

**61. Hélicènes pontés: Ethano-3,15- et oxa-2-propano-3,15-[7]hélicène.
Synthèse, spectrographie ¹H-RMN. et étude par diffraction aux rayons X**

par Marc Joly, Nicole Defay et Richard H. Martin

Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles,
Avenue F.D. Roosevelt, 50, B-1050 Bruxelles

et Jean Paul Declercq, Gabriel Germain, Bernadette Soubrier-Payen et Maurice Van Meerssche

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université Catholique de Louvain,
Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve

(20. VIII. 76)

Bridged helicenes: 3,15-ethano- and 3,15-(2-oxapropano)-[7]helicene

Summary

The title compounds (**35** and **33**, see *Scheme 4*) have been synthesized from a common intermediate: 3,15-dimethoxycarbonyl-[7]helicene (**26**). The conformation of the bridged [7]helicenes (X-ray diffraction) and their ¹H-NMR. spectra have been compared to the conformation and ¹H-NMR. spectra of [7]helicene and 3,15-dimethyl-[7]helicene (**10**).

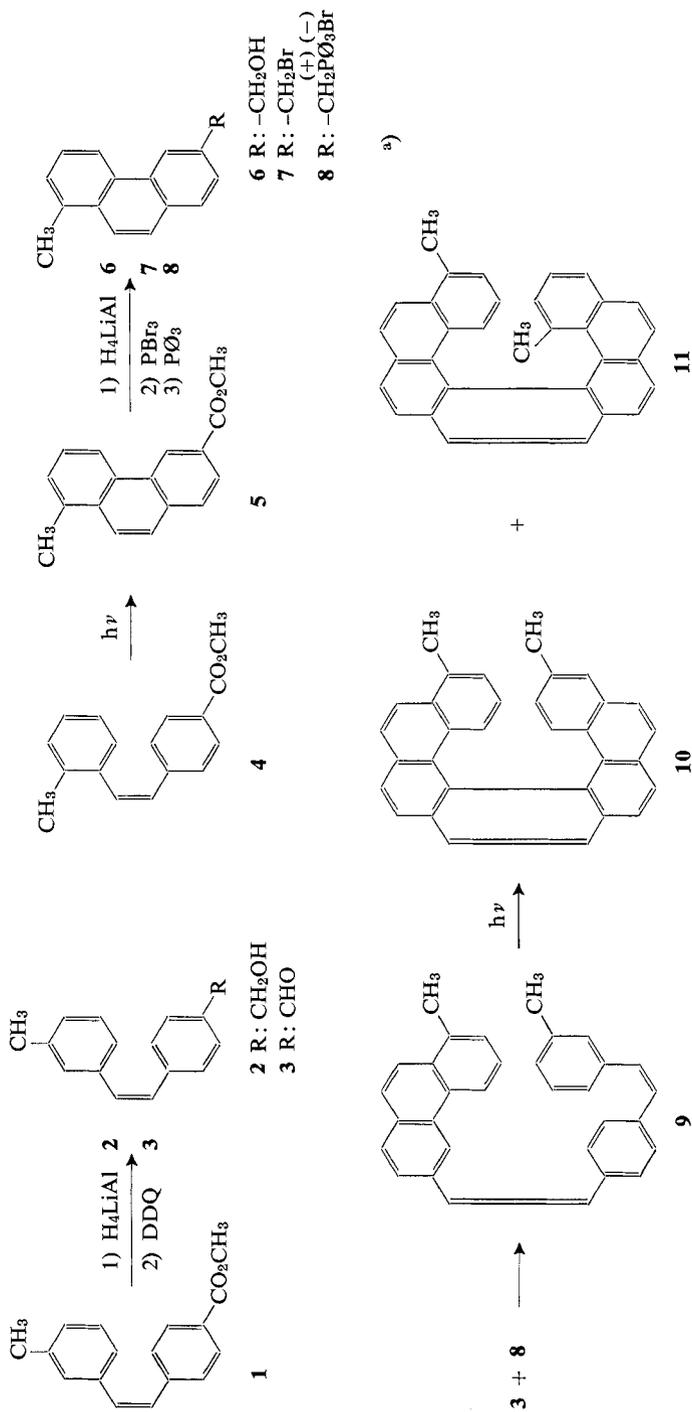
C'est dans le but de modifier la conformation du squelette du [7]hélicène que nous avons entrepris la synthèse de deux dérivés pontés: l'éthano-3,15- et le oxa-2-propano-3,15-[7]hélicène (**35** et **33**). Il nous a en effet paru intéressant de comparer le comportement de ces dérivés au comportement connu des hélicènes dans les domaines suivants: propriétés photophysiques¹⁾ [1], propriétés chiroptiques (résolution par HPLC [2], pouvoir rotatoire [3] et racémisation thermique [4] [5], spectrographie RMN. [6] [7], spectrographie photoélectronique [8] et chromatographie en phase vapeur [9]).

Afin de connaître avec précision l'influence du pontage sur la conformation du squelette heptahélicénique, nous avons étudié, par diffraction des rayons X, les composés suivants: [7]hélicène, diméthyl-3,15-[7]hélicène (**10**), éthano-3,15-[7]hélicène (**35**) et oxa-2-propano-3,15-[7]hélicène (**33**).

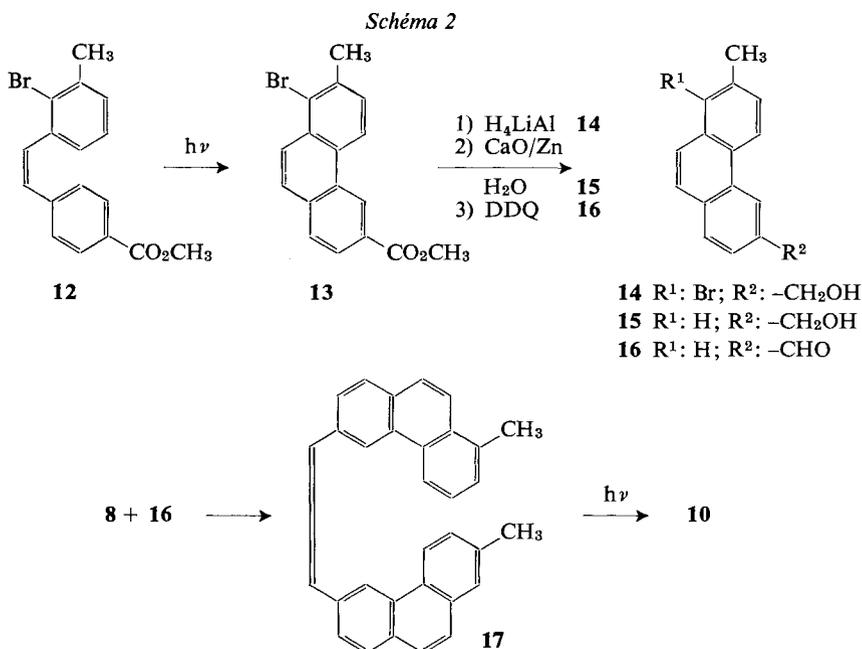
Le méthano-1,14-[5]hélicène [10] et deux méthano-hétérohélicènes [11] ont été décrits précédemment. Ces hélicènes pontés ne comportent cependant pas de cycles

¹⁾ Le présent travail a été conçu au cours d'entretiens avec notre collègue *E. Vander Donckt*, à qui nous exprimons notre reconnaissance.

Schéma I



a) Nous n'avons pas observé, dans ce cas, la formation d'un dérivé bisubstitué du coronène (voir Schéma 3).



aromatiques superposés. De plus, à notre connaissance, ces composés n'ont pas fait l'objet d'études par diffraction des rayons X. Signalons qu'il existe également un *déhydro*-carbohéliène [12] (*déhydro*-1,16-[6]héliène) et plusieurs *déhydro*-hétérohéliènes [13].

1. Synthèse. – Deux schémas de synthèse ont permis d'obtenir le diméthyl-3,15-[7]héliène (10). Le *schéma 1* implique la double photocyclisation du (méthyl-1-phénanthryl-6)- ω (*m*-tolyl)- ω' -divinyl-1,4-benzène (9) et le *schéma 2* la photocyclisation du (méthyl-1-phénanthryl-6)-1-(méthyl-2-phénanthryl-3)-2-éthylène (17). Deux voies de synthèse (*schémas 3* et *4*) très voisines ont été utilisées pour préparer le diéthoxycarbonyl-3,15-[7]héliène (26). La double photocyclisation oxydante du diester 25 a donné naissance à deux produits: le produit désiré 26 et l'éthoxycarbonyl-1-(éthoxycarbonyl-2-phényl)-12-coronène (27). Pour expliquer ce résultat, on peut, en se basant sur le calcul des $\Sigma F_{r,s}^*$ [14] des dérivés correspondants non substitués, émettre l'hypothèse suivante: la première photocyclisation conduit à un dérivé du [5]héliène ($\Sigma F_{r,s}^*$ 1,0156), dont la photocyclisation subséquente donne le diéthoxycarbonyl-3,15-[7]héliène ($\Sigma F_{r,s}^*$ 1,0766) et un dérivé du benzo[*g,h,i*]pérylène ($\Sigma F_{r,s}^*$ 1,0376), ce dernier subissant une nouvelle photocyclisation en éthoxycarbonyl-1-(éthoxycarbonyl-2-phényl)-12-coronène (27; $\Sigma F_{r,s}^*$ 1,0897). *Laarhoven et al.* [15] ont observé des photocyclisations analogues conduisant à des dérivés du coronène.

Traité par l'acide *p*-toluène-sulfonique suivant [16], le diol 32 conduit à l'oxa-2-propano-3,15-[7]héliène (33). D'autre part, le dibromométhyl-3,15-[7]héliène 34, traité à -60° dans le THF par du sodium en présence d'une quantité catalytique de tétraphényléthylène, a fourni l'éthano-3,15-[7]héliène (35) avec un rendement de 25%.

