

PROPRIETES DES DERIVES DES TRICYCLO[6,n,0,0^{2,7}]TRIENES-2,4,6—IV^a

REACTIVITE DES TRICYCLO[6,n,0,0^{2,7}]TRIENES-2,4,6 OLS-1 EN MILIEU ACIDE

P. CAUBERE* et M. S. MOURAD

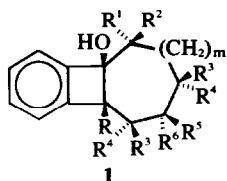
Université de Nancy I, Laboratoire de Chimie Organique I, "Méthodes de Synthèse organique, milieux réactionnels", Equipe de Recherche Associée au CNRS, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Received in France 12 March 1974; Received in the UK for publication 26 April 1974)

Résumé—L'action de l'acide p-toluène sulfonique sur quelques benzocyclobuténols tri- et tétracycliques conduit aux carbures éthyléniques correspondants. Dans certains cas, ces alcools se transposent pour donner des dérivés de benzobicyclo[3,2,1]octéno-12. Un mécanisme est proposé pour ce réarrangement.

Abstract—The action of toluene-p-sulphonic acid on tri- and tetracyclic benzocyclobutenols leads to the corresponding olefins. In some cases, after rearrangement derivatives of anti-2,7-benzobicyclo[3,2,1]octene are obtained. A mechanism is proposed for this rearrangement.

Nous avons montré^{1,2} que les condensations d'énolates de cétones sur les arynes engendrés à partir de dérivés halogénés aromatiques, constituent de bonnes voies d'accès à une nouvelle série d'alcools contenant le motif structural suivant:



L'étude de ces alcools a été entreprise dans le but de connaître leur comportement sous l'influence de divers réactifs et de déterminer leur éventuelle utilité en tant qu'intermédiaires de synthèse. Nous avons décrit l'action des bases sur ces composés et montré qu'elle conduit, par ouverture du motif cyclobuténique, à des cétones; le sens de l'ouverture est fonction du solvant utilisé et surtout de la structure de l'alcool.³

Des études préliminaires ayant mis en évidence^{4,5} que les effets structuraux jouent également un rôle important sur le cours que prend l'action des acides sur **1**, nous avons résolu d'approfondir ces réactions. La présente publication rapporte les résultats obtenus.

Exposé des resultats

Divers alcools benzocyclobuténiques **2**, **3** et **4** soumis à l'action de l'acide paratoluène sulfonique (APTS) dans le benzène ou le toluène à reflux conduisent, suivant les cas, aux produits **5**, **6** ou **7** (Schéma 1).

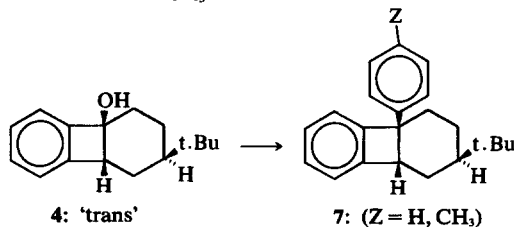
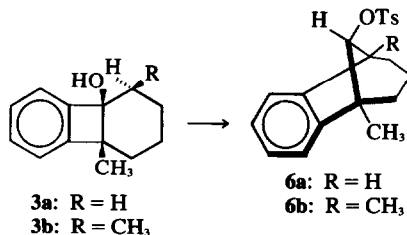
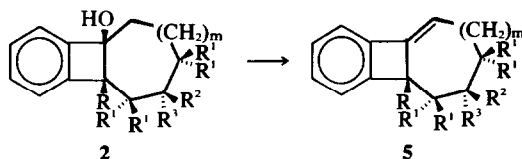


SCHÉMA 1

*Partie III, cf. Référence 3.

Tableau I. Action d'APTS sur les alcools 2, 3 et 4 dans le benzène ou le toluène

n° d'essai	n°	m	Alcool Nature des groupements R				Composé obtenu		
			R	R ¹	R ²	R ³	5% ^a	6% ^a	7% ^a
1	2	0	H	H	H	H	70 ^b	—	—
2	2	0	H	CH ₃	H	H	75	—	—
3	2	0	H	H	H	tBu ^c	75	—	—
4	4 ^c	—	—	—	—	—	—	—	80
5	2	0	H	H	H	CH ₃ ^c	70	—	—
6	2	0	H	H	CH ₃	CH ₃	85	—	—
7	3	—	H	—	—	—	—	75 ^d	—
8	3	—	CH ₃	—	—	—	—	85 ^d	—
9	2	1	H	H	H	H	80 ^b	—	—
10 ^e	2	1	CH ₃	H	H	H	85	—	—

^aRendement en produit isolé pur par CPL

^bRéférence 5

^cPour la définition de stéréochimie cf réf 1. En outre la structure des alcools des essais n° 3 et 8 a été prouvée par leur spectre de diffraction de rayons X^d

^dL'identification de ces tosylates a été rapportée antérieurement⁴

^eLa synthèse de cet alcool sera ultérieurement publiée

Nous avons résumé dans le Tableau I les résultats obtenus auxquels nous avons adjoint deux résultats antérieurs.

