

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE DÉRIVÉS AROMATIQUES PONTÉS: [2,2], [2,2,2] ET [2,2,2,2] METACYCLOPHANES

R. FLAMMANG,¹ H. P. FIGEYS² et R. H. MARTIN

Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences,
Université Libre de Bruxelles, 50, Av. F. D. Roosevelt, Bruxelles 5, Belgique

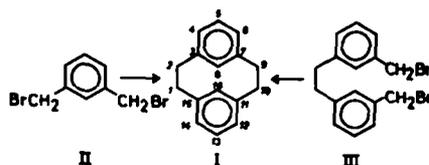
(Received 2 May 1967; accepted for publication 27 June 1967)

Abstract—[2,2], [2,2,2] and [2,2,2,2] metacyclophanes have been obtained by the action of sodium and tetraphenylethylene on *meta*-dibromoxylylene. Examination of the UV and charge transfer complexes (TCNE) spectra indicates the existence of transannular interaction in these derivatives. Strong absorption bands (1400–400 cm^{-1} region) due to the distortion of the benzene rings appear in the IR spectrum of [2,2]-metacyclophane. NMR and mass spectra are also described.

Résumé—Les [2,2], [2,2,2] et [2,2,2,2] métacyclophanes ont été obtenus par action du sodium et du tétra-phényléthylène sur le *mé*ta-dibromoxylylène. L'examen des spectres UV et des complexes de transfert de charges avec le tétracyanoéthylène (TCNE) indique la présence d'une interaction transannulaire dans ces dérivés. La torsion des cycles benzéniques du [2,2] métacyclophane se reflète dans le spectre IR par l'apparition de bandes d'absorption intenses dans la région de 1400 à 400 cm^{-1} et dans le spectre de masse, où l'on observe une fragmentation importante de la molécule. Les spectres RMN de ces produits sont interprétés.

INTRODUCTION

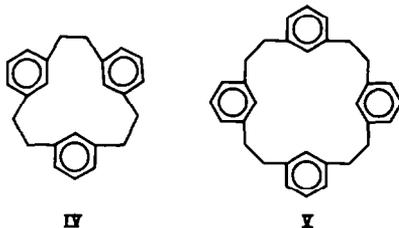
TOUTES les synthèses du [2,2] métacyclophane (I) décrites jusqu'à présent sont basées sur la réaction de condensation mono- ou bimoléculaire de Wurtz. Le produit de départ utilisé dans les condensations bimoléculaires est le *mé*ta-dibromoxylylène (II).³⁻⁷ Les rendements varient entre 10 et 45% suivant les conditions employées. Par cyclisation intramoléculaire du 1,2-bis(3-bromométhylphényl)éthane (III), Lindsay *et al.*⁸ ont isolé le [2,2] métacyclophane avec 77% de rendement.



En ce qui concerne les homologues supérieurs du type [m, n] et [m, n, . . .] métacyclophanes, seul le [5.5] métacyclophane est décrit.^{9, 10}

Quelques dérivés bisubstitués du [2,2] métacyclophane ont été synthétisés par condensation intra- ou intermoléculaire de Wurtz.^{8, 11-13} Le 2,2-bis(éthoxycarbonyl)-[3.2] métacyclophane est isolé lors de la réaction de condensation basique entre le 1,2-bis(3-bromométhylphényl)éthane et le malonate d'éthyle.¹⁴ D'autres métacyclophanes substitués sont décrits.¹¹

Nous avons effectué la synthèse du [2.2] métacyclophane (I) en utilisant les conditions de Müller et Roscheisen⁵ (sodium, tétraphényléthylène dans le tétrahydrofurane à -70°). Par sublimation fractionnée suivie de recristallisations dans l'éthanol, nous avons isolé, à côté du dimère (I), le [2.2.2]-métacyclophane (IV), ainsi que le [2.2.2.2] métacyclophane (V).*



Le poids moléculaire (spectres de masse), l'analyse élémentaire ainsi que les spectres UV, IR et RMN confirment la structure de ces deux dérivés.

DISCUSSION DES RESULTATS

A. *Spectrographie RMN.* La configuration moléculaire du [2.2] métacyclophane a été déterminée par R.X. par Brown.¹⁶ Les cycles benzéniques sont situés dans des plans parallèles et l'interaction entre les groupes d'atomes C_8H et $C_{16}H$ provoque une déformation de ces cycles (Fig. 1).

Cette configuration "anti" permet d'expliquer de façon qualitative le spectre RMN de ce produit.¹⁷ Les hydrogènes H_8 et H_{16} , situés au-dessus des noyaux benzéniques opposés, sont fortement blindés ($\delta = 4.25$ ppm) et, du fait de la rigidité de la molécule, les hydrogènes méthyléniques ne sont pas équivalents et forment un système AA'BB' ($\Delta\nu = 0.96$ ppm). Par étude du spectre RMN à diverses températures, Sato *et al.*¹³ ont montré que cette configuration est stable entre -80° et $+190^{\circ}$.

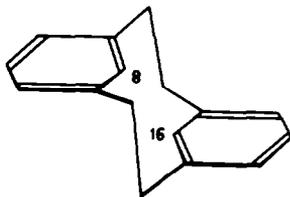
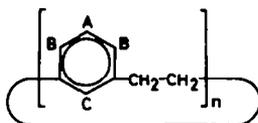


FIG. 1. Configuration "anti" du [2.2] métacyclophane.¹⁶

L'application de la méthode d'analyse des systèmes AB_2X de Abraham *et al.*¹⁸ nous a permis de déterminer les paramètres moléculaires (déplacements chimiques



VI

* Récemment ont montré par spectrographie de masse que le mélange réactionnel issu de la réaction de Wurtz sur le *méto*-dibromoxylylène contient les homologues supérieurs du [2.2] métacyclophane jusqu'à l'*hepta-méto*-xylylène.

et constantes de couplage) de la partie aromatique des [2.2], [2.2.2] et [2.2.2.2] métacyclophanes (VI, $n = 2, 3, 4$).

