>I.1. Généralités</b>	4
<i>I.1.1. Définitions</i>	4
<i>I.1.2. Classification des ylures</i>	4
<i>I.1.3. Nomenclature</i>	6
<b>I.2. Structure des ylures</b>	6
<i>I.2.1. Données par diffraction des Rayons X</i>	6
<i>I.2.2. Spectres UV-Visible des cycloimmonium ylures</i>	9
<i>I.2.3. Spectres IR des cycloimmonium ylures</i>	10
<i>I.2.4. Spectres RMN des cycloimmonium ylures</i>	11
<b>I.3. Stabilité des ylures</b>	11
<i>I.3.1. Stabilité des ammonium ylures</i>	11
<i>I.3.2. Stabilité des cycloimmonium ylures</i>	12
<b>I.4. Synthèses des cycloimmonium ylures</b>	15
<i>I.4.1. Réactions en deux étapes</i>	15
I.4.1.1. Obtention de sels de cycloimmonium	15
I.4.1.2. Obtention de cycloimmonium ylures	16
<i>I.4.2. Méthodes directes</i>	17
<i>I.4.3. Transyluration</i>	18

<b>I.5. Réactivité des cycloimmonium ylures</b>	21
<i>I.5.1. Réactions générales</i>	22
I.5.1.1. Coupure de liaison ylurique	22
I.5.1.2. Basicité des cycloimmonium ylures	23
I.5.1.3. Ylures comme agents nucléophiles	24
<i>I.5.2. Réactions de cycloaddition</i>	27
I.5.2.1. Réactions 3+2 dipolaires	28
I.5.2.2. Réactions 5+2 dipolaires	31
I.5.2.3. Réactions 3+3 dipolaires	31
I.5.2.4. Electrocyclisation	32
<b>I.6. Applications des cycloimmonium ylures</b>	32
<b>I.7. Modélisation moléculaire</b>	34
<i>I.7.1. Généralités sur la mécanique quantique</i>	36
<i>I.7.2. Base dédoublée 3-21G</i>	41
<i>I.7.3. Méthodes semi-empiriques</i>	41
<b>I.8. Modélisation moléculaire des cycloimmonium ylures</b>	45
<b>Chapitre II: Synthèse et caractérisation des isoindoles et de leurs précurseurs</b>	
<b>II.1. Objectif</b>	47
<b>II.2. Démarche</b>	48
<b>II.3. Partie expérimentale</b>	52
<i>II.3.1. Sels de 1,2,4-triazole 4-substitués</i>	53
<i>II.3.2. 1,2,4-Triazole 4-benzoyl substitués 2,4,6-trinitrophényl-méthylures</i>	57
<i>II.3.1. 1H-1,2,4-triazolo [5,1-a] isoindoles</i>	61

<b>II.4. Conclusions</b>	65
<b>Chapitre III: Etude par modélisation moléculaire des sels de triazolium et triazolium ylures carbanions monosubstitués</b>	
<b>III.1. Objectif</b>	68
<b>III.2. Sels de triazolium</b>	69
<b>III.3. Triazolium ylures carbanions monosubstitués</b>	75
<i>III.3.1. Procédures</i>	76
<i>III.3.2. Recherche multiconformationnelle</i>	79
<b>III.4. Etude structurale</b>	88
<b>III.5. Réactivité</b>	96
<i>III.5.1. Théorie de perturbation généralisée</i>	97
<i>III.5.2. Réaction donneur-accepteur</i>	99
<b>III.6. Conclusions</b>	102
<b>Chapitre IV: Etude par modélisation moléculaire des triazolium ylures carbanions disubstitués et des [5,1-a] isoindoles</b>	
<b>IV.1. Objectif</b>	103
<b>IV.2. Procédure</b>	104
<b>IV.3. Démarche</b>	105
<b>IV.4. Recherche multiconformationnelle</b>	107
<i>IV.4.1. Stratégie</i>	107
<i>IV.4.2. Résultats</i>	108
<b>IV.5. Etude structurale</b>	114

IV.5.1. Données géométriques des ylures disubstitués	114
IV.5.2. Réactivité de triazolium ylures carbanions disubstitués	119
<b>IV.6. Etude de la réaction de cyclisation</b>	126
<b>IV.7. Conclusions</b>	130
 <b>Chapitre V: Généralisation de la synthèse des isoindoles</b>	
 <b>V.1. Objectif</b>	 131
<b>V.2. Réactions</b>	132
<b>V.3. Partie expérimentale</b>	135
V.3.1. 4-Aryl 1,2,4-triazole 2,4-dinitrophényl méthylures	136
V.3.2. 4-Aryl 1,2,4-triazole 2,4,6-tricyanophényl méthylures	137
V.3.3. 1H-1,2,4-triazolo[5,1-a] isoindoles	139
V.3.4. 1-Benzyl-1H-[1,2,4]triazol-4-ium benzoyl-2,4,6-tricyanophényl méthylures	140
V.3.5. 1-Benzyl-5-benzoyl-6,8,10-tricyano-1H-[1,2,4]dihydrotriazolo [3,4-a] isoindoles	141
V.3.6. Conclusions	141
<b>V.4. Etude théorique</b>	142
V.4.1. Procédure	142
V.4.2. Recherche multiconformationnelle	146
V.4.2.1. Procédure et résultats	146
<b>V.5. Etude structurale</b>	153
V.5.1. Données géométriques	154
V.5.2. Réactivité	161
V.5.3. Aspects cinétiques de la réaction d'électrocyclisation	164

<b>V.6. Conclusions</b>	167
<b>Conclusion générale</b>	168
<b>Bibliographie</b>	171

## Introduction

L'important développement de la chimie organique durant ce dernier demi-siècle ne conduit pas uniquement à la diversification et à la consolidation de sa base théorique, mais aussi à l'apparition des nouveaux domaines de recherche. Parmi eux, on compte la chimie des ylures, avec un côté consacré aux cycloimmonium ylures, composés qui font l'objet de ce travail. Les cycloimmonium ylures sont des composés organiques chargés. Ils comptent dans leur structure un atome de carbone chargé négativement et un atome d'azote positif.

Les ylures sont apparus suite à la préoccupation de nombreux chimistes pour synthétiser des composés ayant un atome d'azote pentavalent. Ainsi, à l'heure actuelle quelques centaines de composés yluriques ont été isolés et analysés.