Les hydrocarbures 5 sont souvent assez instables à l'air; ils se décomposent en produits que nous n'avons pas cherché à identifier.

Si la formation de 5 est attendue, celle de 6 l'est beaucoup moins; aussi avons-nous réalisé un certain nombre d'essais exposés ci-dessous pour tenter d'expliquer leur formation. Cette dernière n'a lieu que si l'on opère en présence d'une quantité au moins stoechiométrique d'APTS par rapport à l'alcool 3.

En présence d'un défaut d'acide (alcool/acide ≈ 2 ou 1.3), l'alcool 3b conduit à la réaction du Schéma 2:

ailleurs dans notre laboratoire, que l'action de Ph₃PBr₂ dans le DMF sur les alcools 1 conduit, de façon inattendue⁷ à l'hydrocarbure éthylénique correspondant, nous avons utilisé cette méthode très douce pour préparer 8 (rendement de 90%). Cet éthylénique* remis dans les conditions de la dehydration de 3b conduit au tosylate 6b avec un rendement de 65 à 70%.

Nous inspirant des travaux de Ourisson *et coll*⁸ nous avons traité 3b ou 8 par APTS en excès (acide/substrat ≈ 1.8 à 2.2) en présence de benzène saturé d'eau; ils conduisent à 6b avec des rendements respectifs de 80 et 65%. Dans les mêmes conditions, mais en présence d'un défaut d'acide (3b/APTS ≈ 2), l'alcool 3b conduit à un mélange semblable à celui décrit sur le Schéma 2; nous

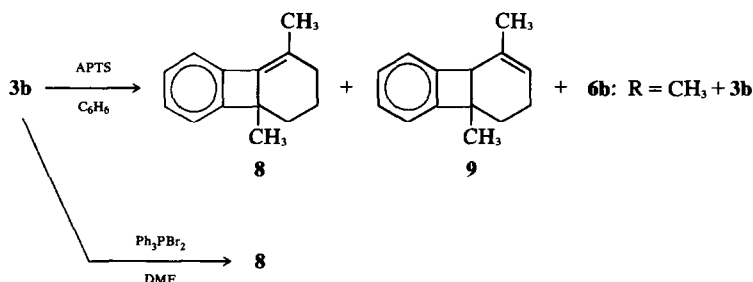


SCHÉMA 2

Le mélange des deux oléfines 8 et 9 (Schéma 2) traité par APTS dans les conditions de la dehydration (acide/8 et 9 ≈ 2) conduit au tosylate 6b (63%).

Ayant constaté, lors d'études effectuées par

*Ce composé, très instable, nécessite une utilisation immédiate à sa préparation.

n'avons pas pu mettre en évidence de produits nouveaux.

L'alcool 3b traité par H₂SO₄ (H₂SO₄/3b ≈ 2) dans le benzène anhydre, conduit au sulfate 10 (Schéma 3).

Si le benzène est saturé d'eau, on obtient un mélange de 10 et de l'alcool 11 que nous avons déjà obtenu par une autre voie.⁴ Ce dernier reste intact

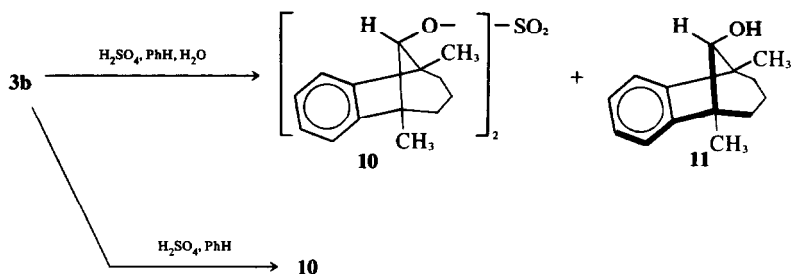


SCHÉMA 3

lorsqu'on le soumet à l'action d'un excès de H₂SO₄ (H₂SO₄/11 = 35) dans le benzène saturé d'eau. Par ailleurs, 10 n'est hydrolysé en alcool 11 qu'après 8 jours de reflux dans le mélange EtOH-H₂O en présence de H₂SO₄ ou APTS.