Schéma 3

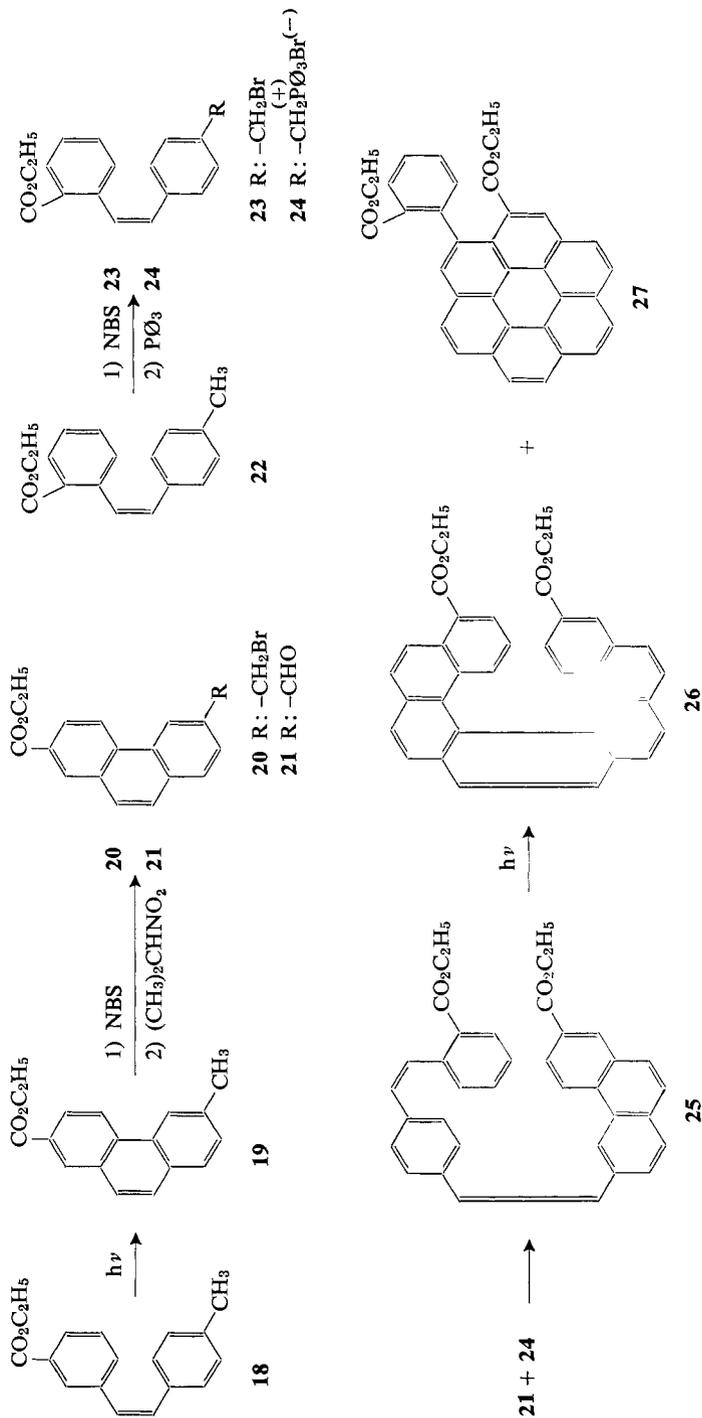
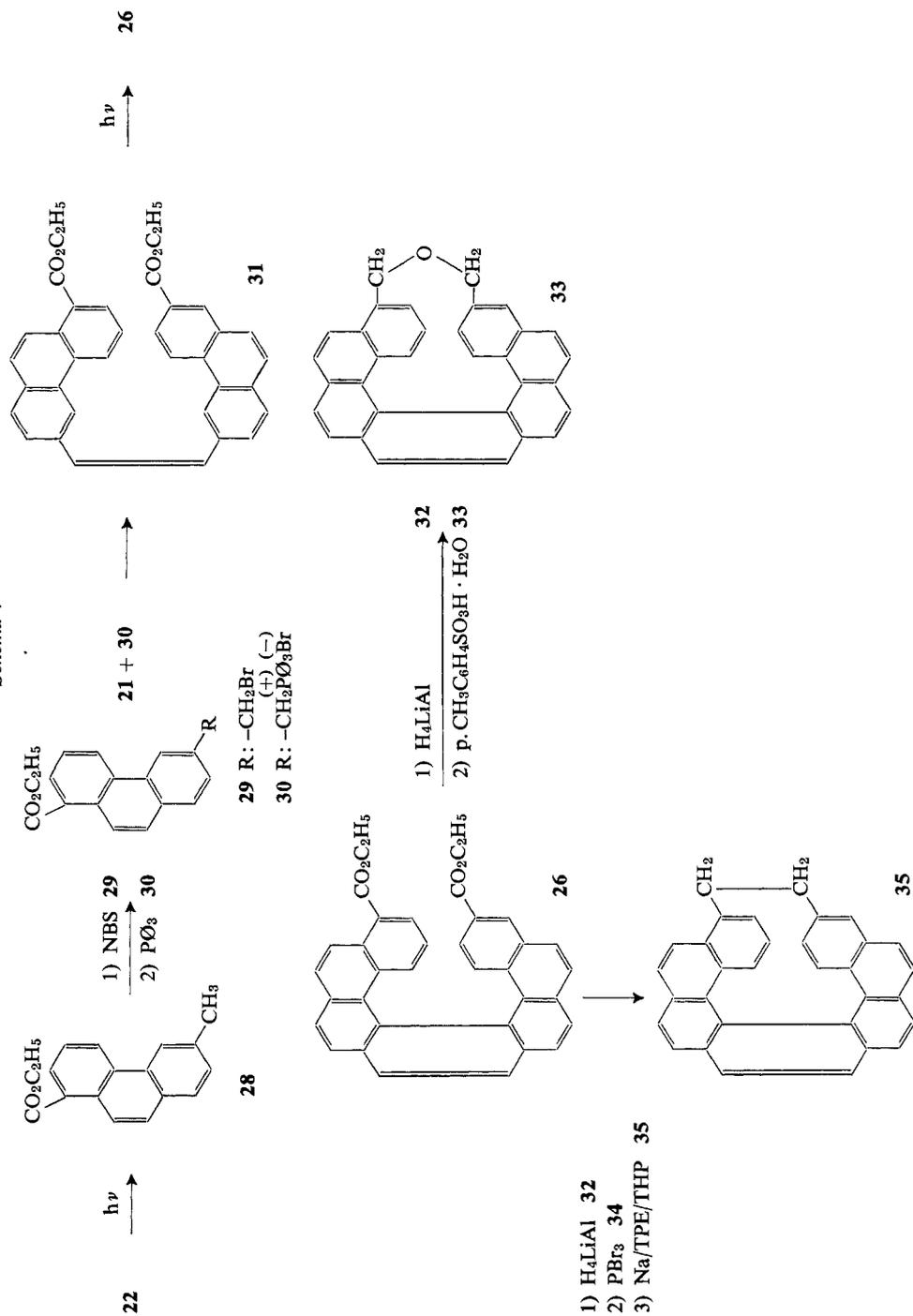


Schéma 4



Le diméthyl-3,15-[7]héliçène (**10**) et l'éthano-3,15-[7]héliçène (**35**) ont été dédoublés par HPLC.²⁾, suivant la technique décrite récemment par *Gil Av et al.* [2].

2. Résonance magnétique protonique. Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les déplacements chimiques (ppm) des protons du [7]héliçène, du diméthyl-1,15-(**11**), du diméthyl-3,15-(**10**), de l'oxa-2-propano-3,15-(**33**) et de l'éthano-3,15-[7]héliçène (**35**). La technique INDOR, déjà utilisée pour le [7]héliçène [6b], a permis d'attribuer tous les protons (*Schéma 5*).

2.1 *Diméthyl-1,15 et diméthyl-3,15-[7]héliçène (11 et 10)*. L'introduction dans l'heptahéliçène de 2 groupes méthyle en les positions 3 et 15 ne perturbe guère la conformation du squelette héliçénique. Les seules différences marquantes observées en RMN. sont les effets de substituant attendus en série aromatique: en *ortho* (H-C(2) -0,20³⁾, H-C(4) -0,25 et H-C(16) -0,17), en *meta* (H-C(1) -0,13 et H-C(17) -0,13), en *para* (H-C(18) -0,13) et en *peri* (H-C(14) +0,21).

Par contre, pour le diméthyl-1,15-[7]héliçène, les modifications sont beaucoup plus importantes; notons, en particulier, le blindage anormalement grand de H-C(18) (-0,44).

Le même phénomène a été observé dans le méthyl-1-[6]héliçène. D'après *Laarhoven et al.* [7b, c], les contraintes stériques introduites par le groupe méthyle en

Tableau 1. ¹H-RMN.: Déplacements chimiques en ppm. (*Brucker HX90*, solvant: CS₂⁶)

H	[7]héliçène	11 Diméthyl-1,15	10 Diméthyl-3,15	33 -CH ₂ OCH ₂ -	35 -CH ₂ CH ₂ -
1	7,023 ^{b)}	CH ₃ 0,719	6,862 ^{b)}	7,049 ^{b)}	6,912 ^{b)}
2	6,256 ^{b)}	6,207 ^{b)}	6,059 ^{b)}	6,268 ^{b)}	5,855 ^{b)}
3	6,753 ^{b)}	6,678 ^{b)}	CH ₃ 2,129	$\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \text{H}_A \\ \diagdown \text{H}_B \end{matrix}$ 5,004 4,315	- ^{c)}
4	7,152 ^{b)}	6,878 ^{b)}	6,907 ^{b)}	6,932 ^{b)}	6,613 ^{b)}
5	7,363	7,187	7,248	7,197	7,059
6	7,604	7,453	7,531	7,510	7,418
7	7,798	7,779	7,745	7,714	7,651
8	7,870	7,881	7,810	7,809	7,725
9	7,890	7,887 (7,836)	7,863	7,841	7,776
10	7,890	7,836 (7,887)	7,863	7,841	7,776
11	7,870	7,809	7,845	7,821	7,744
12	7,798	7,687	7,772	7,749	7,647
13	7,604	7,492	7,631	7,546	7,492
14	7,363	7,409	7,572	7,856	7,430
15	7,152 ^{b)}	CH ₃ 2,363	CH ₃ 2,358	$\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \text{H}_{A'} \\ \diagdown \text{H}_{B'} \end{matrix}$ 5,655 4,406	- ^{c)}
16	6,753 ^{b)}	6,586 ^{b)}	6,582 ^{b)}	6,580 ^{b)}	6,470 ^{b)}
17	6,256 ^{b)}	6,114 ^{b)}	6,125 ^{b)}	6,014 ^{b)}	6,030 ^{b)}
18	7,023 ^{b)}	6,586 ^{b)}	6,895 ^{b)}	6,957 ^{b)}	6,850 ^{b)}

^{a)} Concentration 9,2 · 10⁻² M sauf pour **11** (4 · 10⁻² M).

^{b)} Centre du multiplet. Toutes les autres valeurs de δ sont calculées.

^{c)} -CH₂-CH₂-: système ABCD; massif d'1 H, CH-C(15) centré à 4,091 (largeur à la base: 34,8 Hz), massif de 3 H centré à 3,326 (largeur à la base: 64,6 Hz à 90 MHz).

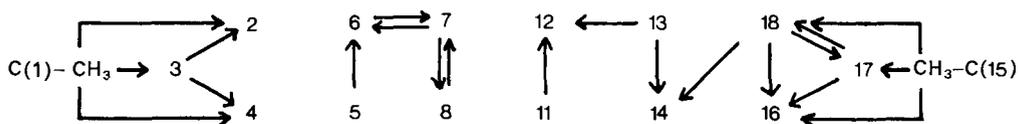
²⁾ Communication privée de S. H. Wilen, F. Geerts-Evrard et V. Libert, Bruxelles.

³⁾ Exprimés en ppm; un signe - indique un blindage, un signe + un déblindage.

position 1 provoquent une diminution de l'angle dièdre entre les 2 noyaux terminaux, éliminant ainsi la compression stérique de H-C(16). Ceci se traduit par un blindage important [17] de H-C(16) (-0,76 ppm) et un faible blindage des autres protons de ce cycle terminal.

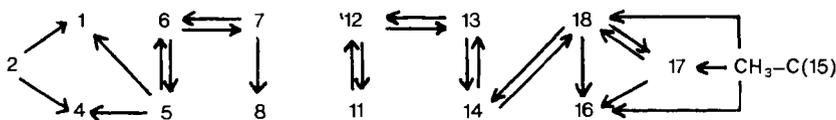
Schéma 5. Etude INDOR et constantes de couplage (Hz) mesurées sur le spectre

Diméthyl-1,15-[7]héliène (11).



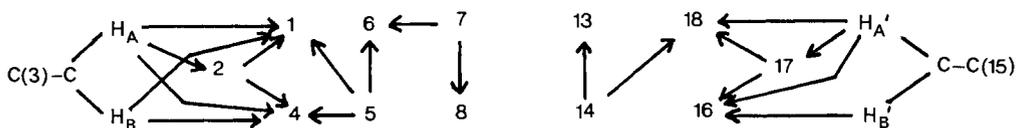
$$J_{2,3}=6,9, J_{2,4}=1,5, J_{3,4}=7,7, J_{5,6}=8,45, J_{7,8}=8,0, J_{9,10}=8,45, J_{11,12}=8,15, J_{13,14}=8,8, J_{16,17}=J_{17,18}=7,8.$$

Diméthyl-3,15-[7]héliène (10).



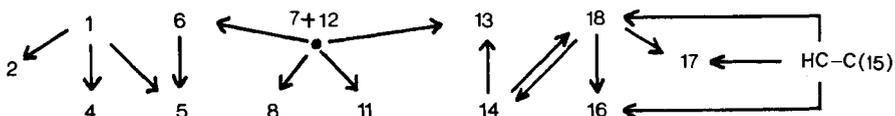
$$J_{1,2}=8,6, J_{2,4}=1,75, J_{5,6}=8,5, J_{7,8}=8,25, J_{11,12}=8,25, J_{13,14}=8,5, J_{16,17}=7,0, J_{17,18}=8,5.$$

Oxa-2-propano-3,15-[7]héliène (33).



$$J_{AB}=12,2, J_{1,2}=8,5, J_{2,4}=1,8, J_{5,6}=8,3, J_{7,8}=8,3, J_{11,12}=8,3, J_{13,14}=8,6, J_{16,17}=7,0, J_{17,18}=8,2, J_{A'B'}=14,2.$$

Ethano-3,15-[7]héliène (35).



$$J_{1,2}=8,5, J_{2,4}=1,7, J_{5,6}=8,3, J_{7,8}=J_{11,12}=8,2, J_{13,14}=8,5, J_{16,17}=7,0, J_{17,18}=8,2.$$

2.2 *Ethano-3,15- et oxa-2-propano-3,15-[7]héliène (35 et 33).* Les effets de substituant sur les protons aromatiques sont en général quasi identiques pour un groupe méthyle et pour une chaîne $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$. Les différences observées entre 33 et 35 et le diméthyl-3,15-[7]héliène (10) (fig. 1) doivent donc être attribuées principalement à un changement conformationnel du squelette héliénique (*vide infra*).