De nos jours, l'analyse théorique des ylures est facilitée par les performances développées par les ordinateurs et les logiciels. Ce progrès des ordinateurs permet d'envisager des calculs de mécanique quantique conduisant aux structures et chemins de réaction de molécules de taille de plus en plus grande.

Jusqu'à présent on a trouvé des applications des ylures dans divers domaines, ceci étant dû aux propriétés chimiques et physiques induites par leur structure dipolaire. On compte ainsi des applications des cycloimmonium ylures en tant que réactifs organiques, semi-conducteurs ou composés à propriétés pharmacothérapeutiques.

Notre travail se place dans l'étude des composés yluriques en tant qu'intermédiaires de synthèse. Plus précisément, ils constituent une étape importante dans la synthèse des dérivés isoindoliques. Cette réaction, ses conditions et ses paramètres font l'objet de l'étude.

Ce travail comporte deux directions: un aspect expérimental, représenté par la partie synthèse et un aspect théorique, représenté par la modélisation moléculaire.

A partir de produits simples, on essaie de mettre au point une méthode de synthèse des



isoindoles différemment substitués. Les isoindoles sont des composés organiques à structure complexe, difficilement synthétisables. Pour ces composés on propose une nouvelle voie de synthèse. Afin d'obtenir les isoindoles ciblés, on obtient, en tant qu'intermédiaires de réaction, différentes classes de composés. Tous ces composés, apparus au long de la réaction, ont été classés selon leurs propriétés chimiques, en sels de triazolium, ylures carbanions monosubstitués, ylures carbanions disubstitués et isoindoles. Chaque classe a été étudiée séparément.

En même temps que la partie expérimentale on a examiné l'aspect théorique de la réaction, ceci par le biais de la modélisation moléculaire. La mécanique quantique, par les méthodes *ab initio* ou semi-empiriques, nous permet d'accumuler des paramètres structuraux concernant les composés apparus au long de la synthèse, tels que la chaleur de formation, l'énergie totale, les distances et angles interatomiques, les charges atomiques et les coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires.

Ce travail est structuré sur cinq chapitres. Dans le premier, on définit les ylures, puis on présente leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que quelques unes de leurs applications. Toujours dans ce chapitre on présente le principe de la mécanique quantique, ainsi que les méthodes employées.

Dans le deuxième chapitre sera décrit le chemin réactionnel suivi pour synthétiser les isoindoles. Chacune des étapes sera largement détaillée. Puis on présente les modes opératoires pour l'obtention de chaque classe de composés. Ceux-ci sont caractérisés par les méthodes classiques d'analyse: Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) et spectrométrie de masse (SM). On conclut par une analyse comparative des résultats.

Par la suite, dans le troisième chapitre, l'impact de la modélisation moléculaire dans le domaine des sels et des triazolium ylures carbanions monosubstitués sera exposé. L'étude se fera surtout au niveau conformationnel. On calcule les chaleurs de formation, puis on analyse

les possibilités de mouvement inter-conformères et les barrières de rotation impliquées.

Une démarche similaire est présentée dans le quatrième chapitre. Cette fois-ci se sont les triazolium ylures carbanions disubstitués qui font l'objet d'une analyse conformationnelle (chaleurs de formation, barrières, paramètres structuraux). Plusieurs essais ont été effectués afin d'expliquer la réactivité de ces composés lors de leur évolution vers les isoindoles finaux.

Dans le dernier chapitre on tente de généraliser la réaction de synthèse des isoindoles sur d'autres structures aromatiques. Une fois la réaction maîtrisée et particularisée pour chaque classe de produits testés, elle constituera une nouvelle méthode de synthèse des isoindoles.

### Conclusion générale

Nous avons réussi à maîtriser une méthode de synthèse des dérivés isoindoliques, via les cyloimmonium ylures. Ceci a impliqué la synthèse de quelques nouveaux ylures, leur analyse et leur caractérisation. Pour cela on a employé autant des techniques classiques de synthèse que des méthodes modernes de modélisation moléculaire. On estime que ce travail contribue à une mise au point d'une stratégie combinée synthèse-modélisation moléculaire pour le suivi d'une réaction chimique.

Du point de vue de la synthèse:

**sels de triazolium→triazolium ylures carbanions monosubstitués→triazolium ylures**

**carbanions disubstitués→dihydroisoindoles→isoindoles**

(page 50) on peut noter les rendements plutôt satisfaisants et la bonne corrélation issue de l'interprétation de tous les types des spectres expérimentaux pour chaque classe de composés.

Le logiciel utilisé, PC Spartan, a été pleinement satisfaisant pour résoudre les problèmes rencontrés pour les composés apparus tout au long de notre synthèse. Les méthodes semi-empiriques *AMI* et *PM3* ont suffi et de plus ont donné des résultats cohérents.

Tous les triazolium ylures carbanions monosubstitués sont plans au niveau de l'hétérocycle et du carbanion. [284] Une telle structure peut être justifiée par l'interaction de résonance entre l'hétérocycle et carbanion. Cette interaction rend compte de la longueur de la liaison ylurique, plus courte que dans les ylures carbanions disubstitués. Quant à l'atome de carbone ylurique, l'état d'hybridation  $sp^2$  le caractérise mieux.

Le conformère qui caractérise l'état fondamental des triazolium ylures carbanions

monosubstitués présente une stabilisation supplémentaire par une liaison hydrogène. Ces ylures réagissent avec le chlorure de picryle selon un mécanisme "donneur-accepteur". Les ylures carbanions disubstitués formés sont des composés, stables, colorés mais sensibles à la lumière.

Selon nos études théoriques, il existe trois catégories de composés yluriques disubstitués:

- cycloimmonium ylures carbanions disubstitués à structure plane, ceci au niveau de l'hétérocycle et de l'atome de carbone ylurique. Les substituents liés à l'atome de carbone sont eux aussi dans le même plan.
- cycloimmonium ylures carbanions disubstitués à structure plane, mais seulement au niveau de l'hétérocycle et de l'atome de carbone ylurique. Les substituents qui forment le carbanion sont orientés dans des plans différents, souvent perpendiculairement au plan hétérocycle-carbone ylurique.
- cycloimmonium ylures carbanions disubstitués à structures non planes, au niveau de l'hétérocycle et du carbone ylurique.