Dans le benzène saturé d'eau, 3b en présence d'un grand excès de H₂SO₄ (acide/alcool ≈ 20) ne conduit qu'au sulfate 10. Ce dernier est également obtenu en traitant, dans des conditions à peu près semblables, un mélange d'hydrocarbures 8 et 9.

Nous avons également réalisé, à partir de l'alcool 3a correspondant à l'essai n° 7 (Tableau I) les réactions représentées sur le Schéma 4.

L'alcool 4, essai n° 4 (isomère de celui du n° 3) ne conduit, dans les conditions utilisées dans ce travail, qu'à l'hydrocarbure 7. Compte tenu des résultats exposés, nous avons essayé de préparer, afin d'en étudier la réactivité, l'oléfine correspondante. En fait, nous n'y sommes pas parvenus. Le seul produit isolé, avec Ph₃P-Br₂-DMF est le formiate 13 (Schéma 5) accompagné d'une trace d'un produit que nous pensons être le dérivé bromé 14.

La formation de formiates dans ce type de réaction a été précédemment décrite.^{7a}

DISCUSSION DES RÉSULTATS

La formation des hydrocarbures 5 (Tableau I, essais n° 1, 2, 3, 5, 6, 9 et 10) s'explique par une dehydration classique pouvant faire intervenir un départ concerté de l'hydroxyle et du proton situé en α ou un mécanisme en deux étapes (Schéma 6).

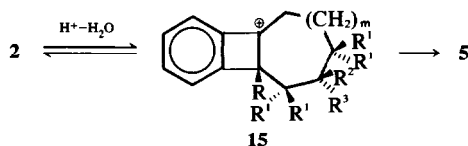


SCHÉMA 6

Dans le cas des alcools étudiés, le deuxième mécanisme paraît le plus probable.

L'intervention du cation de type 15 est indéniable lorsque l'alcool de départ est 4-trans. La différence de comportement entre ce dernier et son isomère 2-cis (essai n° 3) peut s'expliquer aisément. Les modèles moléculaires montrent que dans l'hydrocarbure éthylénique 5 qui correspondrait à 4-trans il existe des interactions fortes entre le groupement t-butyl et les hydrogènes situés en α et α' de ce

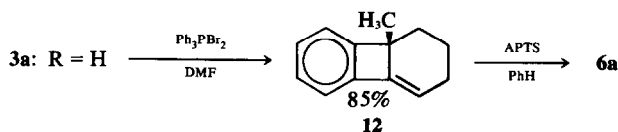


SCHÉMA 4

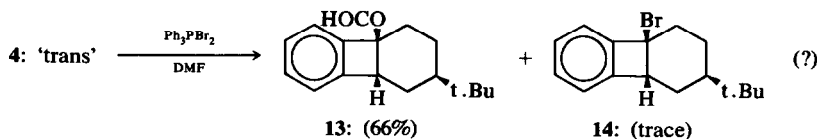


SCHÉMA 5

groupe. Ces contraintes stériques empêchent l'évolution du cation correspondant, similaire à **15**, vers l'hydrocarbure **5** (par contre, ces interactions n'apparaissent pas pour l'éthylénique correspondant à l'essai n° 3). Par ailleurs, dans l'essai n° 4, bien que le cation **15** n'ait aucune tendance à subir une transposition, il est cependant suffisamment réactif pour réaliser une substitution électrophile sur le solvant (hydrocarbure aromatique).

Quant à la formation des tosylates **6**, les différents résultats exposés ci-dessus sont en accord avec le mécanisme représenté sur le Schéma 7.