Ethano-3,15-[7]héliène (35). Un des protons du groupe $\text{CH}_2-\text{C}(15)$ se détache, à champ bas, du massif des 3 autres protons. Il s'agit probablement du proton dirigé vers H(14), en *peri* du pont.

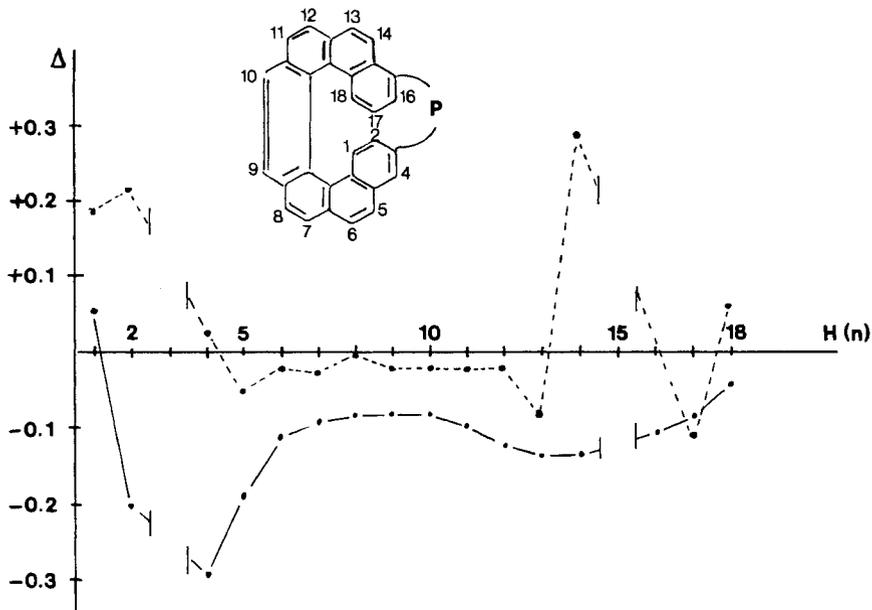


Fig. 1. Différences des déplacements chimiques (en ppm) de l'oxa-2-propano-3,15-[7]héliçène (33) et de l'éthano-3,15-[7]héliçène (35): effet de la cyclisation par rapport au diméthyl-3,15-[7]héliçène (10) (en ppm).



Oxa-2-propano-3,15-[7]héliçène (33). Ce dérivé peut exister sous deux conformations extrêmes: l'atome d'oxygène étant situé soit du côté de H-C(4) et H-C(16), soit du côté de H-C(2) et H-C(14). Par rapport au diméthyl-3,15-[7]héliçène (10), les protons H-C(2) et H-C(14) de 33 sont fortement déblindés alors que H-C(4) et H-C(16) ne subissent aucun effet. Nous admettons donc que dans la conformation prépondérante en solution (CS_2), l'oxygène est situé du côté de H-C(2) et H-C(14). Cette conformation est également celle observée dans le cristal (*vide infra*, Fig. 4).

3. Spectres UV. - Les spectres UV. (dioxanne) sont très semblables à celui de l'heptahéliçène. Celui du diméthyl-3,15-[7]héliçène (10) ne diffère que par de légers effets bathochromes. Les autres dérivés 11, 33, 35 montrent des effets bathochromes plus importants et une légère perte de la structure fine.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les valeurs des $\log \epsilon$ des points d'inflexion et des maximums d'absorption.

4. Diffraction de rayons X. - Dans cette partie, nous comparons les structures de l'heptahéliçène et de trois de ses dérivés: le diméthyl-3,15-[7]héliçène (10), l'oxa-2-propano-3,15-[7]héliçène (33) et l'éthano-3,15-[7]héliçène (35).

Au cours de notre travail, nous avons appris que la structure de deux variétés cristallines de l'heptahéliçène était étudiée simultanément par *Beurskens et al.* Les résultats de ces analyses ont été publiés récemment [18] [19]. Dans la première variété

Tableau 2. Spectres UV. des [7]hélécène, diméthyl-1,15-[7]hélécène (**11**), diméthyl-3,15-[7]hélécène (**10**), oxa-2-propano-3,15-[7]hélécène (**33**), éthano-3,15-[7]hélécène (**35**). ($\lambda_{\max}^{\text{nm}}$ [log ϵ], entre paranthèse = point d'inflexion)

[7]hélécène	11	10	33	35
(260) [4,750]	(260) [4,726]	(260) [4,747]	268 [4,953]	267 [5,000]
(268) [4,930]	272 [4,877]	270 [4,868]	(300) [4,216]	(310) [4,149]
290 [4,373]	310 [4,342]	(292) [4,336]	336 [3,958]	340 [3,993]
302 [4,380]	342 [4,053]	306 [4,336]	352 [4,027]	354 [4,054]
319 [4,110]	(370) [3,939]	(320) [4,111]	371 [3,785]	(374) [3,741]
334 [4,159]	436 [2,391]	335 [3,125]	(434) [2,349]	(442) [2,375]
346 [4,074]		(364) [3,953]		
362 [3,992]		(426) [2,315]		
422 [2,298]				

[18], l'unité asymétrique du motif cristallin contient deux molécules. La seconde variété [19] est identique à celle que nous avons examinée. Les différences minimes qui apparaissent entre les résultats de [19] et ceux de notre détermination sont du même ordre de grandeur que les différences que *Beurskens* observe entre les deux molécules indépendantes de [18] ou entre celles-ci et l'heptahélécène de [19]. Nous en concluons, avec *Beurskens*, que ces différences ne sont guère significatives et que la conformation de la molécule est bien plus imposée, comme on peut s'y attendre, par les contraintes intramoléculaires que par les actions entre molécules. Cette remarque justifie que l'on prenne la moyenne des valeurs observées dans les quatre mesures indépendantes de l'heptahélécène de manière à mieux assurer les paramètres géométriques de son squelette qui nous sert de référence dans les comparaisons entre le [7]hélécène et ses dérivés **10**, **33**, **35**. Dans les tableaux, les sigles [7] et <[7]> se rapportent respectivement, à notre détermination de la structure du [7]hélécène, et aux valeurs moyennes.

Le Tableau 3 rassemble les observations cristallographiques faites sur les cristaux de [7]hélécène, **10**, **33**, **35**. Ceux-ci, de tailles suffisamment petites pour pouvoir négliger l'absorption étaient de qualités assez différentes, le meilleur étant celui du dérivé diméthylé **10**; le moins bon, celui de **35**. La qualité diverse des cristaux explique les différences de précision des quatre analyses, différences qui apparaissent au Tableau 4. On notera que le dérivé **33** cristallise avec deux molécules de benzène dans la maille-unité. Les cristaux des quatre composés sont des racémates.

Tous les spectres de diffraction ont été relevés sur un diffractomètre *Picker* à quatre cercles, commandé par cartes perforées, en balayage $\omega-2\theta$ dans des conditions qui sont détaillées au Tableau 4. C'est également au diffractomètre qu'ont été mesurés les paramètres des réseaux. Dans la mesure des intensités des réflexions de *Bragg*, nous considérons comme observées les réflexions dont l'intensité égale ou dépasse 2,5 fois l'écart-type tiré des statistiques de comptage. Seules ces réflexions observées sont prises en considération dans les analyses des spectres de diffraction.

Les structures ont été résolues par l'application des programmes du système MULTAN [20] et affinées par moindres carrés dans l'approximation des blocs diagonaux [21], jusqu'aux valeurs de l'indice classique de désaccord ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; sommes étendues aux réflexions observées) mentionnées au Tableau 4. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont été recherchées et trouvées par l'interprétation d'une synthèse de *Fourier* – différence, que dans l'analyse de **10** pour lequel le spectre était, à notre avis, de qualité suffisante. Trois atomes d'hydrogène n'apparaissent cependant pas: ce sont ceux du groupe CH_3 de la position 3. Il faut y voir, sans doute, l'effet d'un mouvement de

Tableau 3. *Données cristallographiques*

	[7]	10	33	35
Système	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe spatial	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	Pna2 ₁
Paramètres du réseau				
<i>a</i> (Å)	20,825 (5)	12,419 (3)	8,779 (2)	13,283 (4)
<i>b</i> (Å)	11,500 (3)	11,676 (3)	12,461 (3)	12,255 (3)
<i>c</i> (Å)	23,093 (6)	8,651 (2)	21,388 (5)	12,423 (3)
α (°)	–	113,73 (3)	–	–
β (°)	159,52 (5)	75,50 (3)	99,38 (3)	–
γ (°)	–	108,65 (3)	–	–
Volume de la maille (Å ³)	1935	1077	2308	2022
Unité de formule (U.F.)	C ₃₀ H ₁₈	C ₃₂ H ₂₂	C ₃₂ H ₂₀ O. (C ₆ H ₆) _{1/2}	C ₃₂ H ₂₀
Z=nombre de U.F. par maille	4	2	4	4

Tableau 4. *Conditions expérimentales et précision des résultats cristallographiques*

	[7]	10	33	35
Radiation	Mo K α	Cu K α	Mo K α	Cu K α
λ (Å)	0,7107	1,5418	0,7107	1,5418
2θ max (°)	40	110	40	100
Nombre de réflexions indépendantes mesurées	1784	2701	2139	1088
Nombre de réflexions observées	1104	2186	1242	766
Mise en évidence des hydrogènes	–	19 sur 22	–	2 sur 20
Ecart-type moyen sur les positions atomiques (Å)				
σ (C) (ou O)	0,010	0,0015	0,005	0,009
σ (H)	–	0,018	–	0,07
Ecart-type moyen sur les distances interatomiques (Å)				
σ (C–C)	0,014	0,002	0,007	0,013
σ (C–H)	–	0,02	–	0,08
Ecart-type moyen sur les angles de valence (°)				
σ (C–C–C)	1,0	0,15	0,5	0,7
Indice de désaccord (R) final	0,095	0,058	0,105	0,105

large amplitude que ne peut faire, quant à lui, le groupe méthyle de la position 15 à cause de l'interaction avec H–C(14). Malgré la qualité inférieure du spectre de 35, les deux atomes d'hydrogène «internes», H–C(1) et H–C(18), apparaissent sur une synthèse de *Fourier* – différence, probablement parce qu'ils sont moins soumis à l'agitation thermique. Vu leur importance en tant qu'occupants de sites encombrés, nous avons retenu leurs positions bien que celles-ci soient certainement fort imprécises.

Les coordonnées atomiques sont données dans les Tableaux 5 à 8, où les atomes portent les numéros indiqués à la Fig. 2.

Dans le Tableau 9, nous regroupons les longueurs de liaison observées dans nos analyses. Pour chacune des molécules, nous plaçons sur une même ligne les longueurs des liaisons *l* et *l'* (numérotées selon le schéma de la Fig. 2) symétriques par rapport à l'opération rotation d'ordre deux qui appartient au squelette heptahélicénique idéal.