Quand à nos ylures carbanions disubstitués issus du triazole, ils se placent dans la deuxième catégorie. La planéité au niveau de l'hétérocycle et du carbone ylurique a été toujours conservée.

Dans le but de généraliser cette réaction, nous l'avons essayée avec succès sur plusieurs composés hétérocycliques dérivés des 1,3,4 et 1,2,4 triazoles. De même, on a changé le chlorure de picryle par 2,4-dinitrobromobenzène et 2,4,6-tricyanobromobenzène.

Les triazolium ylures carbanions disubstitués forment des cycloadduits

dihydroisoindoliques par une électrocyclisation disrotatoire interne. Ces adduits forment les dérivés isoindoliques finaux par aromatisation due à la perte de l'acide nitreux ou de l'acide cyanhydrique. Selon les données thermodynamiques, ces processus sont exothermiques ou faiblement endothermiques.

Apparemment, la présence de trois groupements attracteurs d'électrons dans le cycle benzénique lié directement à l'atome de carbone ylurique est fortement nécessaire. Les triazolium ylures carbanions disubstitués ayant seulement deux groupements nitro ne cyclisent pas. Ceci est dû à leur impossibilité d'existence sous la forme de conformères précurseurs de l'état réactif.

En respectant les mêmes conditions expérimentales pour la réaction de cyclisation des triazolium ylures carbanions disubstitués, il a été possible d'isoler et de caractériser un seul cycloadduit intermédiaire dihydroisoindolique.

On considère que la réaction d'électrocyclisation est gouvernée à la fois par des facteurs stériques et orbitaux. Quant aux facteurs orbitaux, nous pensons que seulement des groupements forts attracteurs d'électrons, greffés sur la molécule des ylures, favorisent une délocalisation des charges assez accentuée, capable d'expliquer leur stabilité, ainsi que leurs réactions chimiques.

En tant que perspectives nous souhaiterions toucher à deux directions:

- La généralisation de la synthèse des isoindoles, en partant des nouveaux hétérocycles.
- La fonctionnalisation des dérivés isoindoliques en vue de fabriquer des produits à propriétés pharmacothérapeutiques.

## Bibliographie

- [1]. A.W. Johnson, *Ylide Chemistry*, Academic Press, New York, 1966.
- [2]. I. Zugravescu, M. Petrovanu, *N-Ylide Chemistry*, Mc Graw Hill, New York, 1976.
- [3]. I. Zugravescu, M. Petrovanu, *Chimia N-ilidelor*, Editura Academiei, Bucuresti, 1974.
- [4]. G. Surpateanu, J.P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 2647.
- [5]. G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, *Heterocycles*, 1984, **22**, 2079. *Reactivity of Cycloimmonium Ylides*.
- [6]. M. Petrovanu, G. Surpateanu, I. Zugravescu, *Acad. Repub. Soc. Rom.*, 1985, **6**, 89 [*Chem. Abstr.*, 1985, **105**, 133769r].
- [7]. G. Wittig, G. Felletschin, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1944, **555**, 133.
- [8]. Houben-Weyl, *Methoden der Organische Chemie*, tom E, 14-b.
- [9]. D. Klamann, H. Hagemann, *Organische Stickstoff-Verbindungen mit einer C,N-Doppelbindung*, vol. 1.
- [10]. P.K. Claus, *Azomethin-ylide, N-Hetarenium-Ylide, Cycloimmonium-Ylide*, 74-160, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [11]. N.A. Bailey, S.E. Hull, G.F. Kersting, J. Morrison, *Chem. Commun.*, 1971, 1429.
- [12]. L. Toupet, Y. Delugeard, *Acta Cryst.*, 1979, **B35**, 1935.
- [13]. C. Bugg, R. Desiderato, R.L. Sass, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3157.
- [14]. Y. Karzazi, G. Surpateanu, C.N. Lungu, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.*, 1997, **45**, 406.
- [15]. N.A. Bailey, C.G. Newton, *Cryst. Struct. Commun.*, 1980, **9**, 49 [*Chem. Abstr.*, 1980, **92**, 156223k].
- [16]. H. Wittmann, E. Zirgler, K. Peters, E.M. Peters, H.G. Von Schnering, *Monatsh. Chem.*, 1983, **114**, 1097.

- [17]. R.E. Banks, R.G. Pritchard, J. Thomson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1986, 1769.
- [18]. J. Alvarez-Builla, E. Galvez, A.M. Cuadro, F. Florencio, S. Garcia-Blanco, *J. Heterocycl. Chem.*, 1987, **24**, 917.
- [19]. Y. Karzazi, G. Vergoten, G. Surpateanu, *Electron. J. Theor. Chem.*, 1997, **2**, 283.
- [20]. E. Fischer, M. Knippel, K.M. Wollin, A. Kalman, Gy. Argay, *J. Prakt. Chem.*, 1983, **325**, 261.
- [21]. R.N. Ning, P.B. Madan, J.F. Blount, R.I. Frye, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 3106.
- [22]. B. Abarca, R. Ballesteros, F. Mojarrad, M.R. Metni, S. Garcia-Granda, E. Per Carreno, G. Jones, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 5277.
- [23]. Cambridge Chrystallographic Database System 1997, Cambridge Chrystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U.K.
- [24]. C.C. Costain, B.P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 777.
- [25]. J.P. Catteau, A. Lablache-Combier, J. Grimblot, N. Nastasi, J. Streith, *Tetrahedron*, 1975, **31**, 2909.
- [26]. C.A. Henrick, E. Ritchie, W.C. Taylor, *Aust. J. Chem.*, 1967, **20**, 2457.
- [27]. D. Dorohoi, D. Iancu, G. Surpateanu, *An. Stiint. Univ. Iasi*, 1981, **27**, 59.
- [28]. G. Surpateanu, D. Dorohoi, I. Zugravescu, *An. Stiint. Univ. Iasi*, 1975, **21**, 89.
- [29]. G. Surpateanu, D. Dorohoi, *An. Stiint. Univ. Iasi*, 1977, **23**, 99 [*Chem. Abstr.*, 1977, **91**, 4845f]
- [30]. E.M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3253.
- [31]. E.M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3261.
- [32]. E.M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3267.
- [33]. E.M. Kosower, B.G. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 856.
- [34]. D. Dorohoi, H. Partenie, A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, R. Kellner, K. Taga, B.W. Landvoigt, *J. Mol. Struct.*, 1993, **293**, 129.
- [35]. D. Dorohoi, V. Holban, A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, R. Kellner, K. Taga, B.W.