Les valeurs ν et J ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau 1.

TABLEAU 1. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE (EXPRIMÉS EN C/S) DU SYSTÈME AB_2C DES MÉTACYCLOPHANES (VI, $n = 2, 3, 4$)*

| (VI) $n =$ | ν_A | ν_B | ν_C | J_{AB} | J_{BC} | J_{AC} |
|------------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| 2 | 435.9 | 422.8 | 255.5 | 7.65 | 1.55 | 0.0 |
| 3 | 425.3 | 412.9 | 368.5 | 7.80 | 1.80 | 0.2 |
| 4 | 422.3 | 408.3 | 391.4 | 7.54 | 1.65 | 0.3 |

* La constante de couplage J_{BB} n'influence pas l'allure des spectres AB_2 et AB_2X ^(18, 19); ceci a été vérifié dans le cas du dimère (VI, $n = 2$).

Les spectres calculés à partir de ces paramètres sont en bon accord avec les spectres expérimentaux (Fig. 2). Les différences de résolution observées entre les spectres théoriques et expérimentaux pour les signaux de H_B et H_C peuvent être attribuées à des couplages allyliques entre ces protons aromatiques et les groupes méthylènes.³⁷⁻⁴⁰ Par découplage de spins (spectrographe Varian A-100) des protons méthyléniques du [2.2.2.2] métacyclophane (VI, $n = 4$), on observe effectivement une augmentation de résolution des signaux des protons H_B et H_C , alors que H_A ne subit aucune modification.

Les hydrogènes aliphatiques du [2.2] métacyclophane forment un système $AA'BB'$ centré vers 155 c/s, dont l'analyse complète a été réalisée par Gutowsky et Juan.²⁰ Dans le cas du trimère (VI, $n = 3$) et du tétramère (VI, $n = 4$), ces hydrogènes apparaissent sous forme de singulet à 166 et 165 c/s respectivement. Ceci indique un relâchement important de la tension présente dans le dimère.

Les modèles moléculaires montrent effectivement que le tri- et le tétramère peuvent exister sous diverses conformations, vraisemblablement en interconversion rapide et, dans la plupart de ces conformations, deux noyaux benzéniques sont situés face à face.

Le déblindage considérable de H_C (Tableau 1) en passant du di- au tétramère peut donc s'expliquer par une diminution progressive de la rigidité de ces molécules.

Parallèlement à cet effet de déblindage de H_C , on observe un déplacement vers les champs élevés des hydrogènes du type H_A et H_B (Fig. 3) qui s'explique par l'orientation respective des noyaux benzéniques (face à face) dans certaines conformations du tri- et du tétramère. Pour des raisons d'ordre stérique évoquées précédemment, les protons H_A et H_B du [2.2] métacyclophane ne peuvent subir un effet de blindage analogue.

Jonathan *et al.*²¹ ont montré, dans une série d'hydrocarbures polycycliques aromatiques, l'existence d'une relation entre l'indice de liaison p_{ij} et la constanté de couplage J_{ij} (*ortho*) [équation (1)].