L'examen des différences Δl de longueurs entre liaisons «symétriques» conduit aux grandeurs statistiques suivantes, exprimées en Å :

	[7]	10	33	35
$ \Delta l_{\max} $	0,043	0,017	0,051	0,25
$\langle \Delta l \rangle$	0,013	0,008	0,022	0,12
$\sigma(\Delta l)$	0,011	0,010	0,027	0,14
$\sigma(l)$	0,006	0,005	0,014	0,07

Tableau 5. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) dans l'heptahélicène (Variété de groupe spatial $P2_1/c$)

	x	y	z		x	y	z
C(1)	1159	2907	5829	C(12)	2700	5615	5871
C(2)	758	3369	6042	C(22)	3581	5040	7080
C(3)	1278	2757	6987	C(13)	4282	5714	8136
C(4)	2047	1683	7589	C(14)	5289	5273	9419
C(30)	2317	1150	7261	C(20)	5843	4079	9863
C(5)	2893	- 40	7706	C(15)	7092	3619	11334
C(6)	2961	- 574	7246	C(16)	7746	2499	11823
C(28)	2636	57	6452	C(17)	7250	1823	10912
C(7)	2579	- 522	5842	C(18)	5992	2270	9446
C(8)	2212	60	5038	C(19)	5188	3363	8842
C(26)	2155	1271	4995	C(21)	3872	3831	7325
C(9)	1772	1885	4146	C(23)	2873	3148	6073
C(10)	1657	3024	4040	C(25)	2488	1916	5802
C(24)	2230	3717	5014	C(27)	2381	1267	6239
C(11)	2157	4964	4959	C(29)	1973	1809	6458

Tableau 6. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) dans le diméthyl-3,15-[7]hélicène (10)

	x	y	z		x	y	z
C(1)	6096	- 3278	4862	C(22)	7746	6	5962
C(2)	4954	- 3289	5084	C(13)	6991	590	5743
C(3)	4285	- 4076	3763	C(14)	6584	168	4240
C(4)	4781	- 4882	2270	C(20)	6994	- 807	2773
C(30)	5930	- 4906	2058	C(15)	6713	- 1130	1137
C(5)	6367	- 5871	605	C(16)	7229	- 1976	- 263
C(6)	7432	- 6016	507	C(17)	8055	- 2484	- 117
C(28)	8150	- 5173	1763	C(18)	8319	- 2201	1461
C(7)	9204	- 5432	1728	C(19)	7761	- 1405	2955
C(8)	9860	- 4672	2969	C(21)	8030	- 1090	4643
C(26)	9629	- 3505	4169	C(23)	8635	- 1786	5026
C(9)	10319	- 2707	5477	C(25)	8668	- 3114	4093
C(10)	10096	- 1593	6643	C(27)	7818	- 4086	3064
C(24)	9253	- 1106	6442	C(29)	6632	- 4052	3329
C(11)	9029	51	7668	C(31)	3027	- 4071	4026
C(12)	8241	545	7516	C(32)	5889	- 527	872
H(1)	6529	- 2704	5882	H(18)	8924	- 2557	1595

Tableau 7. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) dans l'oxa-2-propano-3,15-[7]héliène (33)*

	x	y	z		x	y	z
C(1)	5291	9735	6947	C(14)	3880	8750	5329
C(2)	6407	9550	6554	C(20)	3924	8014	5843
C(3)	7351	8603	6653	C(15)	4918	7116	5924
C(4)	7360	8002	7178	C(16)	4692	6339	6373
C(30)	6273	8212	7595	C(17)	3538	6449	6748
C(5)	6327	7593	8159	C(18)	2710	7410	6727
C(6)	5253	7732	8556	C(19)	2947	8231	6308
C(28)	3958	8416	8337	C(21)	2217	9250	6308
C(7)	2856	8561	8763	C(23)	1731	9703	6862
C(8)	1659	9225	8589	C(25)	2300	9432	7522
C(26)	1326	9694	7974	C(27)	3793	8952	7754
C(9)	42	10389	7834	C(29)	5109	8963	7429
C(10)	-271	10853	7240	C(31)	8220	8248	6135
C(24)	523	10515	6753	O	7178	7967	5549
C(11)	184	11024	6142	C(32)	6273	7025	5565
C(12)	1009	10788	5677	C(34)	856	9165	10282
C(22)	2059	9871	5750	C(35)	1463	10152	10363
C(13)	2900	9592	5261	C(36)	642	11013	10095

Tableau 8. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) dans l'éthano-3,15-[7]héliène (35)*

	x	y	z		x	y	z
C(1)	6884	4879	2825	C(22)	9386	3976	3017
C(2)	7159	5928	2385	C(13)	9921	4904	2736
C(3)	6940	6844	2926	C(14)	9598	5804	3138
C(4)	6309	6777	3880	C(20)	8967	5918	4033
C(30)	6092	5749	4248	C(15)	8543	6893	4504
C(5)	5383	5893	5132	C(16)	8042	6841	5411
C(6)	5152	4812	5546	C(17)	7893	5857	5957
C(28)	5540	3729	5232	C(18)	8088	4879	5488
C(7)	5293	2805	5645	C(19)	8528	4864	4471
C(8)	5710	1839	5346	C(21)	8652	3840	3820
C(26)	6682	1942	4694	C(23)	8040	2907	3922
C(9)	7163	850	4346	C(25)	6989	2922	4341
C(10)	8011	993	3712	C(27)	6375	3909	4461
C(24)	8481	1921	3513	C(29)	6401	4822	3862
C(11)	9300	1914	2856	C(31)	7528	7793	2882
C(12)	9707	2856	2571	C(32)	8424	7905	3896
H(1)	6930	4094	2541	H(18)	7872	4246	5850

L'écart-type $\sigma(\Delta l)$ est estimé en l'égalant à une limite $|\Delta l_0|$ telle que seules 5 paires de liaisons sur 17 présentent un écart $|\Delta l| > |\Delta l_0|$. La dernière ligne du tableau précédent donne l'écart-type caractérisant la dispersion des différences $|\Delta l'_{1/2}|$ entre longueurs observées dans les paires et longueur moyenne de la paire. C'est, à notre avis, une meilleure estimation de l'écart-type sur les longueurs de liaison que celui qui apparaît dans le Tableau 4. Dans le cas des composés **10** et **33**, on aurait ainsi des écarts-type $\sigma(l)$ deux à trois fois supérieurs à ceux calculés à l'issue du processus

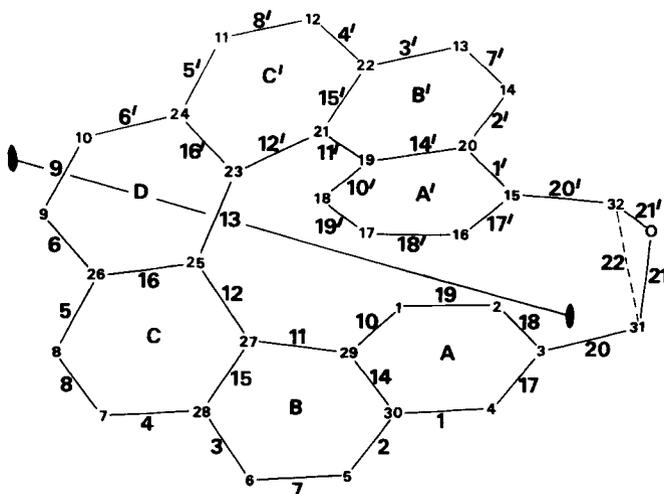


Fig. 2. Numérotation des atomes et des liaisons. Les liaisons sont numérotées symétriquement par rapport à l'axe binaire du squelette heptahélicénique idéal. Les atomes de carbone tertiaires sont numérotés selon *Newmann*. Pour les quaternaires, nous avons adopté une numérotation plus adéquate aux descriptions cristallographiques.

Tableau 9. Distances interatomiques (Å)

Liaisons	[7]	10	33	35				
1 1'	1,436	1,425	1,400	1,415	1,433	1,411	1,371	1,445
2 2'	1,435	1,432	1,433	1,432	1,426	1,427	1,458	1,400
3 3'	1,422	1,419	1,418	1,408	1,437	1,417	1,476	1,386
4 4'	1,458	1,415	1,424	1,438	1,445	1,460	1,286	1,541
5 5'	1,393	1,435	1,407	1,402	1,425	1,441	1,529	1,360
6 6'	1,430	1,446	1,417	1,415	1,414	1,408	1,544	1,320
7 7'	1,345	1,338	1,363	1,357	1,379	1,350	1,454	1,285
8 8'	1,349	1,347	1,347	1,340	1,342	1,355	1,360	1,322
9	1,313		1,349		1,382		1,385	
10 10'	1,402	1,397	1,413	1,419	1,437	1,397	1,442	1,392
11 11'	1,472	1,443	1,443	1,454	1,443	1,423	1,344	1,502
12 12'	1,432	1,426	1,445	1,437	1,453	1,438	1,466	1,409
13	1,449		1,440		1,458		1,490	
14 14'	1,429	1,440	1,416	1,416	1,389	1,442	1,299	1,518
15 15'	1,405	1,407	1,414	1,406	1,400	1,411	1,482	1,404
16 16'	1,442	1,439	1,432	1,421	1,429	1,456	1,342	1,436
17 17'	1,361	1,380	1,388	1,380	1,349	1,400	1,454	1,310
18 18'	1,415	1,425	1,409	1,392	1,437	1,397	1,340	1,398
19 19'	1,410	1,403	1,379	1,368	1,410	1,399	1,444	1,357
20 20'			1,523	1,518	1,510	1,522	1,402	1,460
21 21'					1,468	1,421		
22		(5,660)			(2,459)		1,738	

d'affinement, ce qui est conforme à l'observation courante. Pour le [7]hélécène, la précision serait, par contre, deux fois meilleure que celle prévue par les moindres carrés. Quant au dérivé **35**, la médiocre qualité de son spectre de diffraction nous incitait à croire que les écarts-type $\sigma(l)$ de cette molécule devaient être largement supérieurs à ceux indiqués au Tableau 4, ce qui se vérifie bien. L'analyse statistique des longueurs de liaisons C–H dans **10**, basée sur l'idée que les longueurs réelles des différentes liaisons C–H ne peuvent varier que de manière infime par rapport à l'écart-type de leur mesure, conduit à $\sigma(\text{C–H})=0,05 \text{ \AA}$. Ce résultat confirme, pour ce dérivé, le rapport de 2,5 entre le σ réel et celui du Tableau 4, calculé classiquement. Ces considérations sur la précision de nos mesures nous permettent de conclure au bien fondé de l'hypothèse sur laquelle l'analyse précédente repose, à savoir: l'existence d'un axe binaire dans les quatre molécules étudiées, tout au moins en ce qui concerne les longueurs de liaisons. Cet axe binaire n'est pas un axe cristallographique et n'est assuré que dans les limites de la précision de nos mesures, c'est-à-dire, très bien pour **7**], **10** et **33** mais médiocrement pour **35**.

Un examen du Tableau 9 montre que les liaisons peuvent se grouper par catégories de position dans les molécules. En faisant la moyenne des longueurs d'une même catégorie, on obtient les nombres du Tableau 10, dans lequel les distances moyennes sont comparées à celles observées dans le coronène [22] et où l'on voit de manière plus synoptique le peu d'influence du pontage, ou de la fermeture du ruban hélicénique, sur les longueurs de liaison dans les cycles non terminaux. Pour ces derniers, cependant, on notera une légère dissymétrie introduite par le pont qui ne respecte pas la pseudo-rotation d'ordre 2. Ainsi, dans **33** et **35**, les Δl les plus importants se manifestent sur les couples de liaisons appartenant aux cycles terminaux. Ce léger défaut de symétrie nous a fait surestimer quelque peu l'écart-type $\sigma(l)$ de ces molécules. Pour **35**, $\sigma(l) \simeq 0,05 \text{ \AA}$ semble finalement un moyen terme plus réaliste.