- Landvoigt, *J. Mol. Struct.*, 1993, **293**, 133.
- [36]. W.H. Stafford, *J. Chem. Soc.*, 1952, 580.
- [37]. F. Kröhnke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1935, **68**, 1177.
- [38]. G. Frangotos, A. Taurins, *Canad. J. Chem.*, 1959, **37**, 835.
- [39]. G. Frangotos, A. Taurins, *Ibid.*, 1961, **39**, 410.
- [40]. F. Bohlmann, F. Kröhnke, *Naturwissenschaften*, 1952, **39**, 43.
- [41]. G.V. Boyd, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 3369.
- [42]. D. Lloyd, J.S. Sneezum, *Tetrahedron*, 1958, **3**, 334.
- [43]. D. Dorohoi, H. Partenie, L. Chiran, C. Anton, *J. Chem. Phys.*, 1994, **91**, 419.
- [44]. P.A. Chopard, R.J.G. Searbe, F.H. Devitt, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 1015.
- [45]. A.W. Johnson, R.J. Amel, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 819.
- [46]. H. Nozaki, M. Takaku, K. Kondo, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 2145.
- [47]. W.J. Middleton, E.L. Buhle, J.G. Mc Nally, M. Zanger, *Ibid.*, 1965, **30**, 2384.
- [48]. H. Nozaki, Z. Morito, K. Kondo, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 2913.
- [49]. A. Hochrainer, F. Wessly, *Mh. Chem.*, 1966, **97**, 1.
- [50]. H. Nozaki, D. Tuhemoto, S. Matubara, K. Kondo, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 545.
- [51]. J.W. Cornforth, R. Gigg, M.S. Tuti, *Aust. J. Chem.*, 1967, **20**, 2479.
- [52]. G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, M. Constantinescu, J. Marko, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 5751.
- [53]. W.E. Doering, K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 521.
- [54]. W.E. Doering, K.L. Levy, K. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 509.
- [55]. G. Wittig, *Angew. Chem.*, 1956, 68.
- [56]. P. Craig, A. Macoll, L.E. Sutton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **76**, 332.
- [57]. A.W. Johnson, *Chem. And Ind. (London)*, 1959.
- [58]. A.W. Johnson, *J. Org. Chem.*, 1959, **24**, 252.
- [59]. A.W. Johnson, *J. Org. Chem.*, 1960, **25**, 183.



- [60]. G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 1984, **29**, 877 [*Chem. Abstr.*, 1984, **103**, 177690w].
- [61]. G. Surpateanu, M. Constantinescu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier and J.P. Catteau, *Bul. Inst. Politeh. Iasi*, 1985, **31**, 77.
- [62]. G. Surpateanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier, *Rev. Roum. Chim.*, 1983, **28**, 831 [*Chem. Abstr.*, 1983, **101**, 6205w].
- [63]. G. Surpateanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier, *Rev. Roum. Chim.*, 1983, **28**, 933 [*Chem. Abstr.*, 1983, **101**, 6204w].
- [64]. Y. Karzazi, G. Surpateanu, *Heterocycles*, 1999, **51**, 863.
- [65]. M. Petrovanu, G. Surpateanu, I. Zugravescu, *Memoriile Academiei*, Bucuresti, 1983.
- [66]. I. Zugravescu, M. Caprosu, M. Petrovanu, I. Druta, *Rev. Roum. Chim.*, 1974, **19**, 649.
- [67]. M. Caprosu, M. Petrovanu, *Rev. Roum. Chim.*, 1978, **23**, 1089.
- [68]. J.A. Pople, D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc Graw Hill, New York, QCPE 141, 1970.
- [69]. J.P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, N. Lethan, G. Surpateanu, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 461.
- [70]. J.M.O. Gorman, W. Shaud, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4222.
- [71]. K. Siegbahn et al., *ESCA-Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, vol. 20, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [72]. K. Siegbahn et al., *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam, 1971.
- [73]. R. Daudel, C. Sandorfy, *Semiempirical Wave-Mechanical Calculations on Polyatomic Molecules*, Yale University Press, 1971.
- [74]. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mc Millan Publishing Co., Inc., New York, 1986.
- [75]. J.A. Pople, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, S136. *Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculations with Complete Neglect of Differential*

Overlap.

- [76]. J.A. Pople, G.A. Segal, *J. Chem. Soc.*, 1966, **44**, 3289.
- [77]. J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 2026.  
*Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory*. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap.
- [78]. J.E. Ridley, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **32**, 111. *An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Pyrrole and the Azines*.
- [79]. M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4899. *Ground States of Molecules*. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters.
- [80]. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902. *AMI: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model*.
- [81]. J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209. *Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods*. I. Method.
- [82]. J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 221. *Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods*. II. Applications.
- [83]. G. Surpateanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, A. Lablache-Combier, *Rev. Roum. Chim.*, 1981, **26**, 1169.
- [84]. G. Surpateanu, J.P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, *Tetrahedron Report*, 1977, **23**, 1.
- [85]. Y. Karzazi, G. Vergoten, G. Surpateanu, *J. Mol. Struct.*, 1997, **435**, 35.
- [86]. K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer Verlag, 1975.
- [87]. E. Buncl, *Carbanions: Mechanistics and Isotopic Aspects, Reaction mechanisms in organic chemistry*, a series of monographs, edited by C. Eaborn and N.B. Chapman, Monograph 9, Elsevier, 1975.
- [88]. D.J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Vol. 4, Academic Press, 1965.
- [89]. G. Surpateanu, *Bazele teoretice ale reactivitatii chimice*, Editura Tehnica, Bucuresti,

1982.