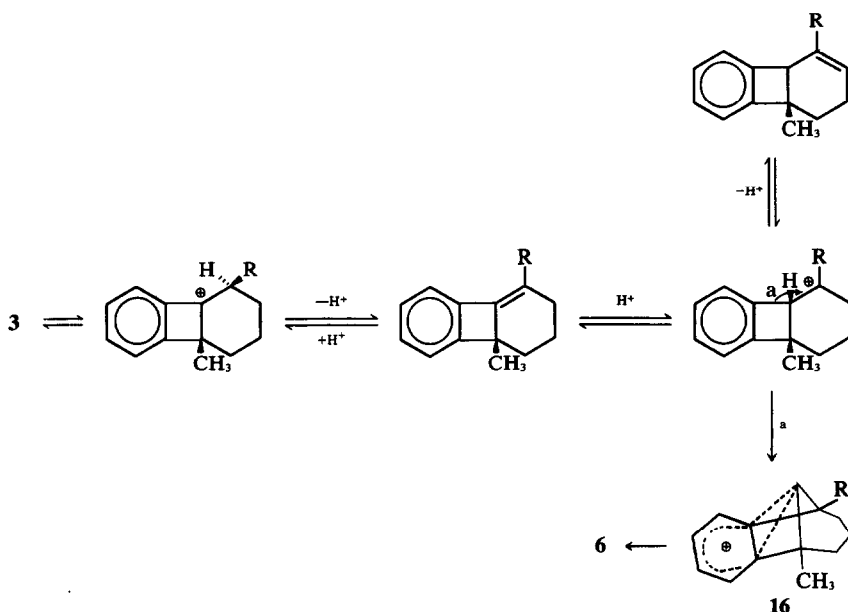


SCHÉMA 7

La participation du noyau aromatique dans des cations du même type que **16** a été mise en évidence.⁹ La formation des sulfates, lorsque l'acide utilisé est H_2SO_4 , doit être due à un mécanisme tout à fait semblable.

La comparaison des essais n° 1, 7, 8, 9 et 10 montre que lorsque le cycle saturé des alcools **1** possède six atomes de carbone, le passage de $R = H$ à $R = CH_3$ modifie totalement le cours de la réaction. Par contre, ce phénomène n'est pas observé lorsque le cycle saturé est en C_7 .

Il paraît donc raisonnable de penser que l'évolution des carbures **5** est liée à la tension existant dans la molécule, que l'introduction d'un méthyle à la place d'un hydrogène à la jonction des cycles apporte des interactions supplémentaires et provoque une augmentation de contraintes suffisante pour rendre l'insaturation réactive vis-à-vis des protons lorsque le cycle saturé ne comporte que six atomes.

Etude de quelques alcools polycycliques comportant le motif benzocyclobuténique

Nous avons soumis au traitement décrit ci-dessus, quelques uns des alcools obtenus à partir du naphytène-1.²

Ainsi **17** et **18** conduisent aux hydrocarbures éthyléniques **19** et **20** avec de bons rendements (Schéma 8).

Soulignons que l'hydrocarbure **20** est très instable, à l'encontre de **19** que l'on peut conserver assez aisément.

Avec les alcools possédant un cycle saturé à six atomes et un méthyle à la jonction des cycles, nous

retrouvons la transposition observée précédemment. Ainsi, les alcools **21** conduisent aux tosylates **22** (Schéma 9).

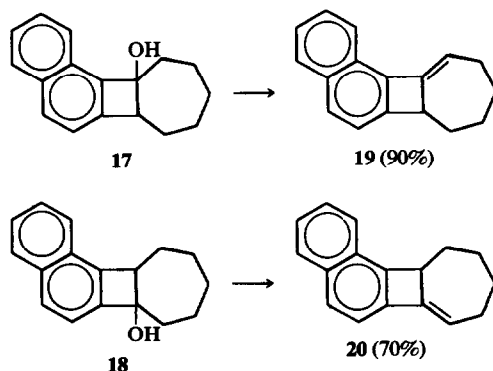


SCHÉMA 8

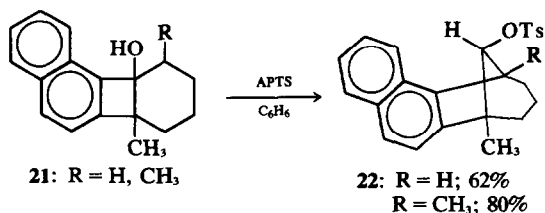


SCHÉMA 9

Enfin, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement d'alcools ne possédant pas, en α de l'hydroxyle, d'hydrogène susceptible d'être éliminé au cours de l'action des acides, des réarrangements de squelette pouvant être attendus. En fait, les seuls produits formés proviennent d'une substitution électrophile sur le solvant utilisé pour réaliser la deshydratation (Schéma 10).

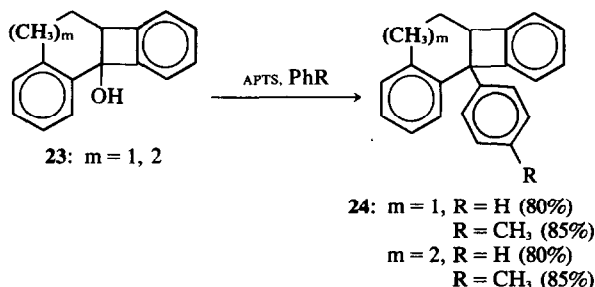


SCHÉMA 10

Le cation intermédiaire n'a donc aucune tendance à subir un réarrangement mais sa réactivité est suffisante pour lui permettre de réaliser une substitution électrophile.

CONCLUSION

Cette étude montre que les alcools benzocyclobuténiques, aisément accessibles par condensation arynique, constituent de bonnes matières premières pour la préparation de la plupart des carbures éthyléniques correspondants (il suffit de les soumettre à l'action de l'APTS ou de Ph₃PBr₂-DMF). Un certain nombre d'entre eux sont également de bons intermédiaires de synthèse de dérivés de benzobicyclo[3,2,1] octénol-12 peu accessibles par ailleurs.