Tableau 10. Longueurs moyennes (\AA) des liaisons classées par groupes (v. Fig. 2)

Groupe	Liaisons	[7]	$\langle [7] \rangle$	10	33	35	Coronène [22]
I	extérieures longues: 1 à 6	1,43	1,42	1,42	1,43	1,42	1,41
II	extérieures courtes: 7 à 9	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,34
III	intérieures: 10 à 13	1,44	1,43	1,44	1,44	1,44	1,42
IV	communes à deux cycles: 14 à 16	1,43	1,43	1,42	1,42	1,41	1,43
V	17 à 19	1,40	1,39	1,38	1,40	1,38	(benzène = 1,39)

Dans le squelette hélicénique des quatre molécules analysées, les seuls angles de valence qui s'écartent significativement de 120° sont ceux autour des atomes C(19), C(21), C(23), C(25), C(27), C(29). On observe, dans les quatre molécules, avec une remarquable constance au degré près, les angles (l_1, l_2) entre les liaisons l_1 et l_2 , donnés ci-dessous: $(10, 11) = (10', 11') = 123^\circ$; $(10, 14) = (11, 14) = (10', 14') = (11', 14') = 118,5^\circ$; $(11, 12) = (11', 12') = 124^\circ$; $(11, 15) = (12, 15) = (11', 15') = (12', 15') = 118^\circ$; $(12, 13) = (13, 12') = 126^\circ$; $(12, 16) = (13, 16) = (12', 16') = (13, 16') = 117^\circ$.

Celà contraste avec le comportement du coronène dans lequel les angles homologues de ceux que nous venons de citer sont de $120 \pm 1^\circ$ alors que les angles du type (1,2) valent 125° et ceux du type (2,7), $122,5^\circ$. Dans les trois dérivés de l'heptahéli-cène, on mesure, en outre :

Angle(°)	10	33	35
(17–20)	122	121	114
(18–20)	120	119	124
(17'–20')	119	120	116
(1'–20')	121	121	122
(20–21)	–	112	–
(20'–21')	–	116	–
(21–21')	–	117	–
(20–22)	–	–	115
(20'–22)	–	–	113

Comme il a été démontré dans le cas de [6]- et [10]héli-cène [23], tous les atomes de carbone du squelette hélicénique s'inscrivent assez bien sur trois hélices de rayons et de pas différents mais qui respectent toutes trois l'axe binaire moléculaire. Cette description convient également aux quatre structures heptahéli-céniques du présent article. L'hélice de plus petit rayon, ou hélice interne, contient les atomes 18, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 1 (Fig. 2). L'hélice moyenne passe par 17, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 2 et l'hélice externe par les atomes numérotés de 3 à 16. Le Tableau 11 indique les paramètres que nous avons calculés pour les [7]héli-cènes ainsi que pour les [6]- et [10]héli-cène. Pour ces dernières molécules, nous arrivons à des valeurs légèrement différentes de celles publiées dans [23], ce qui montre le degré d'indétermination des paramètres hélicoïdaux en fonction des contraintes choisies dans la définition de l'hélice.

Tableau 11. Description des hélicènes par une triple hélice

(r, p, t = rayon, pas et longueur d'un tour d'hélice (Å); Hélice interne = i, moyenne = m, externe = e. p_0 et α sont définis dans le texte)

	[6]	[7]	10	33	35	[10]
r_i	1,30	1,33	1,33	1,36	1,36	1,33
p_i	3,26	3,09	3,11	3,06	3,06	3,21
t_i	8,80	8,93	8,92	9,06	9,09	8,96
r_m	2,63	2,72	2,70	2,77	2,77	2,72
p_m	4,59	3,88	3,94	3,39	3,27	3,67
t_m	17,15	17,54	17,42	17,71	17,68	17,47
r_e	3,50	3,63	3,60	3,69	3,69	3,62
p_e	5,68	4,41	4,60	3,43	3,16	3,94
t_e	22,69	23,24	23,05	23,46	23,37	23,07
p_0	1,84	2,33	2,28	2,80	2,95	2,75
$2\alpha(^{\circ})$	47	30	32	11	5	18

La comparaison des paramètres des hélices nous amène à faire deux observations intéressantes:

1. La longueur d'un tour d'hélice reste assez constante d'un hélicène à l'autre; un accroissement du pas tend à être résorbé par un rayon plus petit; c'est une conséquence logique de la quasi-invariance des longueurs de liaisons homologues d'un composé à l'autre et du fait qu'un tour d'hélice correspond toujours fort exactement à six cycles (*cf.* Fig. 4).

2. Il existe une relation linéaire entre le pas et le rayon de l'hélice (Fig. 3).

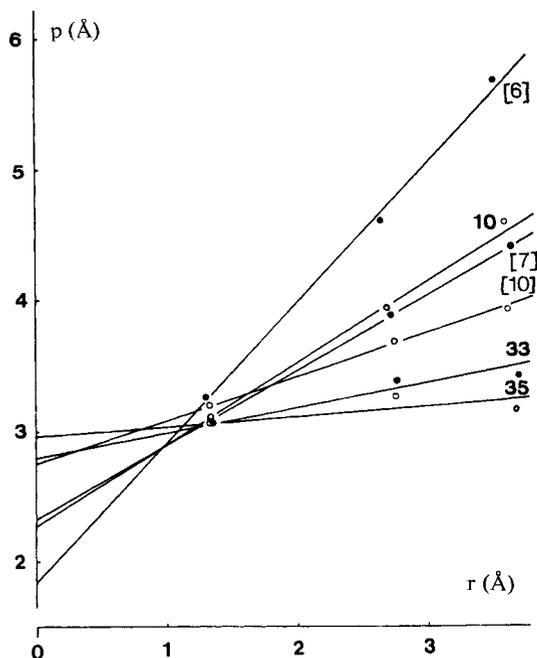


Fig. 3. Relations entre pas et rayons des hélices

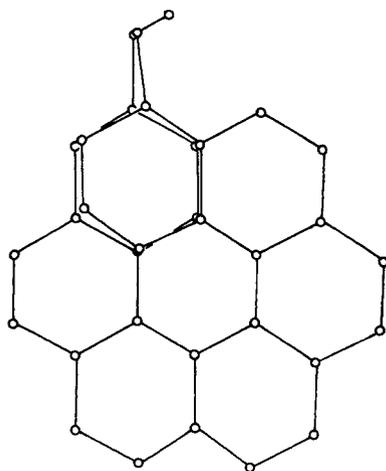


Fig. 4. Oxa-2-propano-3,15-[7]hélicène (33): Projection sur le plan perpendiculaire à l'axe des hélices.

Ce dernier point mérite quelques commentaires. Dans l'approximation de la description des squelettes hélicéniques par une triple hélice, il existe donc une surface réglée contenant les trois hélices et, par conséquent, tous les atomes de carbone du squelette. Au cours d'une rotation de 360° , la règle qui engendre la surface déplace son origine, sur l'axe de l'hélice, d'un pas p_0 égal à l'ordonnée à l'origine des droites de la Fig. 3. Au cours de la rotation, cette règle forme un angle de 90° avec l'axe de l'hélice lorsqu'elle se confond à l'axe binaire de la molécule et des angles de $\pm\alpha$ (Tableau 11) lorsqu'elle tourne de $\pm 180^\circ$ autour de l'axe d'hélice, à partir de la position de l'axe binaire. Cet angle α indique à quel point l'hélicène est «évasé». Il est donné par la moitié de l'angle de pente des droites de la Fig. 3. On voit nettement sur cette figure l'impossibilité que présentent les hélicènes de prendre une forme héli-

coïdale évasée lorsque le recouvrement des cycles est sévère, soit par la longueur de la spirale hélicénique, soit par le pontage. Dans l'éthano-3,15-[7]hélécène, l'évasement est quasi nul: la surface moléculaire est engendrée par une règle qui demeure presque perpendiculaire à l'axe de l'hélice, au cours de sa rotation autour de celui-ci. Le dérivé diméthylé **10** marque une certaine tendance à manifester l'effet inverse. Il faut, sans doute, y voir une conséquence de la répulsion des deux CH₃. Nos observations con-

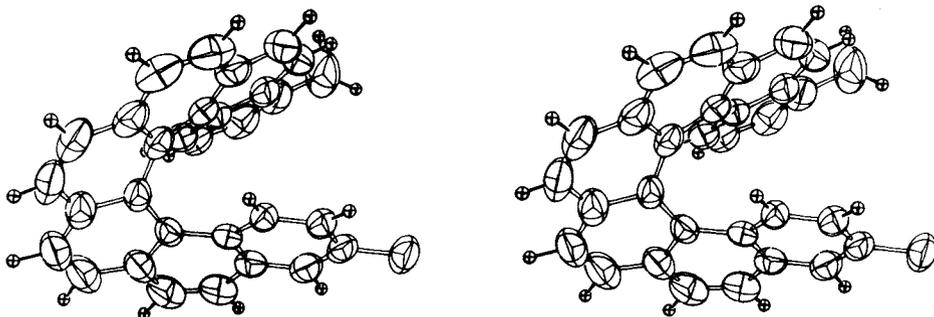


Fig. 5. *Vue stéréoscopique de la molécule de diméthyl-3,15-[7]hélécène (10). Ellipsoïdes d'agitation thermique à 50% de probabilité*

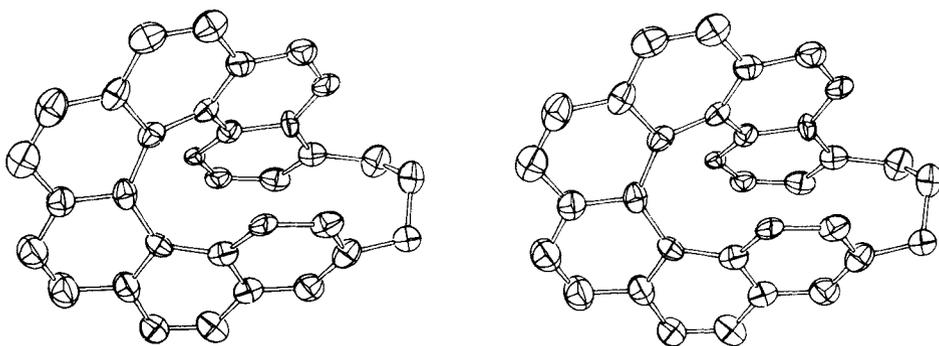


Fig. 6. *Vue stéréoscopique de la molécule de l'oxa-2-propano-3,15-[7]hélécène (33)*

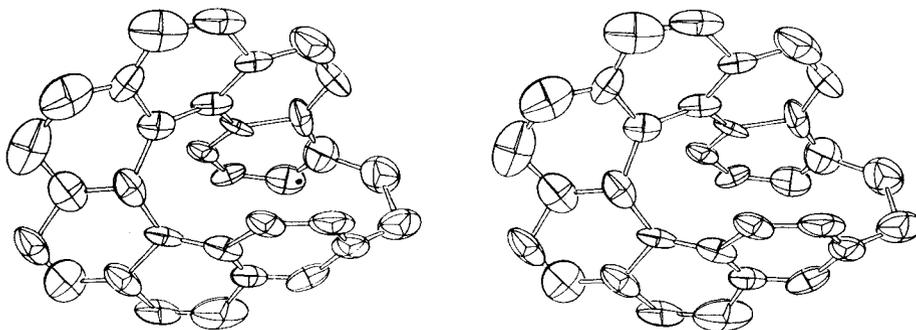


Fig. 7. *Vue stéréoscopique de la molécule d'éthano-3,15-[7]hélécène (35)*

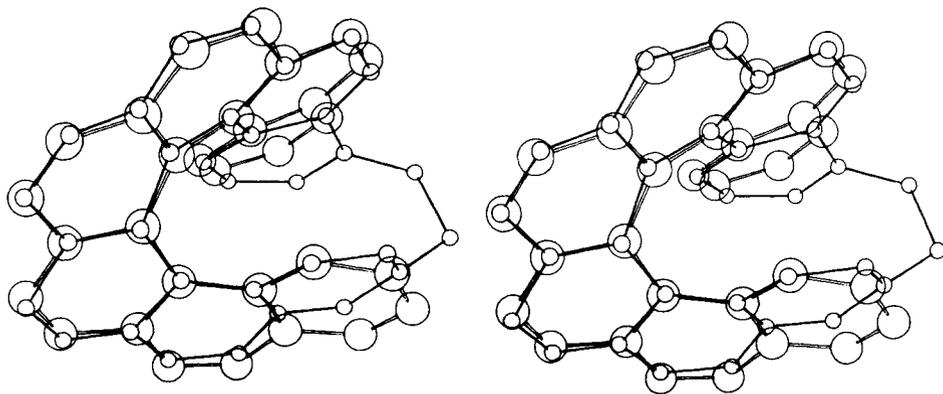


Fig. 8. *Superposition des atomes de carbone de l'éthano-3,15-[7]hélécène (petits cercles) à ceux du [7]hélécène*

firmement encore le fait que le pas de l'hélice interne est constant dans tous les hélécènes étudiés comme il en est fait mention dans [23].