- [90]. F. Kröhnke, *Angew. Chem.*, 1963, **75**, 181.
- [91]. A.R. Katritzky, O. Rubio, M. Szojda, B. Nowak-Widra, *J. Chem. Res. /S/*, 1984, 234.
- [92]. A. Padwa, W. Dent, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 235.
- [93]. K.W. Ratts, R.K. Howe, W.G. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6115.
- [94]. A.R. Katritzky, W.R. Yeung, R.C. Patel, K. Burgess, *Heterocycles*, 1983, **20**, 4.
- [95]. E. Anders, T. Gassner, *Angew. Chem.*, 1982, **94**, 292.
- [96]. L.C. King, F.M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4154.
- [97]. P. Karrer, A. Epprecht, *Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 1039.
- [98]. L.C. King, M. McWhirter, R.L. Roland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 239.
- [99]. A.R. Katritzky, R. Awartani, *Synthesis*, 1983, 507.
- [100]. O. Tsuge, S. Kanemasa, S. Kuraoka, S. Takenaka, *Chem. Lett.*, 1984, 279.
- [101]. E. Ziegler, H. Wittmann, *Monatsh. Chem.*, 1985, **116**, 821.
- [102]. F. Kröhnke, H.G. Nordmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1969, **730**, 158.
- [103]. Y. Tominaga, H. Fujito, K. Mizuyama, Y. Matsuda, G. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1977, **25**, 1519.
- [104]. E. Andreasson, W.D. Newton, W.D. Ollis, C.W. Rees, D.I. Smith, D.E. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 816.
- [105]. R. Stösser, J.U. Thurner, R. Dehmlow, G. Tomaschewski, *Z. Chem.*, 1979, **19**, 346.
- [106]. E. Peichl, T. Kappe, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 1984, **317**, 946.
- [107]. M. Augustin, G. Fischer, B. Schneider, M. Köhler, *J. Prakt. Chem.*, 1979, **321**, 787.
- [108]. I. Zugravescu, M. Petrovanu, A.A. Caraculacu, A. Sauciuc, *Rev. Roum. Chim.*, 1967, **12**, 109.
- [109]. M. Caprosu, M. Petrovanu, I. Zugravescu, *Rev. Roum. Chim.*, 1970, **15**, 619.
- [110]. H. Dürr, B. Hen, B. Ruge, G. Scheppers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 1257.
- [111]. A. De la Hoz, J.L.G. De Paz, E. Diez-Barra, E. Elgnero, C. Prado, *Heterocycles*, 1986,

- 24**, 3473.
- [112]. A. Robert, M.T. Thomas, A. Foucaud, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 1048.
- [113]. R. Huigsen, K. Niklas, *Heterocycles*, 1984, **22**, 21.
- [114]. S.R. Chollaud, S.F. Gait, M.J. Rance, C.W. Rees, R.C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1975, 26.
- [115]. K. Funakashi, H. Inoda, M. Hamana, *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, **32**, 4731.
- [116]. A.R. Katritzky, W.K. Yeung, R.C. Patel, K. Burgess, *Heterocycles*, 1983, **20**, 623.
- [117]. I. Zugravescu, E. Rucinschi, G. Surpateanu, *Ro-P. 57912*, I.C.C.F., Bucuresti, 1974.
- [118]. M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpateanu, V. Barboiu, M. Constantinescu, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 2417.
- [119]. D. Moderhack, O.D. Bode, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1992, **10**, 1483.
- [120]. A.M. Cuadro, J.L. Novella, A. Molina, J. Alvarez-Buila, J. Vaquero, *Tetrahedron*, 1990, **46**, 6033.
- [121]. W.J. Linn, O.W. Webster, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3651.
- [122]. A. Kacki, S. Ito, K. Nakamishi, K. Watanabe, M. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, **53**, 1115.
- [123]. D.B. Reuschling, F. Kröhnke, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 2103.
- [124]. R.E. Banks, J. Thomson, *J. Fluorine Chem.*, 1984, **26**, 499.
- [125]. A.R. Katritzky, O. Robio, J.M. Aurrecochea, R.C. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1984, 941.
- [126]. Y. Tominaga, S. Hidaki, Y. Matsuda, G. Kobayashi, K. Sakemi, *Yakugaku Zasshi*, 1979, **99**, 540.
- [127]. G.A. Kraus, J.O. Nagy, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 3427.
- [128]. M. Petrovanu, G. Surpateanu, M. Bourceanu, V. Barboiu, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 3673.
- [129]. F. Bronberger, R. Huigsen, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 65.

- [130]. K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke, R.W. Storzier, J.K. George, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7287.
- [131]. I. Zugravescu, E. Rucinschi, G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 1971, **7**, 1099.
- [132]. J. Streith, A. Blind, J.M. Cassal, C. Sigwolt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, **3**, 948.
- [133]. H. Strub, C. Strehler, J. Streith, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 355.
- [134]. H. Arai, H. Igeta, T. Tsuchiya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 521.
- [135]. A. Lablache-Combier, G. Surpateanu, *Tetrahedron Lett.*, 1976, **24**, 3081.
- [136]. P.L. Kumler, O. Buchardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5640.
- [137]. T. Tsuchiya, H. Arai, H. Igeta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 550.
- [138]. I. Zugravescu, M. Constantinescu, G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, L. Devos, *Rev. Roum. Chim.*, 1979, **24**(7), 1089.
- [139]. G. Surpateanu, M. Constantinescu, C. Luchian, P. Petrovanu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier, *Rev. Roum. Chim.*, 1983, **28**(8), 2647.
- [140]. G. Surpateanu, C.N. Lungu, N. Avarvari, A. Lablache-Combier, P. Grandclaoudon, A. Couture, *J. Chem. Phys.*, 1994, **91**, 1648.
- [141]. A.R. Katritzky, O. Robio, J.M. Aurrecoechea, R.C. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1979, **99**, 540.
- [142]. A.T. Zaslona, C.D. Hall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, 3059.
- [143]. A.R. Katritzky, A. Chermprapai, R.C. Patel, A. Tarraga-Tomas, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 492.
- [144]. D.I. Schütze, F. Kröhnke, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1972, **746**, 20.
- [145]. J.W. Lowen, J.P. Moser, *Canad. J. Chem.*, 1970, **48**, 2227.
- [146]. C. Leonte, I. Zugravescu, *Rev. Roum. Chim.*, 1976, **21**, 423.
- [147]. G. Surpateanu, M. Constantinescu, A. Lablache-Combier, P. Grandclaoudon, B. Mouchel, A. Couture, *Rev. Roum. Chim.*, 1990, **35**, 669.
- [148]. A. Couture, A. Lablache-Combier, P. Grandclaoudon, *Heterocycles*, 1990, **31**, 2111.