$$J_{ij} = 12.7 p_{ij} - 1.1 \quad (1)$$

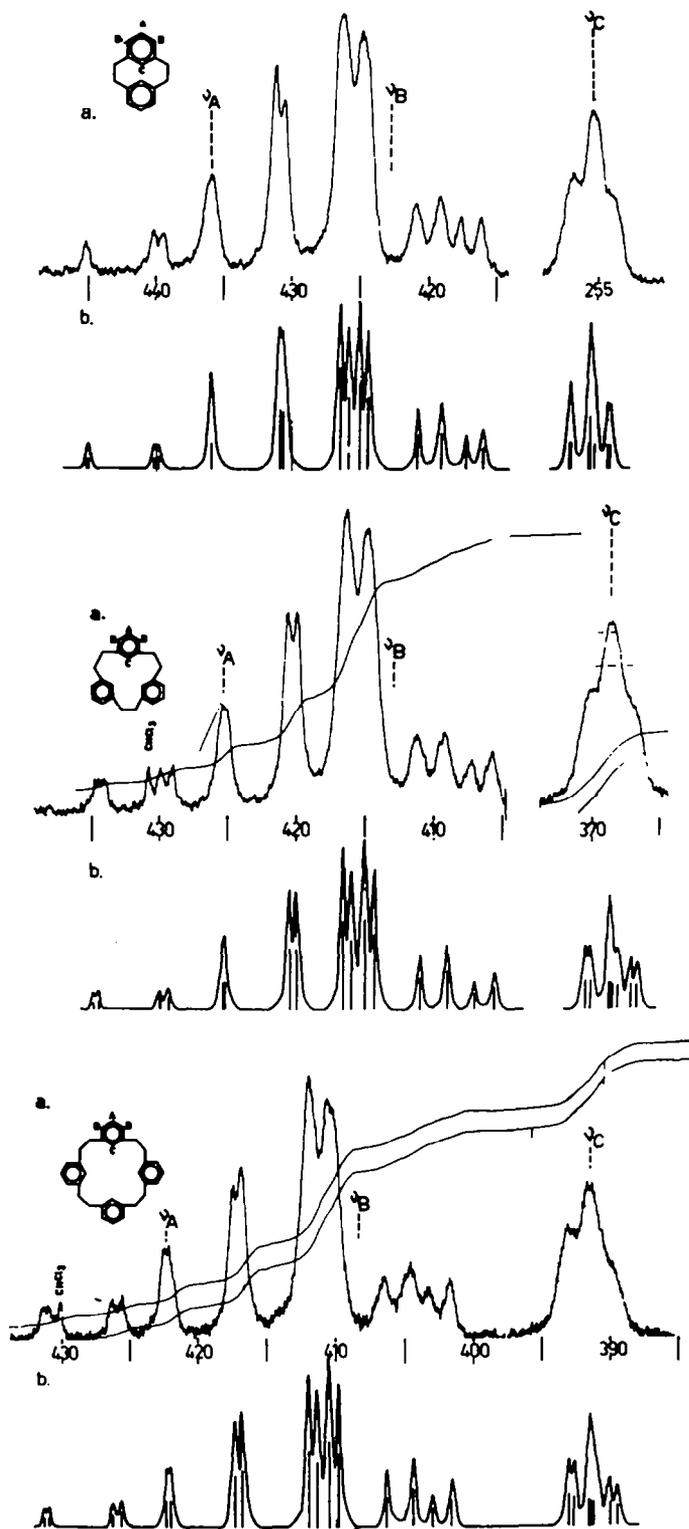


FIG. 2. Spectres RMN expérimentaux (a) et théoriques (b) des [2.2], [2.2.2], et [2.2.2.2] métacyclophanes.

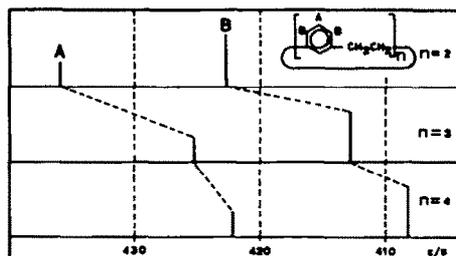


FIG. 3. Représentation schématique des spectres RMN (partie aromatique, protons H_A et H_B) des métacyclophanes.

D'autre part, Figeys²² a établi une relation entre l'indice de liaison p_{ij} et la longueur de cette liaison exprimée en Å [équation (2)].

$$r_{ij} = \frac{8.495 + 3.183 p_{ij}}{5.6 + 3.0 p_{ij}} \quad (2)$$

En négligeant, en une première approximation, le défaut de planéité des cycles benzéniques, l'application de ces deux relations aux longueurs de liaisons cristallographiques du [2,2] métacyclophane déterminées par Brown¹⁶ nous a fourni des constantes de couplage *ortho* pour le modèle à doubles liaisons fortement localisées (Tableau 2).

TABLEAU 2. CONSTANTES DE COUPLAGE J_{AB} DU [2,2] MÉTACYCLOPHANE CALCULÉES D'APRÈS (1) ET (2)*

| | r_{ij} (Å) | p_{ij} | J_{ij} (c/s) |
|-----------|--------------|----------|----------------|
| C_4-C_5 | 1.404 | 0.615 | 6.7 |
| C_5-C_6 | 1.369 | 0.897 | 10.3 |

* Pour la numérotation des liaisons, voir formule I.

La différence de J_{ortho} ($J_{4,5}$ et $J_{5,6}$) indiquerait dans ce cas la présence d'un système $ABB'C$ (et non pas AB_2C) pour les protons aromatiques. Nous avons calculé divers systèmes $ABB'C$ et $ABCD$ en utilisant les déplacements chimiques déterminés précédemment (cf. Tableau 3) ou légèrement modifiés, et les constantes de couplage J_{AB} et $J_{AB'}$ obtenues ci-dessus (6.7 et 10.3 c/s). Les spectres théoriques obtenus à l'aide de ces paramètres (p. ex. Fig. 4) ne sont en aucun cas en accord avec le spectre expérimental. De plus, par découplage du proton H_C (spectrographe Varian A-100), les hydrogènes H_A et H_B forment un système AB_2 .

Ce désaccord "structure R.X.—spectre RMN" pourrait s'expliquer par un phénomène de déplacement de liaisons ("bond shift") analogue à celui décrit dans le cas du cyclooctatétrène.²³⁻²⁵ En solution, un équilibre rapide serait établi entre les formes VIIa et VIIb de même énergie (Fig. 5).

Signalons cependant que Sato *et al.*¹³ n'observent aucune "modification notable" du spectre RMN du [2.2] métacyclophane en abaissant la température jusqu'à -80° ; l'effet de température sur la partie aromatique de ce spectre sera néanmoins

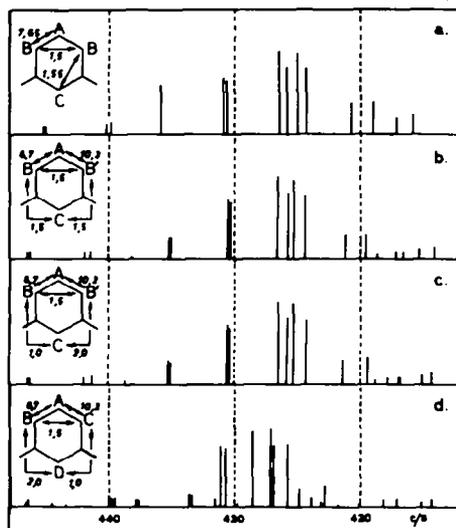


FIG. 4. Représentation schématique du spectre RMN calculé (partie aromatique, protons H_A et H_B) du [2.2] métacyclophane [a: système AB_2C ; b et c: systèmes $ABB'C$; d: système $ABCD$ ($\nu_A = 435.9$, $\nu_B = 426.4$, $\nu_C = 422.8$, $\nu_D = 255.5$)].

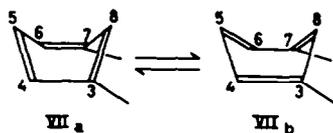


FIG. 5. Déplacement de liaisons ("bond shift..") dans le [2.2] métacyclophane.

réexaminé prochainement. Il se pourrait, d'autre part, que les résultats obtenus par R.X. se rapportent à une molécule de [2.2] métacyclophane déformée par les forces de réseau.