Les atomes de carbone des [7]hélécènes étudiés ici occupent des positions qui s'écartent, dans une mesure faible mais significative, des hélécènes qui viennent d'être définies. Toutefois, ces déviations respectent, aux erreurs d'expérience près, la symétrie binaire des molécules non pontées [7] et 10. Nous pouvons donc conclure que, dans ces deux heptahélécènes, aucune déviation du squelette n'a pu être mise en évidence, par rapport à la symétrie de rotation d'ordre 2 idéale. Dans les molécules pontées, de légers écarts à cette symétrie apparaissent au niveau des cycles terminaux A et A'. Ainsi, dans l'oxa-2-propano-[7]hélécène, ces écarts suggèrent une molécule formée d'un fragment hexahélécénique, fragment possédant un axe binaire de symétrie passant par C(25)–C(26), sur lequel serait condensé le noyau A'. Une description plus fine des [7]hélécènes pourrait faire intervenir des hélécènes à pas variable. Le pas moyen sous-estime d'environ 0,50 Å le pas réel de l'hélice interne dans la région des liaisons centrales (entre C(21) et C(27)) et le surestime aux extrémités de l'hélice. La même constatation peut être faite pour les hélécènes moyennes. Par contre, en ce qui concerne les hélécènes externes le comportement des molécules pontées tranche sur celui des [7]hélécènes non pontés. Dans ces derniers, les écarts sont faibles par rapport à l'hélice idéale de pas moyen, et en sens opposé à ceux des deux hélécènes internes. Les deux molécules pontées montrent, quant à elles, des écarts pouvant aller jusqu'à 0,25 Å et dans un sens tel que le pas relatif aux liaisons de la zone de recouvrement est inférieur au pas moyen de quelque 1,4 Å.

Les angles dièdres entre les plans moyens des cycles aromatiques (Tableau 12) donnent également une image de la conformation des squelettes heptahélécéniques. Les quatre dièdres centraux de B à B' donnent une moyenne de 12,3°; les deux autres 10,5°. Ces valeurs se retrouvent dans le diméthyl-3,15-[7]hélécène mais la valeur «centrale» tend à diminuer et la valeur «terminale» à augmenter dans les dérivés pontés. L'angle entre les plans de cycles terminaux diminue très nettement dans les deux dérivés pontés montrant ainsi à nouveau la tendance au parallélisme de ces cycles terminaux.

Tableau 12. Angles dièdres entre plans des cycles aromatiques

	[7]	<[7]>	10	33	35
A–B	10,3	10,9	10,7	12,9	16,7
B–C	12,4	12,0	12,7	10,2	13,7
C–D	12,1	12,3	12,3	11,6	11,3
D–C'	12,5	12,8	12,7	11,5	10,5
C'–B'	12,1	12,0	12,1	12,3	11,1
B'–A'	0,5	10,1	10,1	13,3	20,4
A–A'	32,8	32,4	36,8	10,4	15,2

Tableau 13. Angles de torsion (°)

	[7]	10	33	35
Torsion des liaisons de l'hélice interne				
[H(1)–C(1)]–10–11		1		22
10–11–12	19	18	21	15
11–12–13	23	26	18	31
12–13–12'	26	24	23	15
13–12'–11'	24	26	22	25
12'–11'–10'	19	17	27	26
11'–10'–[C(18)–H(18)]		0		3
Torsion des liaisons de l'hélice externe				
18–17–1	–1	1	9	9
2–7–3	6	4	8	2
4–8–5	10	10	8	15
6–9–6'	11	9	10	9
5'–8'–4'	8	10	12	6
3'–7'–2'	6	6	10	19
1'–17'–18'	3	2	–2	0
Torsion des liaisons 14 et 14'				
1–14–11	176	179	163	161
1'–14'–11'	178	179	166	161
2–14–10	171	169	167	164
2'–14'–10'	169	169	166	166
Conformation des cycles terminaux A et A'				
A 19–18–17	–5	–3	–11	–9
18–17–1	–1	1	9	9
17–1–14	7	4	6	2
1–14–10	–8	–6	–19	–11
14–10–19	3	4	16	11
10–19–18	4	1	–1	–2
A' 19'–18'–17'	–4	–4	–7	–13
18'–17'–1'	3	2	–2	0
17'–1'–14'	3	3	14	17
1'–14'–10'	–8	–7	–17	–23
14'–10'–19'	7	6	8	13
10'–19'–18'	–1	0	4	6

Ce dernier point ressort encore de l'examen des distances entre atomes non directement liés. Ainsi, les atomes de carbone des cycles A et A', qui se recouvrent dans une projection comme celle de la Fig. 4, sont à des distances qui varient de 3,12 à 4,50 Å dans l'heptahélicène mais qui restent comprises entre 2,95 et 3,53 Å dans **33**. Les distances que l'on mesure entre atomes de l'hélice interne, non directement liés, sont remarquablement constantes dans **7**, **10**, **33** et **35**, ce qui confirme l'idée que l'hélice interne est fort peu déformable. Signalons encore que c'est dans **35** que les atomes d'hydrogène internes H-C(1) et H-C(18) s'éloignent le plus de leurs proches voisins respectifs, C(23) et C(25): la distance moyenne \bar{y} est de 2,72 Å au lieu de 2,46 Å dans **7** et **10**. Ceci est une conséquence du peu d'évasement du système des trois hélices de **35**.

Les angles de torsion les plus caractéristiques sont rassemblés dans le Tableau 13. Outre ceux-ci, signalons que les torsions des liaisons 15, 16, 16', 15', définies par les dièdres que forment les plans de ces liaisons avec leurs voisines en position *trans*, ne s'écartent guère d'une valeur moyenne de 165°. En bonne approximation, les cycles terminaux A et A' adoptent des conformations croisées dont l'axe binaire passe par le milieu des liaisons 14 et 18. Les dernières lignes du Tableau 13 montrent que les dérivés pontés ne diffèrent, sur ce dernier point, des non pontés, que par l'importance des écarts à la planéité: les angles de conformation des cycles A et A' dans **33** et **35** sont en moyenne 2,5 fois supérieurs à ceux des molécules **7** et **10**.

Dans les dérivés pontés, la réduction du pas de l'hélice par le pont entraîne une réaction importante au niveau de celui-ci. Pour **35**, la distance de 1,74(5) Å entre les atomes de carbone du pont éthano, est probablement une des plus longues jamais observée. Dans **33**, les distances interatomiques du pont sont normales mais l'angle (21-21') entre les liaisons partant de l'atome d'oxygène est de 117°, soit 6 à 7° de plus que la valeur classique.

N. Defay et R. H. Martin remercient le *Fonds National de la Recherche Fondamentale Collective* pour l'aide financière qui leur a été accordée (contrat No 994). J. P. Declercq (Chargé de Recherche) et M. Joly expriment, respectivement, leur reconnaissance au *Fonds National de la Recherche Scientifique* et à l'*Institut pour la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture*, pour l'octroi des mandats dont ils ont bénéficié.

Partie expérimentale

Remarques générales. Tous les diaryl-1,2-éthylènes ont été préparés par la réaction de Wittig sous atmosphère d'azote anhydre. Les photocyclisations deshydrogénantes ont été réalisées à l'aide d'une lampe Hanovia, 450 W, moyenne pression. Les diaryl-1,2-éthylènes **1**, **12**, **18**, **22** (1 g) ont été irradiés dans le cyclohexane (650 ml + I₂) au travers d'une gaine en quartz. Les produits de photolyse ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice (éther de pétrole 60-70°) puis recristallisés. Les diaryl-1,2-éthylènes **9**, **17**, **25**, **31** ont été irradiés dans le cyclohexane ou le benzène (I₂) au travers d'une gaine en pyrex.

Les spectres ¹H-RMN. ont été relevés, sauf indications contraires, sur un appareil Varian A60, à 60 MHz (0,050 g dans 0,5 ml CDCl₃, δ (TMS) = 0). Les déplacements chimiques δ (ppm) représentent les centres des systèmes considérés.

trans(Formyl-4-phényl)-1-(*m*-tolyl)-2-éthylène (**3**)⁴. 1 g (3,97 · 10⁻³ mol) *trans*(méthoxycarbonyl-4-phényl)-1-(*m*-tolyl)-2-éthylène (**1**) est réduit en alcool par 0,150 g (3,97 · 10⁻³ mol) de H₄LiAl dans

⁴) Tous les diaryl-1,2-éthylènes sont représentés sous forme *cis* dans les formules développées.

l'éther anhydre. F.: 127–128° (méthanol). Rdt.: 92%. RMN.: 1,73 (s, OH); 2,37 (s, CH₃); 4,68 (s, CH₂); 7,09 (m, 2H, vinyliques); 7,37 (m, 8H arom.). – SM. (m/e): M⁺=224 (calc. 224).

C₁₆H₁₆O (224,3) Calc. C 85,68 H 7,19% Tr. C 85,48 H 7,23%

0,5 g, (2,23 · 10⁻³ mol) de l'alcool **2** sont oxydés en aldéhyde par 0,504 g (2,23 · 10⁻³ mol) de DDQ dans le benzène anhydre. Après 4 h de chauffage sous reflux, la solution est filtrée puis chromatographiée sur colonne de silice (benzène). F.: 81–82° (cyclohexane). Rdt.: 91%. – RMN.: 2,38 (s, CH₃); 7,26 (m, 4H arom. et 2H vinyliques); 7,62 (m, 2H arom. en *méta* du CHO); 7,89 (m, 2H arom. en *ortho* du CHO); 10,01 (s, CHO). – SM. (m/e): M⁺=222 (calc. 222).

Méthoxycarbonyl-6-méthyl-1-phénanthrène (5). Le (méthoxycarbonyl-4-phényl)-1-(*o*-tolyl)-2-éthylène (**4**) est irradié pendant 3½ h. F.: 79–80° (hexane). Rdt.: 74%. – RMN.: 2,63 (s, CH₃); 3,97 (s, CO₂CH₃); 7,76 (d, H₁); 8,11 (d × d, H₂); 9,14 (s, H₄); 8,55 (d × d, H₅); 7,45 (m, H_{6,7}); 7,61 (d, H₁₀); 7,92 (d, H₉). – SM. (m/e): M⁺=250 (calc. 250).

C₁₇H₁₄O₂ (250,3) Calc. C 81,58 H 5,64% Tr. C 81,80 H 5,81%

Hydroxyméthyl-6-méthyl-1-phénanthrène (6). 0,963 g (3,84 · 10⁻³ mol) de méthoxycarbonyl-6-méthyl-1-phénanthrène (**5**) sont transformés en l'alcool correspondant par action de 0,200 g (5,26 · 10⁻³ mol) de H₄LiAl dans 100 ml d'éther anhydre. F. 134–135° (éther de pétrole 60–70°). Rdt.: 94%. – RMN.: 2,73 (s, CH₃); 4,89 (s, CH₂); 1,98 (m, OH); 7,53 (m, 6H arom.); 8,57 (m, H₅); 8,63 (s, H₄). – SM. (m/e): M⁺=222 (calc. 222).

C₁₆H₁₄O (222,3) Calc. C 86,45 H 6,35% Tr. C 86,14 H 6,45%

Bromure de méthyl-1-triphénylphosphoniométhyl-6-phénanthrène (8). 0,753 g (3,39 · 10⁻³ mol) d'hydroxyméthyl-6-méthyl-1-phénanthrène (**6**), 0,3 ml (3,15 · 10⁻³ mol) de PBr₃ et 100 ml de benzène anhydre sont chauffés sous reflux durant 4 h. Le mélange refroidi est filtré et le résidu lavé avec une solution aqueuse de NaHCO₃ (10%). F.: 120–121° (cyclohexane). Rdt.: 90%. – RMN.: 2,70 (s, CH₃); 4,70 (s, CH₂); 7,65 (d, H₁₀); 7,81 (d, H₉); 7,92 (d, H₁); 8,49 (d × d, H₅); 8,61 (s, H₄); 7,50 (m, 3H arom.). – SM. (m/e): M⁺=284–286 (calc. 284–86). Le dérivé bromé **7** est chauffé sous reflux avec du P(C₆H₅)₃ dans le benzène. Le précipité formé est essoré et lavé à l'éther. F.: 290–291°. Rdt.: 84%.