Les mécanismes intervenant au cours de l'action d'un acide sur ce type d'alcool sont grandement fonction de la structure du produit de départ et ne semblent pas, a priori, totalement prévisibles.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Laser Raman Coderg T 800, Laser He/Ne 6328 Å 50 mW; les spectres IR à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457; les spectres UV, dans EtOH, avec un spectrophotomètre Beckman DK-2A; les spectres de RMN (sauf indication contraire, dans

le CCl₄) sur un appareil Varian A-60 ou un appareil Jeol C 60 HL; les déplacements chimiques étant exprimés en δ ppm à partir du TMS et les constantes de couplage en Hz; les CPV analytiques sont réalisées sur des appareils Girdel 75 CD/PT, Girdel 3000 ou Carlo-Erba GI 452, détecteurs à ionisation de flamme.

Nous avons suivi le déroulement des réactions et contrôlé la pureté des produits à l'aide de chromatoplaques CCM de gel de silice Kieselgel G. Merck. Le Kieselgel 0-05-0-2 mm pour la séparation par adsorption chromatographique sur colonne est aussi un produit Merck. Les éluants sont toujours des mélanges éther de pétrole—Et₂O.

Les produits décrits par leur formule élémentaire ont été analysés pour les éléments indiqués et donnent des résultats en accord avec la théorie à $\pm 0.3\%$ près. Les points de fusion sont instantanés.

Modes opératoires généraux

Deshydratation. Méthode A: 2 mM d'alcool à deshydrater en solution dans 75 cm³ de benzène anhydre sont

portés à reflux dans un appareil de Dean-Stark pendant le temps indiqué, en présence d'un peu d'acide paratoluène sulfonique. Après traitement habituel (lavage avec une solution de NaHCO₃, extraction, séchage et évaporation des solvants sous vide), on obtient l'éthylénique correspondant. *Méthode B:* A une solution de triphénylphosphine (3 mM) dans le DMF (10 cm³), on additionne une solution de brome (3 mM) dans le DMF (10 cm³), puis l'alcool (2 mM) dissous dans le DMF. L'agitation est maintenue durant le temps indiqué pour chaque cas, sous atmosphère d'azote. Le milieu réactionnel est alors dilué par H₂O et traité comme précédemment.

Préparation des tosylates: On opère dans les mêmes conditions que pour la méthode de deshydratation A; on utilise ici les quantités d'APTS données dans la partie théorique.

Action de l'acide paratoluène sulfonique sur les alcools 1 dans le benzène ou le toluène

5; m = 0, R = R² = R³ = H, R¹ = CH₃ (essai n° 2); Méthode A (3 h) C₁₆H₂₀ (anal. C, H). IR (film): ν C=C = 1690 cm⁻¹ (faible) RMN (CCl₄): 0.71; 1.07; 1.12 et 1.15 (12H, 4s: -CH₃); 1.39 (2H, s, -CH₂); 3.33 (1H, d, J = 2 Hz: -CH benzylique); 5.47 (1H, d, J = 2 Hz: C=CH); 6.97 (4H, s: aromatiques). UV (EtOH): λ_{max} nm (log ϵ): 298 (3.79); 289.5 (3.76); 256 (4.15); 249 (4.22); 226 (3.88).

5; m = 0, R = R¹ = R² = H, R³ = t-Bu (essai n° 3) est obtenu par la méthode A (60 min). C₁₆H₂₀ (anal. C, H). IR (film): ν C=C = 1695 cm⁻¹ (faible). Raman (CCl₄): ν C=C =

1695 cm^{-1} (forte). RMN (CCl_4): 0.92 (9H, s,t.Bu); 1.0–2.67 (5H, m: $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}$); 3.26–3.67 (1H, m: $-\text{CH}$ benzylique); 5.50–5.75 (1H, m: $\text{H}-\text{C}=\text{C}$); 6.92 (4H, s: aromatiques). UV (EtOH): λ_{max} nm (log ϵ): 297 (3.60); 288 (3.60); 255.5 (4.04); 247 (4.10); 225 (3.98).

7; Z = H (essai n° 4); Méthode A (2 h 30 min). F = 74–5°. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$ (anal. C, H). RMN (CCl_4): 0.81 (9H, s: t.Bu); 0.9–1.50 et 1.7–2.25 (7H, 2m: CH_2-CH); 3.67 (1H, t, J = 3.5 Hz: $-\text{CH}$ benzylique); 6.9–7.4 (9H, m: aromatiques). UV (EtOH): λ_{max} nm (log ϵ): 273 (3.30); 266.5 (3.34); 260.5 (3.21).