B. Spectrographie UV. L'examen des spectres UV réduits au même nombre de cycles benzéniques (Fig. 6) des [2.2], [2.2.2] et [2.2.2.2] métacyclophanes permet de mettre en évidence trois phénomènes importants par rapport à la molécule modèle choisie, le métaxylène :

- La bande p subit un effet bathochrome.
- On n'observe un effet bathochrome sur la bande α que dans le cas du dimère; on remarque cependant un affaiblissement de la structure fine pour toutes les molécules.

c. Une nouvelle bande apparaît aux plus grandes longueurs d'onde (vers 290 m μ) dans les spectres des tri- et tétramères.*

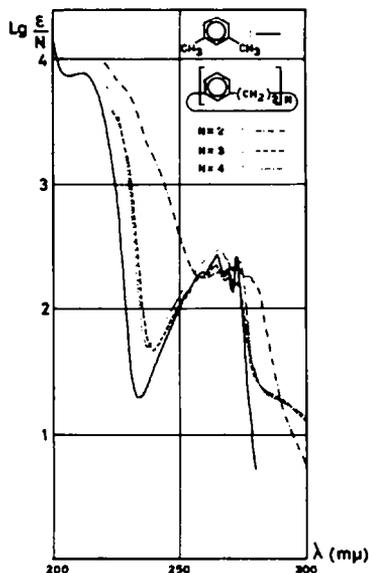


FIG. 6. Spectres ultra-violettes (réduits au même nombre de cycles benzéniques) du méta-xylène et des [2.2], [2.2.2] et [2.2.2.2] métacyclophanes (solvant : cyclohexane).

Une interaction entre systèmes d'électrons π devient possible pour diverses conformations du tri- et du tétramère sans pour autant être accompagnée d'une tension ou d'une déformation des cycles benzéniques. Les modifications observées dans le spectre UV de ces deux produits peuvent donc être attribuées uniquement à cette interaction entre systèmes d'électrons π non liés. Cram *et al.*^{27, 28} ont tiré des conclusions identiques quant aux points a et b de l'analyse de spectres UV de divers types de paracyclophanes.

Les deux premières modifications (a et b) mentionnées pour le tri- et le tétramère influencent de façon plus profonde le spectre du dimère; on observe de plus un effet bathochrome de la bande α . Comme l'a observé Cram²⁷ dans le cas des [2.2] et [2.3] paracyclophanes, la torsion des cycles benzéniques du [2.2] métacyclophane provoque l'apparition d'un épaulement important du côté des grandes longueurs d'onde (~ 240 m μ) de la bande ρ . Cependant, contrairement aux observations de Cram³⁰ dans la série des paracyclophanes, la torsion ne s'accompagne pas de l'apparition vers les grandes longueurs d'onde (~ 310 m μ) d'une nouvelle bande d'absorption. Il est en effet intéressant de constater que la bande vers 290–300 m μ présente dans le tri- et le tétramère a complètement disparu dans le dimère. Ceci pourrait s'expliquer par la géométrie particulière de cette molécule (Fig. 1), vraisemblablement peu propice à la formation d'excimères²⁹ et affectant, par conséquent, la probabilité de transition de la "bande d'interaction π ".

Cram *et al.*^{30, 31} ont montré que la position de la bande de transfert de charge entre divers types de paracyclophanes et le tétracyanoéthylène (TCNE) dépend

* Après que notre travail fut soumis à la publication, nous avons pris connaissance de l'article de Cristol et Lewis²⁶ qui observent des phénomènes analogues dans le spectre UV du janusène.

fortement de l'interaction entre systèmes d'électrons π non directement liés et n'est pratiquement pas influencée par la torsion des cycles benzéniques. L'effet bathochrome observé sur cette bande par interaction entre systèmes d'électrons π non liés peut s'expliquer par une délocalisation transannulaire de la charge positive partielle créée dans le cycle complexé par le TCNE; il en résulte une stabilisation importante de l'état excité du complexe, les autres cycles jouant le rôle de base π vis-à-vis du cycle complexé. Hubert³² a également utilisé les complexes de transfert de charges avec le TCNE pour montrer l'existence d'une interaction transannulaire dans des composés dibenzénoïdes triplement pontés.

La figure 7 montre les spectres de transfert de charges obtenus pour le métaxylène et les [2.2], [2.2.2] et [2.2.2.2] métacyclophanes. Les complexes formés par les trois cyclophanes absorbent à une longueur d'onde plus grande que le complexe du métaxylène confirmant ainsi l'interaction transannulaire dans ces molécules mise en évidence par l'examen de leurs spectres UV. L'interaction transannulaire semble maximum dans le dimère ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ m}\mu$), sans cependant atteindre l'intensité d'interaction mise en évidence dans le [2.2] paracyclophane ($\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ m}\mu$).³⁰

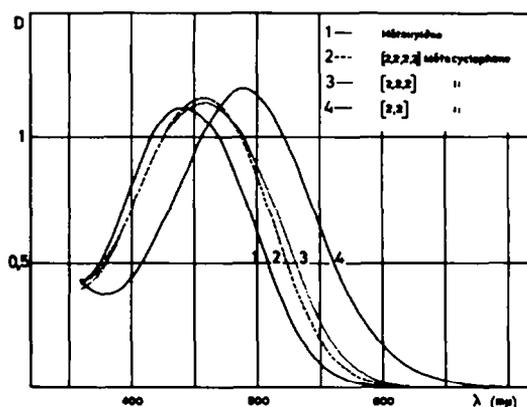


FIG. 7. Spectres des complexes de transfert de charges entre le métaxylène, les [2.2], [2.2.2] et [2.2.2.2] métacyclophanes et le tétracyanoéthylène (TCNE).