*(Méthyl-1-phénanthryl-6)-ω-(*m*-tolyl)-ω'-divinyl-1,4-benzène (9)*. 0,500 g (2,4 · 10⁻³ mol) d'aldéhyde **3** et 1,320 g (2,4 · 10⁻³ mol) de sel de phosphonium **8** sont dissous à chaud dans 20 ml de méthanol absolu. On ajoute une solution de CH₃ONa (0,060 g = 2,6 · 10⁻³ mol de Na dans 10 ml de méthanol absolu). Après 12 h d'agitation, le précipité formé est essoré et recristallisé dans le benzène. Rdt.: 66%. – SM. (m/e): M⁺=410 (calc. 410).

C₃₂H₂₆ (410,6) Calc. C 93,62 H 6,38% Tr. C 93,44 H 6,49%

Diméthyl-3,15-[7]hélécène (10) et diméthyl-1,15-[7]hélécène (11). 0,100 g (2,43 · 10⁻⁴ mol) du diaryléthylène **9** sont dissous dans 650 ml de benzène et irradiés durant 1 h. Les produits de photolyse sont séparés par chromatographie sur plaque préparative (silice) conditionnée avec de la trinitro-2,4,7-fluorénone (éther de pétrole 60–70°/benzène 30%). On isole d'abord le *diméthyl-3,15-[7]hélécène (10)*. [F.: 203–205° (acétonitrile). Rdt.: 6,5%. – RMN.: v. Tableau 1. – SM. (m/e): M⁺=406 (calc. 406)] et ensuite le *diméthyl-1,15-[7]hélécène (11)*. F.: 195–198° (acétonitrile). Rdt.: 6,5%. – RMN.: v. Tableau 1. – SM. (m/e): M⁺=406 (calc. 406).

Bromo-1-méthoxycarbonyl-6-méthyl-2-phénanthrène (13). Le (bromo-2-méthyl-3-phényl)-1-(méthoxycarbonyl-4-phényl)-2-éthylène (**12**) est irradié durant 3½ h. F.: 129–131° (méthanol). Rdt.: 73%. – RMN.: 2,62 (s, CH₃); 4,01 (s, CO₂CH₃); 7,46 (d, H₉); 7,72 (d, H₉); 7,83 (d, H₈); 8,15 (d × d, H₇); 8,31 (d, H₁₀); 8,52 (d, H₄); 9,25 (s, H₅). – SM (m/e): M⁺=328–330 (calc. 328–330).

C₁₇H₁₃O₂Br (329,2) Calc. C 62,02 H 3,98 Br 24,27% Tr. C 61,99 H 4,23 Br 24,08%

Bromo-1-hydroxyméthyl-6-méthyl-2-phénanthrène (14). Le mode opératoire est identique à celui décrit pour la préparation de **6** au départ de **5**. F.: 163–164° (cyclohexane/benzène). Rdt.: 72%. – RMN.: (DMSO-d₆) 2,6 (s, CH₃); 4,85 (s, CH₂); 7,43 (d, H₉); 7,66 (d, H₇); 7,94 (d, H₉); 8,01 (d, H₈); 8,18 (d, H₁₀); 8,75 (s, H₅); 8,76 (d, H₄). – SM. (m/e): M⁺=300–302 (calc. 300–302).

Hydroxyméthyl-6-méthyl-2-phénanthrène (15). 2 g (6,64 · 10⁻³ mol) de bromo-1-hydroxyméthyl-6-méthyl-2-phénanthrène (**14**), 19,62 g (3.10⁻¹ mol) de Zn, 2,7 g (4,7 · 10⁻² mol) de CaO et 30 ml d'eau sont chauffés sous reflux et sous bonne agitation, durant 3 jours. Le Zn est éliminé avec HCl concentré et les produits sont extraits au CHCl₃. F.: 129–130° (cyclohexane/benzène). Rdt.: 93%. –

RMN.: 1,95 (*m*, OH); 2,54 (*s*, CH₃); 4,90 (*s*, CH₂); 7,45 (*d* × *d*, H₆); 7,51 (*d* × *d*, H₂); 7,65 (*m*, 3H arom.); 7,84 (*d*, H₁); 8,56 (*d*, H₅); 8,60 (*s*, H₄). – SM. (*m/e*): *M*⁺ = 222 (calc. 222).

C₁₆H₁₄O (222,3) Calc. C 86,45 H 6,35% Tr. C 86,29 H 6,50%

Formyl-6-méthyl-2-phénanthrène (16). 1 g (4,5 · 10⁻³ mol) d'hydroxyméthyl-6-méthyl-2-phénanthrène (15). 1,040 g (4,6 · 10⁻³ mol) de DDQ et 200 ml de benzène anhydre sont chauffés sous reflux durant 3 h. Le mélange est ensuite filtré puis chromatographié sur colonne de silice (benzène). F.: 100–101° (éthanol). Rdt.: 87%. – RMN.: 2,49 (*s*, CH₃); 7,41 (*d* × *d*, H₆); 7,62 (*m*, 3H arom.); 7,77 (*d*, H₁); 7,94 (*d* × *d*, H₂); 8,89 (*s*, H₄); 8,45 (*d*, H₅); 10,11 (*s*, CHO). – SM. (*m/e*): *M*⁺ = 220 (calc. 220).

C₁₆H₁₂O (220,3) Calc. C 87,24 H 5,49% Tr. C 87,01 H 5,74%

(*Méthyl-1-phénanthryl-6*)-1-(*méthyl-2-phénanthryl-6*)-2-éthylène (17). 0,500 g (9,1 · 10⁻⁴ mol) de sel de phosphonium 8 sont dissous dans 20 ml de C₂H₅OH absolu. On ajoute successivement 0,022 g (9,5 · 10⁻⁴ mol) de Na dissous dans 15 ml d'éthanol absolu et 0,200 g (9,1 · 10⁻⁴ mol) d'aldéhyde 16 dissous dans 20 ml de benzène anhydre. Après 3 h d'agitation, le mélange est fortement concentré et le précipité formé est essoré puis recristallisé dans éthanol/benzène. Rdt.: 98%. – SM. (*m/e*): *M*⁺ = 408 (calc. 408).

C₃₂H₂₄ (408,5) Calc. C 94,08 H 5,92% Tr. C 93,79 H 6,21%

Diméthyl-3,15-[7]hélécène (10). 0,200 g (4,9 · 10⁻⁴ mol) de diaryléthylène 17 sont dissous dans 650 ml de cyclohexane et irradiés durant 2 h. Après évaporation du solvant, le produit est chromatographié sur colonne d'alumine (éther de pétrole 60–70°). F.: 203–205° (acétonitrile). Rdt.: 15%. – SM. (*m/e*): *M*⁺ = 406 (calc. 406).

Cet hydrocarbure est identique à celui obtenu à partir de 9.

Ethoxycarbonyl-2-méthyl-6-phénanthrène (19). L'(éthoxycarbonyl-3-phényl)-1(méthyl-4-phényl)-2-éthylène (18) est irradié durant 2 h 15. F.: 90–91° (hexane). Rdt.: 60%. – RMN.: 1,43 (*t*, CO₂CH₂CH₃); 2,54(*s*, CH₃); 4,47(*q*, CO₂CH₂CH₃); 7,40 (*d* × *d*, H₇); 7,68 (*m*, H₉ und H₁₀); 7,75 (*d*, H₈); 8,18 (*d* × *d*, H₃); 8,55 (*d*, H₁); 8,62 (*d*, H₄); 8,40 (*s*, H₅). – SM. (*m/e*): *M*⁺ = 264 (calc. 264).

C₁₈H₁₆O₂ (264,3) Calc. C 81,79 H 6,10% Tr. C 81,91 H 6,30%

Bromométhyl-2-éthoxycarbonyl-6-phénanthrène (20). 2 g (7,6 · 10⁻³ mol) d'éthoxycarbonyl-2-méthyl-6-phénanthrène (19), 1,35 g (7,6 · 10⁻³ mol) de NBS, une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle et 200 ml de CCl₄ sont chauffés sous reflux durant 3 h. La solution refroidie est filtrée, évaporée à sec et le résidu recristallisé dans le cyclohexane. F.: 154–156°. Rdt.: 69%. – RMN.: 1,43 (*t*, CO₂CH₂CH₃); 4,47 (*q*, CO₂CH₂CH₃); 4,73 (*s*, CH₂Br); 7,60 (*d* × *d*, H₂); 7,71 (*m*, H_{8,10}); 7,83 (*d*, H₁); 8,20 (*d* × *d*, H₆); 8,55 (*d*, H₈); 8,60 (*s*, H₄); 8,61 (*d*, H₅). – SM. (*m/e*): *M*⁺ = 342–344 (calc. 342–344).

Ethoxycarbonyl-2-formyl-6-phénanthrène (21). 1 g (2,9 · 10⁻³ mol) de 19 est ajouté à une solution éthanolique (100 ml) contenant 0,074 g (3,2 · 10⁻³ mol) de Na et 1,1 g (3,8 · 10⁻³ mol) de nitro-2-propane. Le mélange est agité 12 h à temp. ambiante et à l'abri de la lumière, puis extrait à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution aqueuse de NaOH (20%), à l'eau, puis séchée sur MgSO₄ anhydre. Le résidu obtenu après évaporation de l'éther est chromatographié sur colonne sèche (*Woelm* silicagel, CHCl₃). F.: 163–164° (éthanol). Rdt.: 86%. – RMN.: 1,47 (*t*, CO₂CH₂CH₃); 4,49 (*q*, CO₂CH₂CH₃); 7,89 (*d*, H₈); 7,89 ou 7,70 (*d*, H₉ et H₁₀); 8,08 (*d* × *d*, H₇); 8,56 (*d*, H₁); 8,23 (*d* × *d*, H₃); 8,67 (*d*, H₄); 9,02 (*s*, H₅); 10,21 (*s*, CHO). – SM. (*m/e*): *M*⁺ = 278 (calc. 278).

C₈H₁₄O₃ (278,3) Calc. C 77,68 H 5,07% Tr. C 77,62 H 5,24%

Bromure de triphénylphosphoniométhyl-4-phényl-1-(éthoxycarbonyl-2-phényl)-2-éthylène (24). 4,45 (1,67 · 10⁻² mol) d'un mélange de *cis*- et *trans*-(éthoxycarbonyl-2-phényl)-1-(*p*-tolyl)-2-éthylène (22), 2,97 g (1,67 · 10⁻² mol), de NBS, une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle et 250 ml de CCl₄ sont chauffés sous reflux durant 3 h. La solution est refroidie, filtrée, évaporée à sec et le résidu est dissous dans 100 ml de benzène anhydre contenant 4,4 g (1,68 · 10⁻² mol) de P(C₆H₅)₃ et chauffé sous reflux durant 4 h. Le mélange refroidi est filtré et le précipité lavé à l'éther. Rdt.: 51%.

(*Ethoxycarbonyl-2-phénanthryl-6*)-*ω*-(éthoxycarbonyl-2-phényl)-*ω'*-divinyl-1,4 benzène (25). 0,437 g (7,19 · 10⁻⁴ mol) de sel de phosphonium 24, 0,020 g (8,7 · 10⁻⁴ mol) de Na et 0,200 g (7,19 · 10⁻⁴ mol) d'éthoxycarbonyl-2-formyl-6-phénanthrène (21) sont traités comme décrit pour la préparation du dérivé 17. Rdt.: 75%. – SM. (*m/e*): *M*⁺ = 526 (calc. 526).