7; Z = CH_3 (essai n° 4); Méthode A (60 min de chauffage dans le toluène) $\text{C}_{23}\text{H}_{28}$ (anal. C, H). RMN (CCl_4): 0.81 (9H, s: t.Bu); 0.9–1.5 et 1.7–2.25 (7H, 2m: $-\text{CH}_2-\text{CH}$); 2.27 (3H, s: $-\text{CH}_3$); 3.64 (1H, t, J = 3.5 Hz: $-\text{CH}$ benzylique); 6.84–7.34 (8H, m: aromatiques). UV (EtOH): λ_{max} nm (log ϵ): 273 (3.38); 266.5 (3.41); 260 (3.27).

5; m = 0; R = R' = R'' = H, R'' = CH_3 (essai n° 5); Méthode A (3 h) $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (anal. C, H). RMN (CCl_4): 0.92 (3H, d, déformé: $-\text{CH}_3$); 1.0–2.50 (5H, m: $-\text{CH}_2-\text{CH}$); 3.07–3.71 (1H, m: $-\text{CH}$ benzylique); 6.14–6.46 (1H, m: $\text{HC}=\text{C}$); 6.7–7.17 (4H, m: aromatiques). UV (EtOH): λ_{max} nm (log ϵ): 297 (3.24); 289 (3.27); 255.5 (4.13); 248 (4.14); 226 (3.92).

5; m = 0, R = R' = H, R'' = R'' = CH_3 (essai n° 6); Méthode A (2 h) $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (anal. C, H). IR (film): $\nu\text{C}=\text{C} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (faible). RMN (CCl_4): 1.02 et 1.10 (6H, 2s: $-\text{CH}_3$); 1.17–2.1 (4H, m: $-\text{CH}_2$); 3.45–3.89 (1H, m: $-\text{CH}$ benzylique); 5.45–5.65 (1H, m: $\text{HC}=\text{C}$); 6.92 (4H, s: aromatiques). UV (EtOH): λ_{max} nm (log ϵ): 297 (3.66); 288 (3.68); 255.5 (4.08); 247 (4.20); 225.5 (3.90).

6a; R = H (essai n° 7); Méthode A (2 h). F = 80°. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ (anal. C, H, S). IR (KBr): $\nu\text{tosylate} = 1190$ et 1180 cm^{-1} . RMN (CCl_4): 0.8–2.2 (6H, m: $-\text{CH}_2$); 1.07 et 2.42 (6H, 2s: $-\text{CH}_3$); 2.97–3.25 (1H, m: $-\text{CH}$ benzylique); 4.37 (1H, d, J = 5 Hz): $\text{H}-\text{C}-\text{OTs}$); 6.9 à 7.7 à 7.97 (8H, 2m: aromatiques). UV (EtOH): λ_{max} nm (log ϵ): 272 (3.14); 264.5 (3.18); 260 (3.07). Pour la stéréochimie, cf. référence 4.

6b; R = CH_3 (essai n° 8); voir référence 4.

5; m = 1, R = CH_3 , R' à R'' = H (essai n° 10); Méthode A (2 h). $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (anal. C, H). IR (film): $\nu\text{C}=\text{C} = 1690 \text{ cm}^{-1}$. RMN (CCl_4): 1.1–2.4 (8H, m: $-\text{CH}_2$); 1.40 (3H, s: $-\text{CH}_3$); 5.86 (1H, t, J = 6.5 Hz: $\text{H}-\text{C}=\text{C}$); 7.02 (4H, s: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ϵ): 298 (3.74); 289 (3.66); 259 (4.11); 249 (4.17); 225 (3.81).

Réaction du Schéma 2

8; préparé par la Méthode B (3 h, 25°). $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (anal. C, H). IR (film) $\nu\text{C}=\text{C} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (très faible). Raman (CCl_4) $\nu\text{C}=\text{C} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (forte). RMN (CCl_4): 1.2–2.5 (6H, m: $-\text{CH}_2$); 1.4 et 1.82 (6H, 2s: $-\text{CH}_3$); 7.0 (4H, s: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ϵ): 299 (3.70); 289 (3.73); 262 (4.05); 253 (4.10); 225.5 (3.83).

Méthode A: 60 min

Alcool/APTS	8 + 9	6b	3b
2/1	32% (66/34)	43%	25%
2/15	36% (51/49)	56%	8%

8 + 9; $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (anal. C, H). IR (film) $\nu\text{C}=\text{C} = 1700$ et 1665 cm^{-1} (faible). RMN (CCl_4): 1.2–2.5 (m: $-\text{CH}_2$); 1.4; 1.45 (6H, 2s: $-\text{CH}_3$); 1.84 (6H, s large: $-\text{CH}_3$); 3.30 (s: $-\text{CH}$ benzylique); 5.34–5.55 (m: $\text{H}-\text{C}=\text{C}$); 7.0 (4H, s: aromati-ques).