- [149]. G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, P. Grandclaoudon, A. Couture, B. Mouchel, *Rev. Roum. Chim.*, 1993, **38**, 671 [*Chem. Abstr.*, 1993, **121**, 157575f].
- [150]. B. Abarca, R. Ballesteros, M.R. Metni, G. Jones, D.J. Ando, M.B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 4977.
- [151]. A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley-Interscience, 1984.
- [152]. H. Christl, R. Huigsen, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 3345.
- [153]. M. Petrovanu, I. Druta, M.V. Tri, *Rev. Roum. Chim.*, 1978, **23**, 18.
- [154]. I. Mangalagiu, M. Caprosu, I. Druta, M. Petrovanu, *Anal. Sci. Univ. Iasi*, 1994, **2**, 49.
- [155]. I. Mangalagiu, M. Caprosu, I. Druta, M. Petrovanu, *Anal. Sci. Univ. Iasi*, 1994, **2**, 57.
- [156]. R. Huigsen, J. Geittner, *Heterocycles*, 1978, **11**, 105.
- [157]. M. Petrovanu, I. Druta, M.V. Tri, *Rev. Roum. Chim.*, 1978, **23**(5), 781.
- [158]. M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpateanu, V. Barboiu, *Rev. Roum. Chim.*, 1979, **24**(5), 733.
- [159]. G. Surpateanu, C. Luchian, M. Constantinescu, V. Barboiu, M. Petrovanu, *Bul. I.P.I.*, 1980, **XXVI**(XXX), II, 97.
- [160]. G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, P. Grandclaoudon, B. Mouchel, *Heterocycles*, 1987, **26**, 863.
- [161]. G. Surpateanu, C. Luchian, M. Constantinescu, M. Petrovanu, A. Lablache-Combier, P. Grandclaoudon, *Rev. Roum. Chim.*, 1988, **33**, 437.
- [162]. V. Boekelheide, N.A. Fedoruk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3830
- [163]. F. Kröhnke, H.H. Steurnagel, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 1118.
- [164]. M. Petrovanu, I. Zugravescu, A. Sauciuc, *Rev. Roum. Chim.*, 1974, **19**, 437.
- [165]. I. Zugravescu, E. Rucinschi, G. Surpateanu, *An. Stiint. Univ. Iasi*, 1970, **16**, 41.
- [166]. M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Zugravescu, *An. St. Univ. Iasi*, 1970, **16**, 65.
- [167]. M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Gabe, I. Zugravescu, *Rev. Roum. Chim.*, 1969, **14**, 1153.
- [168]. S.F. Gait, M.J. Rauce, C.W. Rees, R.W. Stephenson, R.C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin*

*Trans. I*, 1975, 556.

- [169]. R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4438.
- [170]. R.B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie Gmbh, 1971.
- [171]. B.E. Landberg, J.W. Lown, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1975, 1326.
- [172]. N.S. Basketter, A.O. Plunkett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1965, 594.
- [173]. W. Friedrich, H. Kehr, F. Kröhnke, P. Schieller, *Chem. Ber.*, 1965, **98**, 3808.
- [174]. F. Kröhnke, W. Friedrich, *Chem. Ber.*, 1963, **96**, 1195.
- [175]. E. Stefanescu, I. Druta, M. Petrovanu, *An. St. Univ. Iasi*, 1973, **19**, 275.
- [176]. Y. Tomura, Y. Sumida, S. Tomada, M. Ikeda, *Chem. Pharm. Bull.*, 1973, **21**, 1139.
- [177]. Y. Tominaga, Y. Miyake, H. Fujito, K. Kurata, H. Awaya, Y. Matsuda, G. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1977, **25**, 1528.
- [178]. M. Petrovanu, I. Zugravescu, *Cycloaddition Reactions*, Editura Academiei, Bucuresti, 1997.
- [179]. G. Surpateanu, E. Rucinschi, *Chemia Analityczna*, 1974, **19**, 493.
- [180]. G. Surpateanu, N. Foca, I. Zugravescu, *An. Stiint. Univ. Iasi*, 1973, **19**, 39 [*Chem. Abstr.*, 1973, **79**, 121641z].
- [181]. G. Surpateanu, N. Foca, *Ibid.*, 1974, **20**, 95.
- [182]. G. Surpateanu, N. Foca, E. Rucinschi, I. Zugravescu, *Ibid.*, 1973, **19**, 31.
- [183]. O.S. Wolfbeis, E. Urbano, *J. Heterocyclic Chem.*, 1982, **19**, 841.
- [184]. E. Urbano, H. Offenbacher, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 427.
- [185]. O.S. Wolfbeis, E. Urbano, *Zeitschr. F. Anal. Chem.*, 1983, **314**, 577.
- [186]. W.I. Sorokin, W.I. Supruntchuk, *Ukr. Khim. Zh.*, 1983, **49**, 1110.
- [187]. K.A. Connors, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1325.
- [188]. W. Saenger, *Angew. Chem.*, 1980, **19**, 344.
- [189]. P.M.S. Monk, *The Viologens*, John Wiley, New York, 1998.