C₃₆H₃₀O₄ (526,6) Calc. C 82,10 H 5,74% Tr. C 81,83 H 5,70%

Diéthoxycarbonyl-3,15-[7]hélécène (26). 0,100 g ($1,9 \cdot 10^{-4}$ mol) du diaryl-1,2-éthylène **25** dissous dans 1,2 l de cyclohexane sont chauffés sous reflux et irradiés durant $1\frac{1}{2}$ h. Les produits de photolyse sont chromatographiés sur colonne de silice (benzène). On isole deux produits:

a) *Diéthoxycarbonyl-3,15-[7]hélécène 26*. UV. (dioxanne) λ_{\max} [log ϵ]: (260) [4,682], 276 [4,861], 309 [4,460], (344) [4,058], (370) [3,945], (430) [2,481]. - F.: 193-194° (acétonitrile). Rdt.: 20%. - RMN.: (Bruker HX90 à 90 MHz, CDCl₃): 2t centrés à 1,370 et 1,390 (COCH₂CH₃); 2q centrés à 4,310 et 4,330 (COCH₂CH₃); 6,317 ($J_{17,18}=8,3$, *H₁₇); 6,959 ($J_{2,4}=1,7$, *H₂); 7,119 ($J_{1,2}=8,9$; $J_{1,4}=0,6$; $J_{1,5}=0,6$; *H₁); 7,293 (*H₁₈); 7,483 ($J_{16,17}=7,2$, $J_{16,18}=1,4$, *H₁₆); 7,875 (H₁₂); 7,779 ($J_{13,14}=9$, H₁₃); 7,950 (H₈); 7,950 (H₉ et H₁₀); 7,951 ($J_{11,12}=8,3$, H₁₁); 7,973 (*H₄); 7,487 ($J_{5,6}=8,5$, H₅); 7,676 (H₆); 7,827 ($J_{7,8}=8,5$, H₇); 8,490 ($J_{14,18}=0,8$, H₁₄). - SM. (m/e): $M^+=522$ (calc. 522).

C₃₆H₂₆O₄ (522,6) Calc. C 82,74 H 5,02% Tr. C 82,64 H 5,23%

b) *Ethoxycarbonyl-1-(éthoxycarbonyl-2-phényl)-12-coronène (27)*. F.: 166-168° (éthanol). Rdt.: 10%. - RMN.: 3,62 (q, CO₂CH₂CH₃); 3,84 (m, CO₂CH₂CH₃); 0,17 (t, COCH₂CH₃); 1,31 (t, COCH₂CH₃); 7,77 (m, 3H arom.); 8,26 (m, 1H arom.); 8,54 (m, 9H arom.); 8,86 (s, 1H arom.); u. v. dioxanne λ_{\max} (log ϵ): 350 (4,786) 310 (5,087) 345 (4,445), 360 (3,999), 392 (2,671), 414 (2,687), 436 (2,529). - SM. (m/e): $M^+=520$ (calc. 520).

C₃₆H₂₄O₄ (520,6) Calc. C 83,06 H 4,65% Tr. C 82,74 H 4,81%

Ethoxycarbonyl-1-méthyl-6-phénanthrène (28). L'(éthoxycarbonyl-2-phényl)-1-(p-tolyl)-2-éthylène (**22**) est irradié pendant 12 h. F.: 34-35° (hexane). Rdt.: 49%. - RMN.: 1,43 (t, CO₂CH₂CH₃); 2,56 (s, CH₃); 4,48 (q, CO₂CH₂CH₃); 7,38 (d × d, H₇); 7,56 (m, H₃); 7,76 (d, H₈); 7,77 (d, H₉); 8,69 (d, H₁₀); 8,15 (d × d, H₂); 8,40 (s, H₅); 8,81 (d, H₄). - SM. (m/e): $M^+=264$ (calc. 264).

C₁₈H₁₆O₂ (264,3) Calc. C 81,79 H 6,10% Tr. C 82,12 H 6,03%

Bromure de l'éthoxycarbonyl-1-triphénylphosphoniométhyl-6-phénanthrène (30). L'éthoxycarbonyl-1-méthyl-6-phénanthrène (**28**) est bromé sur la chaîne latérale par la NBS (CCl₄, peroxyde de benzoyle). Le résidu de bromation est traité avec du P(C₆H₅)₃ dans le benzène à l'ébullition durant 3 h. On obtient une huile par addition d'éther. Rdt.: 58%.

(*Ethoxycarbonyl-1-phénanthryl-6*)-1-(éthoxycarbonyl-2-phénanthryl-6)-2-éthylène (**31**). Le mode opératoire est identique à celui décrit pour la préparation de **17**. Rdt.: 83%. - SM. (m/e): $M^+=524$ (calc. 524).

C₃₆H₂₈O₄ (524,6) Calc. C 82,42 H 5,38% Tr. C 82,36 H 5,63%

Diéthoxycarbonyl-3,15-[7]hélécène (26). 0,100 g ($1,9 \cdot 10^{-4}$ mol) du diaryléthylène **31** sont dissous dans 650 ml de cyclohexane et irradiés durant $1\frac{1}{2}$ h. Rdt.: 35%. Ce produit est identique à celui préparé à partir du dérivé **25**.

Dihydroxyméthyl-3,15-[7]hélécène (32). 0,522 g (10^{-3} mol) de diéthoxycarbonyl-3,15-[7]hélécène (**26**), 0,050 g ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mol) d'H₂LiAl et 300 ml de THF anhydre sont agités à temp. ambiante durant une heure. On ajoute ensuite 300 ml de CHCl₃ puis 300 ml d'une solution aqueuse d'HCl à 50%. La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution de Na₂CO₃ à 20%, puis séchée sur MgSO₄ anhydre. Le produit obtenu après évaporation du solvant est recristallisé dans le benzène. F.: 207-209°. Rdt.: 93%. - SM. (m/e): $M^+=438$ (calc. 438).

C₃₂H₂₂O₂ (438,5) Calc. C 87,64 H 5,06% Tr. 87,97 H 5,23%

Dibromométhyl-3,15-[7]hélécène (34). 0,050 g ($1,14 \cdot 10^{-4}$ mol) de dihydroxyméthyl-3,15-[7]hélécène (**32**), 0,055 g ($2 \cdot 10^{-4}$ mol) de PBr₃ et 150 ml de benzène anhydre sont chauffés sous reflux durant 3 h. Le mélange refroidi est filtré, le filtrat lavé avec une solution aqueuse de NaHCO₃ à 10%, puis séché sur MgSO₄ anhydre. L'évaporation du solvant donne un résidu jaunâtre qui est chromatographié sur colonne de silice (benzène). F.: 191-193° (acétonitrile). Rdt.: 84%. - RMN.: (Bruker HX90 à 90 MHz, CDCl₃): 4,287 (H₂C-C(3)); 4,642 (H_B du H₂C-C(15)); 4,773 ($J_{A,B}=10,25$, H_A du H₂C-C(15)); 6,235 ($J_{17,18}=8,5$, *H₁₇); 6,328 ($J_{2,4}=1,9$, H₂); 7,807 (H₁₃ et H₁₄); 6,882 ($J_{16,17}=7,1$, *H₁₆); 6,999 ($J_{1,2}=8,9$, H₁); 7,105 (*H₁₈); 7,186 (H₄); 7,353 ($J_{5,6}=8,6$, H₅); 7,646 (H₆); 7,809 ($J_{7,8}=8,3$, H₇); 7,849 (H₁₂); 7,898 (H₈); 7,915 ($J_{11,12}=8,25$, H₁₁); 7,973 (H₉ et H₁₀). - SM. (m/e): $M^+=563-564-565$ (calc. 563-564-565).

Oxa-2-propano-3,15-[7]hélécène (33). 0,050 g ($1,14 \cdot 10^{-4}$ mol) de dihydroxyméthyl-3,15-[7]hélécène (**32**), une quantité catalytique d'acide *p*-toluène-sulfonique monohydraté et 100 ml de benzène

anhydre sont chauffés sous reflux durant 30 h sur tamis moléculaire. Le mélange refroidi est filtré, le filtrat lavé à l'eau, puis séché sur MgSO_4 anhydre. Le produit obtenu après évaporation du solvant est chromatographié sur une colonne de silice (benzène). F.: 278–280° (éthanol/benzène). Rdt.: 93%. – RMN. voir tableau 1. – SM. (*m/e*): $M^+ = 420$ (calc. 420).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}$ (420,5) Calc. C 91,40 H 4,79% Tr. C 91,09 H 4,94%

Ethano-3,15-[7]hélécène (35). A une solution de 150 ml de THF anhydre, parcourue par un courant d'He, on ajoute 0,200 g ($8,7 \cdot 10^{-3}$ mol) de Na, une quantité catalytique de tétraphényléthylène et 0,180 g ($3,2 \cdot 10^{-4}$ mol) de dibromométhyl-3,15-[7]hélécène (34) dissous dans 20 ml de THF anhydre. Dès que la solution se colore, on refroidit à -60° . Après 15 min d'agitation, on ajoute successivement 30 ml de méthanol et 200 ml de CHCl_3 . La solution est ensuite lavée à l'eau, puis séchée sur MgSO_4 anhydre. Le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine (éther de pétrole 60–70°/benzène 5%). F.: 283–285° (acétonitrile). Rdt.: 25%. – RMN. voir tableau 1. – SM. (*m/e*): $M^+ = 404$ (calc. 404).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}$ (404,5) Calc. C 95,02 H 4,98% Tr. C 95,05 H 4,89%

REFERENCES

- [1] J. B. Birks, D. J. S. Birch, E. Cordemans & E. Vander Donckt, Chem. Physics Letters, 43, 33 (1976); M. Sapir & E. Vander Donckt, Chem. Physics Letters 36, 108 (1975).
- [2] F. Mikes, G. Boshart & E. Gil Av, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 99.
- [3] R. H. Martin & M. J. Marchant, Tetrahedron 30, 343 (1974).
- [4] Ch. Goedicke & H. Stegemeyer, Tetrahedron Letters 1970, 937.
- [5] R. H. Martin & M. J. Marchant, Tetrahedron Letters 1972, 3707; R. H. Martin & M. J. Marchant, Tetrahedron 30, 347 (1974).
- [6] a) R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelbcke & J. J. Schurter, Tetrahedron 25, 4985 (1969); b) N. Defay, Org. magn. Resonance 6, 221 (1974).
- [7] a) W. H. Laarhoven & R. J. F. Nivard, Tetrahedron 28, 1803 (1972); b) W. H. Laarhoven & R. G. M. Veldhuis, Tetrahedron 28, 1811 (1972); c) W. H. Laarhoven & Th. J. H. M. Cuppen, Tetrahedron 30, 1101 (1974).
- [8] S. Obenland & W. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 97, 6633 (1975).
- [9] J. F. Nicoud, A. Moradpour, G. Balavoine, H. Kagan, R. H. Martin & M. Deblecker, J. Chromatog. 66, 43 (1972).
- [10] R. H. Martin, Angew. Chem. Int. Ed. 13, 649 (1974).
- [11] H. Numan & H. Wynberg, Tetrahedron Letters 1975, 1097.
- [12] J. Jessup & J. A. Reiss, Tetrahedron Letters 1975, 1453.
- [13] J. H. Dopfer & H. Wynberg, Tetrahedron Letters 1972, 763.
- [14] a) M. Scholz, M. Muhlstadt & F. Dietz, Tetrahedron Letters 1967, 665; b) W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen & R. J. F. Nivard, Tetrahedron 26, 4865 (1970).
- [15] A. H. A. Tinnemans & W. H. Laarhoven, J. Amer. chem. Soc. 96, 4611 et 4617 (1974).
- [16] G. Wittig & H. Zimmermann, Chem. Ber. 86, 629 (1953).
- [17] C. W. Haigh & R. B. Mallion, Mol. Physics 22, 945 (1971).
- [18] P. T. Beurskens, G. Berskens & Th. E. M. Van den Hark, Cryst. Struct. Commun. 5, 241 (1976).
- [19] Th. E. M. van den Hark & P. T. Beurskens, Cryst. Struct. Commun. 5, 247 (1976).
- [20] P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain & J. P. Declercq, Multan 74, a system of computer programmes of the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. York, Angleterre et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- [21] F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pippy & C. P. Huber, NRC crystallographic programmes for the IBM/360 system. National Research Council, Ottawa, Canada 1966.
- [22] J. K. Fawcett & J. Trotter, Proc. R. Soc. A, 1965, 289 et 366.
- [23] G. Le Bas, A. Navaza, Y. Mauguen & C. de Rango, Cryst. Struct. Commun. 5, 357 (1976).