6b; identifié comme précédemment.⁴ Formation du tosylate 6b: méthode A, mais dans le benzène saturé d'eau. Identifié comme ci-dessus.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool 3b dans le benzène anhydre (Schéma 3): Une solution de 500 mg de l'alcool 3b dans 100 ml de benzène anhydre est traitée pendant 40 mn à 25° par 1 ml de H_2SO_4 concentré. L'extraction du milieu réactionnel, dilué à l'eau, donne, après purification sur colonne, 500 mg de sulfate 10 (85%).

10; F = 161–162°. $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{SO}_4$ (anal. C, H, S). IR (KBr) $\nu\text{SO}_2 = 1190 \text{ cm}^{-1}$ (forte). RMN (CDCl_3): 0.9–2.1 (6H, m: $-\text{CH}_2$); 1.44 (6H, s: $-\text{CH}_3$); 4.56 (1H, s: $\text{H}-\text{C}-\text{OSO}_2$); 7.0–7.4 (4H, m: aromatiques). UV: λ_{max} nm (log ϵ): 271.5 (3.32); 264.5 (3.30); 259 (3.12).

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool 3b dans le benzène saturé d'eau. On opère comme ci-dessus, en utilisant du benzène saturé d'eau. La chromatographie sur colonne de silice permet d'isoler 10 (70%) identifié par ses constantes spectrales au substrat obtenu dans le benzène anhydre (vide supra), 11 (18%) identifié par ses données spectrales. Ces dernières sont identiques à celles enregistrées pour le même alcool mais obtenu par réduction du tosylate 6b, cf réf 4. Cet alcool est également préparé par hydrolyse du sulfate 10 après 8 jours de reflux dans EtOH/ H_2O en présence de H_2SO_4 .

Réaction du Schéma 4

12 est obtenu par la méthode B (24 h à 25°). $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (anal. C, H). IR (film): $\nu\text{C}=\text{C} = 1675 \text{ cm}^{-1}$ (faible). RMN (CCl_4): 1.2–2.5 (6H, m: $-\text{CH}_2$); 1.42 (3H, s: $-\text{CH}_3$); 5.68 (1H, t, J = 3.5 Hz); 7.05 (4H, s: aromatiques). UV: λ_{max} nm (log ϵ): 297 (3.70); 289 (3.73); 257 (4.03); 250 (4.11); 223 (3.92).

6a; obtenu par la méthode A (2 h); identifié par ses constantes spectrales au tosylate 6a, essai n° 7.

Réaction du Schéma 5

13; Méthode B (5 h, 25°). $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ (anal. C, H). IR (film) $\nu\text{C}=\text{O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$. RMN (CCl_4): 0.84 (9H, s: t.Bu); 1.0 à 1.5 et 1.75 à 2.5 (7H, 2m: $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}$); 3.75 (1H, t, J = 3.5 Hz: CH benzylique); 7.0–7.4 (4H, m: aromatiques); 7.92 (1H, s: $\text{H}-\text{CO}$). UV λ_{max} nm (log ϵ): 273 (3.19); 266 (3.20); 260 (3.02).

Réaction du Schéma 8

19; Méthode A (2 h). F = 69–70°. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$ (anal. C, H). IR (KBr) $\nu\text{C}=\text{C} = 1685 \text{ cm}^{-1}$ (faible). Raman (en poudre) $\nu\text{C}=\text{C} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (forte). RMN (CCl_4): 0.9–2.5 (8H, m: $-\text{CH}_2$); 3.55–4.0 (1H, m: CH benzylique); 6.05 (1H, t, dédoublé, J = 6 Hz: $\text{H}-\text{C}=\text{C}$); 6.9–7.8 (6H, m: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ϵ): 341 (3.77); 333 (3.50); 327 (3.62); 313 (3.76); 300 (3.69); 252 (4.30); 239 (4.39).