- [190]. Nihon Nohayaku Co., *Ltd.*, *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 57*, 1982, **185**, 260 [*Chem. Abstr.*, 1983, **98**, 179226b].
- [191]. G.S. Ashwell, G.H. Cross, D.A. Kennedy, I.W. Nowell, J.G. Allen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1983, 1787.
- [192]. Gy. Menczel, J. Kurti, R. Lehocz, *Acta Chim. Hung.*, 1984, **116**, 335.
- [193]. G. Surpateanu, V. Stefan, E. Rucinschi, I. Zugravescu, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1970, **3**, k147.
- [194]. G. Surpateanu, V. Stefan, E. Rucinschi, I. Zugravescu, *An. St. Univ. Iasi*, 1974, **20**, 71.
- [195]. Y. Okamoto, W. Brenner, *Organic Semiconductors*, Reinhold, New York, 1964.
- [196]. S.K. Nigam, A.K. Saini, P. Kumar, A.K. Srivastava, *Angew. Macromol. Chem.*, 1987, **149**, 139.
- [197]. P. Shukla, A.K. Srivastava, *Eur. Polym. J.*, 1988, **24**, 1115.
- [198]. P. Shukla, A.K. Srivastava, *Polymer J.*, 1989, **11**, 941.
- [199]. G. Surpateanu, P. Decock, N. Avarvari, D. Scutaru, N. Hurduc, *Iran. Polym. J.*, 1996, **5**, 193 [*Chem. Abstr.*, 1996, **125**, 329625y].
- [200]. G. Surpateanu, L. Depature, S. Fourmentin-Lamotte, *Eur. Polym. J.*, 1999, **35**, 663.
- [201]. G. Surpateanu, O. Pitrel, L. Delpuech, N.C. Lungu, F. Cazier-Denin, *Iran Polym. J.*, 1999, **8**, 159.
- [202]. H. Tanaka, *PCT Int. Appl.*, 1996, WO 97 03 986 [*Chem. Abstr.* 1997, **120**, 199585].
- [203]. H. Tanaka, *PCT Int. Appl.*, 1996, WO 97 32 948 [*Chem. Abstr.* 1997, **127**, 262702].
- [204]. G. Galliani, T. Cristina, U. Guzzi, A. Omodei-Sale, A. Assandri, *J. Pharmacobio-Dyn.*, 1982, **5**, 55.
- [205]. M. Wierzbicki, *Eur. Pat. Appl.*, 1988, EP 199 641 [*Chem. Abstr.* 1987, **107**, 23343].
- [206]. M. Goldberg, *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*, 1970, **186**, 287.
- [207]. D. Favara, A. Omodei-Sale, *Ger. Offen.*, 1980, **2**, 169 [*Chem. Abstr.* 1980, **93**, 186357].



- [208]. T. Irikura, *Ger. Offen.*, 1975, **2**, 270 [*Chem. Abstr.* 1975, **83**, 97308].
- [209]. W. Sliwa, G. Matusiak, *Heterocycles*, 1985, **23**, 1513.
- [210]. J. Pernak, S. Kucharski, J. Kryszynski, *Pharmazie*, 1983, **38**, 752.
- [211]. S. Kucharski, J. Kryszynski, J. Pernak, J. Koncewicz, *Arch. Pharm./Weinheim, Ger./*, 1983, **316**, 916.
- [212]. S.M. Sicardi, *U.S. US4*, 1983, **382**, 941 [*Chem. Abstr.*, 1983, **99**, 53617g].
- [213]. V.K. Pandey, A.K. Agarwal, H.C. Lohani, *Indian Drugs*, 1983, **20**, 492.
- [214]. A.M. Badawi, M.M. El-Marzibani, B. Haoun, H. Soliman, *Curr. Sci.*, 1983, **52**, 1169.
- [215]. D. Vegh, J. Kovac, M. Dandarova, V. Bris, M. Seman, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1983, **48**, 1891.
- [216]. N.A. Morozova, V.A. Sedavkina, L.K. Kulikova, M.K. Krashennnikova, V.G. Kharchenko, *Khim.-Pharm. Zh.*, 1983, **17**, 1312.
- [217]. E. Stefan, A. Balaban, *Rom. RO 81*, 1983, **908** [*Chem. Abstr.*, 1984, **101**, 7039g].
- [218]. J. Pernak, L. Michalak, S. Kucharski, J. Kryszynski, *Arch. Pharm./Weinheim, Ger./*, 1984, **317**, 152.
- [219]. S. Kucharski, J. Kryszynski, J. Pernak, J. Jedraszczczyk, *Pharmazie*, 1983, **38**, 350.
- [220]. N.S. Kozlov, G.P. Korotyshova, M.N. Shashikhina, S.V. Zhavrid, *Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk*, 1983, **16**.
- [221]. E.J. Scott, R.J. Yu, *U.S. US4*, 1982, **361**, 571 [*Chem. Abstr.*, 1983, **98**, 125890v].
- [222]. R. Crossley, K.H. Dickinson, *U.S. US4*, 1984, **440**, 773 [*Chem. Abstr.*, 1984, **101**, 54930a].
- [223]. W.O. Foye, Y.H. Kim, J.M. Hauffman, *J. Pharm. Sci.*, 1983, **72**, 1356.
- [224]. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, **1989**.
- [225]. N.L. Allinger, U. Burkert, *Molecular Mechanics*, ACS monograph. 177, Washington D.C., 1987.

- [226]. D.B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, *Aspects of Molecular Modeling*, **1990**, 321-354.
- [227]. D. Feller, E.R. Davidson, *Reviews in Computational Chemistry*, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, *Basis Sets of ab Initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, **1990**, 1-43.
- [228]. C.E. Dykstra, J.D. Augspurger, B. Kirtman, D.J. Malik, *Reviews in Computational Chemistry*, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, VCH Publishers, New York, **1990**, 83-118. *Properties of Molecules by Direct Calculations*.
- [229]. E.R. Davidson, *Reviews in Computational Chemistry*, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, *Perspectives in ab Initio Calculations*, **1990**, 373-382.
- [230]. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1929, **24**, 111, 426; **25**, 225, 310.
- [231]. A. Marcias, A. Riera, *Ab Initio Quantum Chemistry*, J. Wiley and Sons, 1983.
- [232]. N.S. March, J.F. Mucci, *Chemical Physics of Free Molecules*, New York, Plenum Press, chap. IV, 1993.
- [233]. PC Spartan Plus, *Molecular Modeling for the Desktop*, Wavefunction, 1997.
- [234]. E. Hückel, *Z. Phys.*, 1931, **70**, 204. *Quantentheoretische Beiträge zum Benzol Problem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols*.
- [235]. A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York, 1959.
- [236]. J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder, *Valence Theory*, Wiley, New York, 1961.
- [237]. R.G. Parr, *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York, 1963.
- [238]. J. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*. Methuen and Wiley, New York, 1964.
- [239]. P. Lykos, P.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1966, **24**, 1166. *The  $\pi$ -Electron Approximation and its Possible Refinement*.