C. Spectroscopie IR. Les spectres IR des [2.2], [2.2.2] et [2.2.2.2] métacyclophanes ainsi que du métaxylène pris comme molécule de référence, sont rassemblés aux Figs 8 et 9. On y retrouve les régions d'absorption caractéristiques des dérivés aromatiques en général et des noyaux benzéniques, 1,3-dialkylés en particulier.³³

Les bandes d'intensité moyenne apparaissant de 3000 à 3100 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ aromatiques; l'épaule apparaissant vers 3050 cm^{-1} dans le spectre du métaxylène s'est intensifiée pour donner naissance à une nouvelle bande dans le cas des cyclophanes. Les autres bandes intenses apparaissant entre 2800 et 3000 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation des groupes méthylènes (ou méthyles dans le cas du métaxylène). Les trois cyclophanes examinés présentent

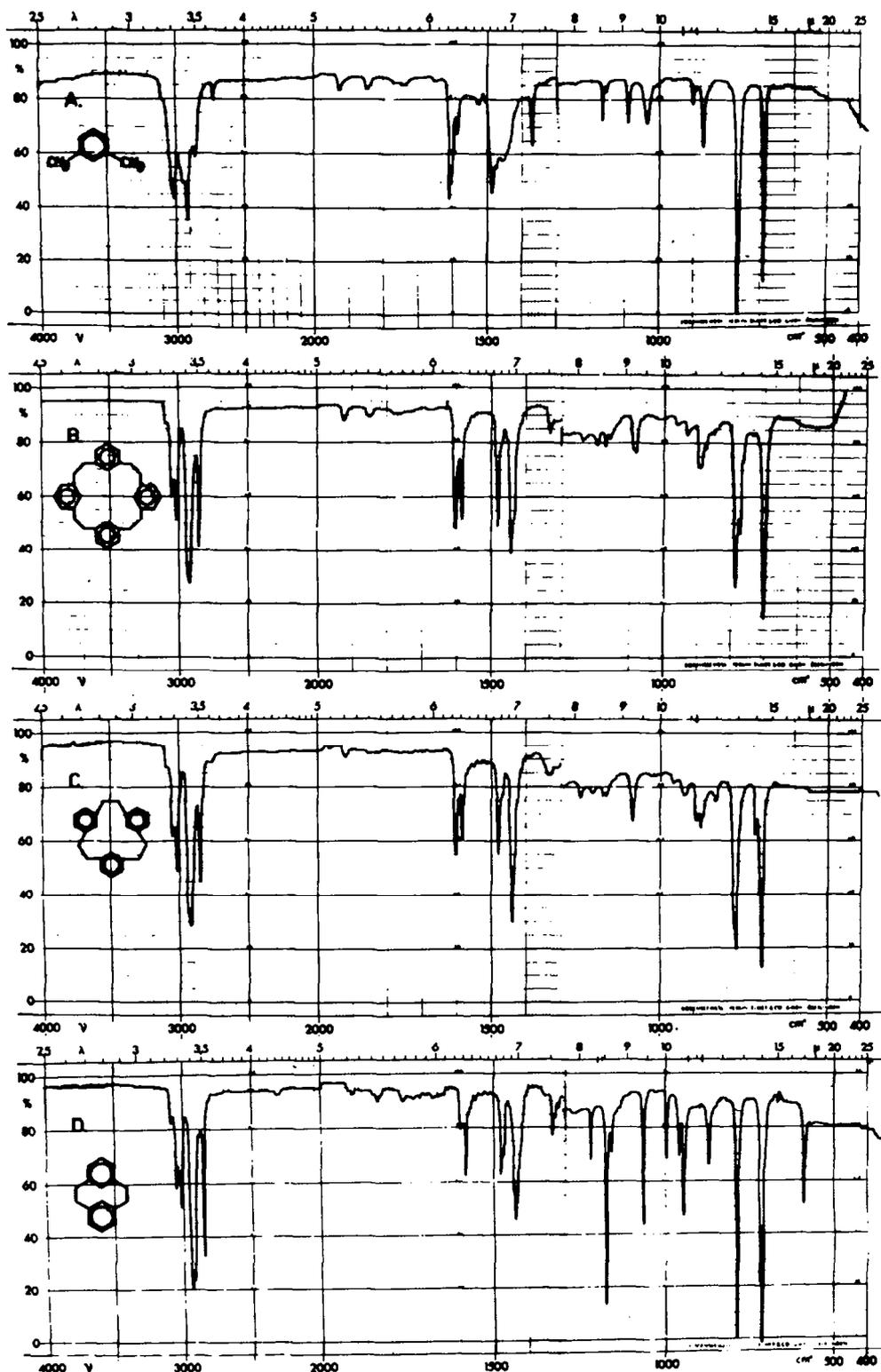


FIG. 8. Spectres infra-rouges (4000 à 400 cm^{-1}).

A. Méta-xylène, C_2Cl_4 : $5.9\text{ mg}/0.3\text{ ml}$ — CS_2 : $5.4\text{ mg}/0.3\text{ ml}$. B. [2.2.2] métacyclophane, C_2Cl_4 : $5.15\text{ mg}/0.3\text{ ml}$ — CS_2 : $5.1\text{ mg}/0.3\text{ ml}$. C. [2.2] métacyclophane, C_2Cl_4 : $5.05\text{ mg}/0.3\text{ ml}$ — CS_2 : $4.8\text{ mg}/0.3\text{ ml}$. D. [2] métacyclophane, C_2Cl_4 : $4.65\text{ mg}/0.3\text{ ml}$ — CS_2 :