20; Méthode A (30 min). $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$ (anal. C, H). IR (CCl_4) $\nu\text{C}=\text{C} = 1695 \text{ cm}^{-1}$. RMN (CCl_4): 1.0–2.7 (8H, m: $-\text{CH}_2$); 3.66–4.1 (1H, m: CH benzylique); 5.88 (1H, t, J = 6 Hz: $\text{H}-\text{C}=\text{C}$); 7.0–7.9 (6H, m: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ϵ): 307 (3.52); 295 (3.60); 283 (3.52); 267 (3.78); 259.5 (4.29); 251 (4.22); 243 (4.03); 229 (4.05). L'étude du système vinylnaphtalène en rapportée.¹⁰

Réaction du Schéma 9

22; R = H (3 h). F = 139–140°. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ (anal. C, H, S). IR (KBr) $\nu\text{tosylate} = 1180$ et 1190 cm^{-1} . RMN (CDCl_3): 0.8–2.3 (6H, m: $-\text{CH}_2$); 1.16 et 2.44 (6H, 2s: $-\text{CH}_3$); 3.6–3.86 (1H, m: CH benzylique); 4.51 (1H, d, J = 5 Hz: $\text{H}-\text{C}-\text{OTs}$); 7.07–8.0 (10 H, m: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ϵ): 323 (3.26); 315 (3.02); 309 (3.17); 293.5 (3.66); 286 (3.75); 281 (3.75); 275 (3.74); 230 (5.0).

22; R = CH₃ (1 h). F = 115–116°. C₂₅H₂₆O₃S (anal. C, H, S). IR (CCl₄): ν_{tosylate} = 1180–1190 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 0.7–2.0 (6H, m: -CH₂); 1.2, 1.5 et 2.41 (9H, 3s: -CH₃); 4.48 (1H, s: H-COTs); 7.0–8.1 (10H, m: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ε): 324 (3.17); 316 (2.95); 309.5 (3.09); 293.5 (3.60); 287 (3.72); 282 (3.70); 276 (3.70); 230 (5.01).

Réaction du Schéma 10

24; m = 1, R = H; méthode A (4 h). C₂₂H₁₈ (anal. C, H). RMN (CCl₄): 1.85–2.68 (4H, m: -CH₂); 3.8 (1H, t, J = 4 Hz: -CH benzylique); 6.7–7.24 (13 H, m: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ε): 274 (3.26); 267.5 (3.30); 261 (3.17).

24; m = 1, R = CH₃; Méthode A (2 h). C₂₃H₂₀ (anal. C, H). RMN (CCl₄): 1.9–2.7 (4H, m: CH₂); 2.27 (3H, s: CH₃); 3.78 (1H, t, J = 4 Hz: CH benzylique); 6.8–7.2 (12H, m: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ε): 274 (3.34); 267.5 (3.41); 261.5 (3.26).

24; m = 2, R = H; Méthode A (2 h 30'). C₂₃H₂₀ (anal. C, H). RMN (CCl₄): 1.05–2.80 (6H, m: CH₂); 3.4–3.78 (1H, m: CH benzylique); 6.6–7.6 (13H, m: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ε): 273.5 (3.26); 267.5 (3.34); 261 (3.18).

24; m = 2, R = CH₃; Méthode A (30 min). C₂₄H₂₂ (anal. C, H). RMN (CCl₄): 0.9–2.75 (6H, m: CH₂); 2.2 (3H, s: CH₃); 3.4–3.78 (1H, m: CH benzylique); 6.5–7.5 (12H, m: aromatiques). UV λ_{max} nm (log ε): 273.5 (3.36); 267 (3.40); 260.5 (3.28).

Remerciements—Nous remercions M. Dorme et ses

collaborateurs (laboratoire de Microanalyse de Paris VI) pour la réalisation des analyses centésimales ainsi que M. Bourguignon pour l'enregistrement des spectres de RMN.

L'un de nous (M.S.M.) remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur de Syrie pour son aide financière.

BIBLIOGRAPHIQUE

- ¹P. Caubere, M. S. Mourad et G. Guillaumet, *Tetrahedron* **29**, 1843 (1973) et Réf 2
²P. Caubere et M. S. Mourad, *Bull. Soc. Chim. Fr.* sous presse, 1974
³P. Caubere, M. S. Mourad et G. Guillaumet, *Tetrahedron* **29**, 1851 (1973) et Réf 5
⁴P. Caubere et M. S. Mourad, *J.C.S. Chem. Comm.* 1238 (1972)
⁵P. Caubere, N. Derozier et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 302 (1971)
⁶A. Courtois, J. Protas, M. S. Mourad et P. Caubere, à paraître
^{7a}M. E. Herr et R. A. Johnson, *J. Org. Chem.* **37**, 310 (1972) et références citées; ^{7b}D. Levy et R. Stevenson, *J. Org. Chem.* **30**, 3469 (1965)
⁸L. Bang et G. Ourisson, *Tetrahedron* **29**, 2097 (1973)
⁹Y. Hata et H. Tanida, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1170 (1969) et références citées
¹⁰L. H. Klemm, H. Ziffer, J. W. Sprague et W. Hodes, *J. Org. Chem.* **20**, 190 (1955)