- [240]. R. Pariser, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 466. *A Semi-Empirical Structure of Complex Unsaturated Molecules. I.*
- [241]. R. Pariser, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 466. *A Semi-Empirical Structure of Complex Unsaturated Molecules. I.*
- [242]. R. Pariser, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 767. *A Semi-Empirical Structure of Complex Unsaturated Molecules. II.*
- [243]. J.A. Pople, *Trans. Farraday Soc.*, 1953, **49**, 1375. *Electron Interaction in Unsaturated Hydrocarbons.*
- [244]. M.J.S Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3341. *A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. I. General Principles.*
- [245]. M.J.S Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3345. *A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. II. The Structure of Mesomeric Systems.*
- [246]. M.J.S Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3350. *A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. III. Charge Displacements and Electronic Substituents.*
- [247]. M.J.S Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3353. *A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. IV. Free Radicals.*
- [248]. M.J.S Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3355. *A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. V. Theories of Reactivity and the Relationship Between Them.*
- [249]. M.J.S Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3357. *A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. VI. Aromatic Substitution and Addition.*
- [250]. M.J.S Dewar, A.J. Hargett, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1970, **315**, 443. *Ground States of Conjugated Molecules. XVI. Treatment of Hydrocarbons by l.c.a.o. s.c.f. m.o.*
- [251]. J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, S129. *Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures.*
- [252]. R.J. Boyd, A.M. Whitehead, *J. Chem. Soc., Dalton 1*, 1973, **72**. *An SCF-MO-CNDO Study of Equilibrium Geometries, Force Constants, and Bonding Energies: CNDO/BW.*

## I. Parametrization.

- [253]. J. Del Bene, H.H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 1807. *Use of the CNDO Method in Spectroscopy*. I. Benzene, Pyridine and the Diazines.
- [254]. J. Del Bene, H.H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 4050.
- [255]. R.L. Ellis, G. Kuchnlenz, H.H. Jaffe, *Theor Chim. Acta*, 1972, **26**, 131. *The Use of the CNDO Method in Spectroscopy*. VI. Further n-p\* Transitions.
- [256]. M.C. Zerner, C.H. Loew, R.H. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 589. *An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes*. Ferrocene.
- [257]. J.C. Culberson, P. Knappe, N. Rösch, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 1987, **71**, 21. *An Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO) Technique for Lanthanide Complexes: Studies on Lanthanide Halides*.
- [258]. W.P. Anderson, T. Cundari, R. Drago, M.C. Zerner, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1. *On the Utility of the Semi-Empirical INDO/1 Method for the Calculations of Geometries of Second Row Transition Metal Species*.
- [259]. W.P. Anderson, T. Cundari, M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.*, 1990, **39**, 31. *INDO/1 Calculations on Second Row Transition Metal Species*.
- [260]. A.D. Bacon, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 1979, **53**, 21. *An Intermediate Neglect of Differential Overlap Theory for Transition Metal Complexes: Fe, Co, and Cu Chlorides*.
- [261]. D.N. Nanda, K. Jug, *Theor. Chim. Acta*, 1980, **57**, 95. *SINDO1. A Semiempirical SCF MO Method for Molecular Binding Energy and Geometry*. I. Approximations and Parametrizations.
- [262]. K. Jug, D.N. Nanda, *Theor. Chim. Acta*, 1980, **57**, 107.
- [263]. P.C. Mishra, K. Jug, *Theor. Chim. Acta*, 1981, **61**, 559.
- [264]. N.C. Baireid, M.J.S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 1262.

- [265]. T. Koopmans, *Physica (Utrecht)*, 1933, **1**, 104. *On the Relation of Wavefunctions and Eigenvalues to the Individual Electrons of Atoms.*
- [266]. R.C. Birgham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1285. *Ground States of Molecules. XXV. MINDO/3. An Improved Version of the MINDO Semi-Empirical SCF-MO Method.*
- [267]. R.C. Birgham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1307. *Ground States of Molecules. XXVII. MINDO/3 Calculations for CHON Species.*
- [268]. W. Thiel, *QCPE Bull.*, 1982, **2**, 63. *QCPE Program 438, MNDOC: Corelated Semi-Empirical Calculations with Geometry Optimizations.*
- [269]. J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem., Methods. III. Extention of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb and Bi.*
- [270]. J.J.P. Stewart, *J. Comput-Aided Mol. Design*, 1990, **4**, 1. *MOPAC: A Semi-Empirical Molecular Orbital Program.*
- [271]. J.J.P. Stewart, *Quant. Chem. Prog. Exch.*, 1990, **10**, 86.
- [272]. PC Spartan Plus, *Molecular Modeling for the Desktop*, Tutorial and User's Guide, Wavefunction, Inc., 1997.
- [273]. B.F. Yates, W.J. Bouma, L. Random, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2250.
- [274]. S.M. Bachrach, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 4367.
- [275]. G.G. Surpateanu, G. Vergoten, A. Ellass, G. Surpateanu, *Heterocycles*, 1999, **51**, 2213.
- [276]. F. Kröhnke, K. Gerlach, *Chem. Ber.*, 1962, **95**, 1108.
- [277]. G. Pellizzari, M. Bruzzo, *Abbi. Acad. Lincei*, 1901, **10**, 417.
- [278]. A.I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, The Bath Press, 1991, 962.
- [279]. G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, John Wiley, New York, 1974.
- [280]. R.F. Hout Jr., W. Pietro, W.J. Henry, *A Pictorial Approach to Molecular Structure and Reactivity*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [281]. J.L. Rivail, *Elements de Chimie Quantique*, InterEditions, 1994, p. 385.

- [282]. S. Scheiner, *Molecular Interactions*, Jodh Wiley & Sons, 1994, p. 18.
- [283]. G.G. Surpateanu, G. Vergoten, G. Surpateanu, *J. Mol. Struct.*, 2000, **526**, 143.
- [284]. G.G. Surpateanu, F. Delattre, J. Mahieu, P. Woisel, G. Vergoten, G. Surpateanu, *J. Mol. Struct.*, 2000, soumise.
- [285]. G. Surpateanu, M. Constantinescu, A. Lablache-Combier, J. Marko, *Xth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry*, 1984, 58.
- [286]. G.G. Surpateanu, G. Vergoten, G. Surpateanu, *MOLSTR*, 2000, 11560.
- [287]. A. Augstein, F. Kröhnke, *Justus Liebig. Ann. Chem.*, 1966, **697**, 158.
- [288]. C. Luchian, V. Barboiu, G. Surpateanu, M. Petrovanu, *Bull. Inst. Pol. Iasi*, 1983, **XXIX (XXXIII)**, 1-4, II, 77.
- [289]. K. Wallenfels, F. Witzler, K. Friedrich, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 1353.
- [290]. G.G. Surpateanu, P. Woisel, G. Vergoten, G. Surpateanu, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, soumise.