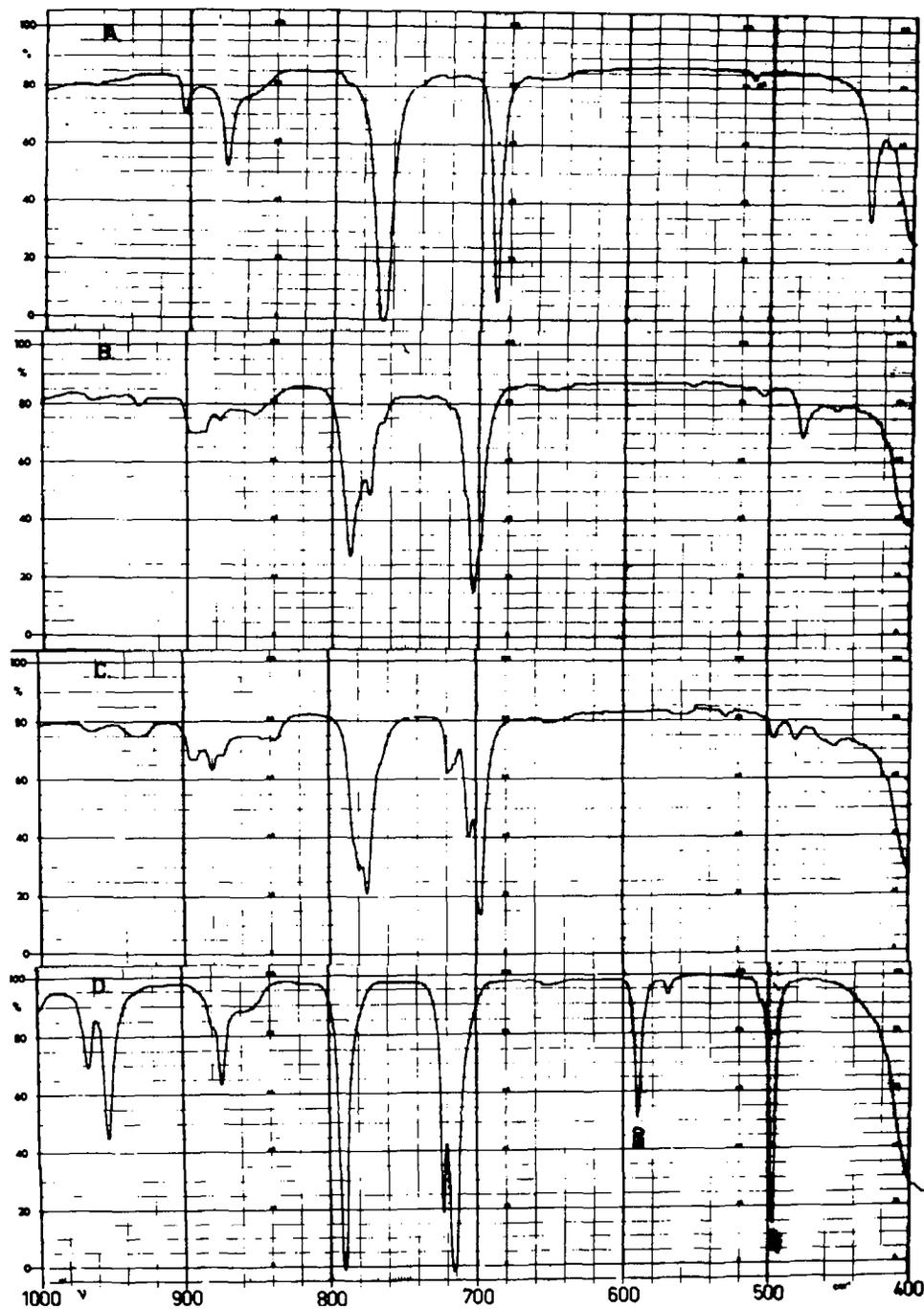


FIG. 9. Spectres IR (1000 à 400 cm^{-1} ; CS_2).

A. Métaxylène: 25 mg/0.3 ml. B. [2.2.2.2] métacyclophane: 19.9 mg/0.3 ml. C. [2.2.2] métacyclophane: 11.3 mg/0.3 ml. D. [2.2] métacyclophane: 20.55 mg/0.3 ml.

dans cette région du spectre une image à peu près identique, le dimère se différenciant des autres par une intensification d'un épaulement situé à 2940 cm^{-1} donnant ainsi un "doublet" méthylénique bien résolu, et par l'apparition de deux petites transitions à 3030 (aromatique) et 2885 cm^{-1} (méthylénique); une interprétation de ces modifications sur une base structurale est cependant délicate.

Dans la région de 2000 à 1650 cm^{-1} , nous retrouvons dans chaque spectre trois bandes d'intensité très faible, correspondant à des vibrations harmoniques ou de combinaison, et caractéristiques des noyaux benzéniques 1,3-disubstitués.³⁴ De 1650 à 1400 cm^{-1} , les trois cyclophanes présentent un système de bandes très semblable; toutes les vibrations sont dues aux noyaux aromatiques, sauf la vibration vers 1440 cm^{-1} qui est caractéristique des groupes méthylènes.

L'évolution de l'intensité relative des branches du doublet à 1605 et 1585 cm^{-1} est très intéressante; Cram²⁷ a en effet également observé des modifications d'intensité de bandes dans cette région dues à la torsion des cycles benzéniques dans les paracyclophanes. Si la branche de fréquence la plus élevée est de loin la plus intense dans le cas du métaxylène, nous assistons à une égalisation approximative des intensités pour le tri- et le tétramère, et une inversion complète de la hauteur des bandes dans le cas du dimère. L'évolution de ce doublet semble donc pouvoir être reliée à la distorsion des noyaux benzéniques; le spectre Raman du métaxylène présente en effet également deux bandes intenses à cet endroit³⁵ et il n'est pas exclu que les règles de sélection soient altérées par les modifications de géométrie du système benzénique.

Dans la région de 1400 à 800 cm^{-1} (région du "fingerprint"), le spectre du [2.2] métacyclophane présente des pics très intenses par rapport aux autres dérivés, où très souvent les mêmes vibrations apparaissent avec des intensités faibles; un exemple frappant en est le doublet 1170 – 1155 cm^{-1} . Remarquons également l'intensification progressive de la bande à 1090 cm^{-1} (dans le métaxylène) accompagnant son glissement vers les basses fréquences dans la séquence métaxylène, tétramère, trimère et dimère, jusqu'à 1065 cm^{-1} . La vibration apparaissant vers 1000 cm^{-1} et d'intensité moyenne dans le dimère pourrait être mise en relation avec une transition Raman très intense du métaxylène³⁵ située à 999 cm^{-1} . Le singulet localisé vers 880 cm^{-1} dans le spectre du métaxylène et du [2.2] métacyclophane se transforme dans le cas des tri- et tétramères en un massif large et complexe à forte multiplicité.

Vers 780 et 700 cm^{-1} apparaissent les deux vibrations $\delta_{\text{C-H}}$ aromatiques ("bending out-of-plane") caractéristiques également des noyaux benzéniques 1,3-disubstitués.³⁶ Dans la série des métacyclophanes, ces transitions subissent un glissement vers les hautes fréquences, les bandes ayant une multiplicité variable et grandissante avec le nombre de cycles benzéniques.

Signalons enfin l'apparition, dans le spectre du dimère, de deux bandes d'intensité moyenne à 590 et 497 cm^{-1} , qui se retrouvent ni dans les autres métacyclophanes, ni dans le métaxylène, et qui doivent donc être caractéristiques de la distorsion de la molécule; leur existence pourrait être expliquée par la mise en évidence de deux transitions très intenses à 538 et 514 cm^{-1} dans le spectre Raman du métaxylène.³⁵

De la comparaison des spectres IR des molécules étudiées, on peut donc conclure à une distorsion des cycles benzéniques dans ces composés, relativement faible dans le cas des [2.2.2] et [2.2.2.2] métacyclophanes et plus importante dans celui du dimère; ceci semble confirmé par l'examen des modèles moléculaires de ces dérivés.

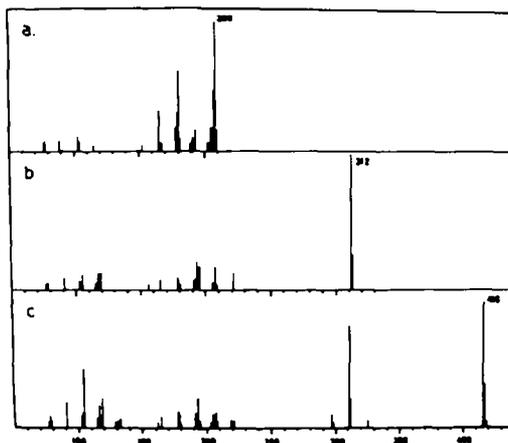


FIG. 10. Spectres de masse des (a) [2.2], (b) [2.2.2] et (c) [2.2.2.2] métacyclophanes.

PARTIE EXPERIMENTALE⁴¹

A. *Synthèse*. Une solution de 30 g (0.113 m) de *mé*ta-dibromoxylylène dans 1 litre de tétrahydrofurane anhydre est additionnée lentement à l'aide d'une ampoule de Herschberg (72 h.) à une suspension de 25 g de sodium divisé dans 1 litre de tétrahydrofurane contenant 1.6 g de tétraphényléthylène.⁴² Le milieu réactionnel est maintenu à -70° sous une atmosphère d'azote pur et sec. A la fin de l'addition, on laisse revenir à température ordinaire. L'excès de sodium et le bromure de sodium formé sont éliminés par filtration et le filtrat est concentré sous pression réduite.

Par sublimation sous 0.15 Torr, trois fractions cristallines sont isolées :

- a. Jusqu'à 130° : 5.85 g
- b. Jusqu'à 180° : 2.14 g
- c. Jusqu'à 210° : 0.19 g

Ces trois fractions ont été analysées par spectrographie RMN et chromatographie en phase vapeur. La fraction a contient du dimère (produit prépondérant) et du trimère. La fraction b contient du trimère, tandis que le tétramère se retrouve dans la fraction c. Dans chacune de ces fractions, on met également en évidence du catalyseur, le tétraphényléthylène. Les produits purs ([2.2], [2.2.2] et [2.2.2.2] métacyclophanes) ont été isolés par des recristallisations successives dans l'éthanol.

Nous avons réuni dans le tableau 3 les points de fusion (F.), les masses moléculaires (M) (déterminées par spectrographie de masse), les analyses élémentaires, les temps de rétention en chromatographie en phase vapeur, ainsi que les rendements obtenus pour ces différents produits.

TABLEAU 3

| Produits | F. | M | Analyses ^a | t_R (min) ^b | Rendements ^c |
|----------------|-------------|-----|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| $C_{16}H_{16}$ | 134.5–135° | 208 | C: 92.2 H: 7.8 | 8.6 | 35% |
| $C_{24}H_{24}$ | 117–117.5 | 312 | 92.1 7.8 | 19.6 | 8 à 9% |
| $C_{32}H_{32}$ | 129.5–130.5 | 416 | 92.4 7.9 | 32.0 | 1 à 2% |

^a % calculés: C: 92.26, H: 7.74 %.

^b Chromatographe F & M 720; colonne de 60 cm (0.66 cm); 60% SE 30 sur Chromosorb W (60/80 mesh); 60 ml/min. d'hydrogène; détection à 335° par catharomètre; programme de température de 100 à 330° (7° 5 par min).

^c Déterminés par chromatographie en phase vapeur.

B. *Spectres*. Les spectres RMN ont été relevés sur un spectrographe Varian A-60, en solution dans le chloroforme deutérié (10% p/v), le TMS étant pris comme référent interne.

L'analyse mathématique des spectres a été réalisée sur la calculatrice IBM 7040 du Bureau de Calcul Numérique et Analogique de l'Université Libre de Bruxelles. Le programme utilisé est celui décrit par Bothner-By et Castellano^{4,5} auquel nous avons adapté un programme "NMR-Plot" que nous avons mis au point.

Les spectres UV ont été relevés soit sur un spectrophotomètre Zeiss, type PMQ II, soit sur un spectrophotomètre Cary 14, en solution dans le cyclohexane Merck "Uvasol, pour spectroscopie". Les spectres de transfert de charges ont été relevés en solution chloroformique dans des cellules de 1 cm, [TCNE] \approx 15 mg/5 ml, [cyclophane] \approx 7 mg/5 ml.

Les spectres infrarouges ont été relevés sur un spectrophotomètre à réseaux P.E. 125, dans une cellule de 0.5 mm munie de fenêtres en NaCl; les solvants utilisés sont le C_2Cl_4 ($4000-1300\text{ cm}^{-1}$) et le CS_2 ($1300-400\text{ cm}^{-1}$). La région de $1000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$ a été relevée dans une cellule de 0.1 mm munie de fenêtres en KBr et en solution dans le CS_2 .

Les spectres de masse ont été relevés sur un spectrographe Hitachi—Perkin-Elmer R.M.U. -6D à simple focalisation (introduction directe des échantillons dans la source).

Remerciements—Nous exprimons notre gratitude au *Fonds National de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective* pour le subside qui a été accordé au laboratoire. L'un de nous (R.F.) remercie l'*Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.)* pour la bourse qui lui a été octroyée. H.P.F. remercie le *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.)* pour l'aide financière dont il a bénéficié. Enfin, nous remercions Monsieur P. Dedieu du Bureau de Calcul Numérique et Analogique de l'Université de Bruxelles qui a effectué les calculs théoriques de nos spectres R.M.N. ainsi que Monsieur le Professeur M. Anteunis de l'Université de Gand qui a réalisé les expériences de découplage de spins.

REFERENCES

- ¹ Titulaire d'une Bourse de Spécialisation de l'I.R.S.I.A.
- ² Chargé de Recherches au F.N.R.S.
- ³ M. Pellegrin, *Rec. Trav. Chim.* **18**, 458 (1899).
- ⁴ W. Baker, J. F. W. McOmie et J. M. Norman, *J. Chem. Soc.* 1114 (1951).
- ⁵ E. Müller et G. Roscheisen, *Chem. Ber.* **90**, 543 (1957).
- ⁶ N. L. Allinger, M. A. Da Rooge et R. B. Hermann, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1974 (1961).
- ⁷ T. Sato, E. Yamada, Y. Okamura et T. Amada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1049 (1965).
- ⁸ W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber et V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 943 (1961).
- ⁹ S. Bien, *Bull. Research Council Israel* **9A**, 82 (1960).
- ¹⁰ S. Bien, *J. Chem. Soc.* 4015 (1960).
- ¹¹ V. Boekelheide et R. W. Griffin, Jr., résultats non publiés, cités dans: R. W. Griffin, Jr., *Chem. Rev.* **63**, 45 (1963).
- ¹² V. Boekelheide et J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1545 (1963).
- ¹³ T. Sato, S. Akabori, M. Kainosho et K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 856 (1966).
- ¹⁴ R. W. Griffin, Jr., et R. A. Coburn, *Tetrahedron Letters* 2571 (1964).
- ¹⁵ K. Burri et N. Jenny, *Chimia* **20**, 403 et 436 (1966).
- ¹⁶ C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* 3278 (1953).
- ¹⁷ D. J. Wilson, V. Boekelheide et R. W. Griffin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6302 (1960).
- ¹⁸ R. J. Abraham, E. O. Bishop et R. E. Richards, *Mol. Phys.* **3**, 485 (1960).
- ¹⁹ R. E. Richards et T. Schaefer, *Mol. Phys.* **1**, 331 (1958).
- ²⁰ H. S. Gutowsky et C. Juan, *Diss. Far. Soc.* 52 (1962).
- ²¹ N. Jonathan, S. Gordon et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **36**, 2443 (1962).
- ²² H. P. Figeys, en préparation.
- ²³ F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 671 (1962).
- ²⁴ F. A. L. Anet, A. J. R. Bourne et Y. S. Lin, *Ibid.* **86**, 3576 (1964).
- ²⁵ D. E. Gwinn, G. M. Whitesides et J. D. Roberts, *Ibid.* **87**, 2862 (1965).

- ²⁶ S. J. Cristol et D. C. Lewis, *Ibid.*, **89**, 1476 (1967).
- ²⁷ D. J. Cram et H. Steinberg, *Ibid.* **73**, 5691 (1951).
- ²⁸ D. J. Cram et M. F. Antar, *Ibid.* **80**, 3103 (1958).
- ²⁹ M. T. Vala, Jr., I. H. Hillier, S. A. Rice et J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **44**, 23 (1966).
- ³⁰ D. J. Cram et R. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5971 (1959).
- ³¹ L. A. Singer et D. J. Cram, *Ibid.* **85**, 1080 (1963).
- ³² A. J. Hubert, *J. Chem. Soc.* **6** (1967).
- ³³ R. N. Jones et C. Sandorfy, *The application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, dans A. Weisberger, *Technic of Organic Chemistry*, Vol. IX; p. 387. Interscience, New-York (1958).
- ³⁴ C. W. Young, R. B. Du Vall et N. Wright, *Analyt. Chem.* **23**, 709 (1951).
- ³⁵ K. Venkateswarlu et S. Jagathoesan, *Acta Phys. Austr.* **19**, 212 (1965).
- ³⁶ Réf 33, p. 391.
- ³⁷ S. Sternhell, *Rev. Pure and Appl. Chem.* **14**, 15 (1964).
- ³⁸ H. Rottendorf et S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **17**, 1315 (1964).
- ³⁹ E. Clar, B. A. McAndrew et M. Zander, *Tetrahedron* **23**, 985 (1967).
- ⁴⁰ H. Prinzbach, V. Freudenberg et U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1087 (1967).
- ⁴¹ P. Ruggli, B. B. Bussemaker et W. Müller, *Helv. Chim. Acta* **18**, 616 (1935).
- ⁴² B. Brown, J. F. Norris et R. Thomas, *Chem. Ber.* **43**, 2951 (1910).
- ⁴³ S. Castellano et A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).