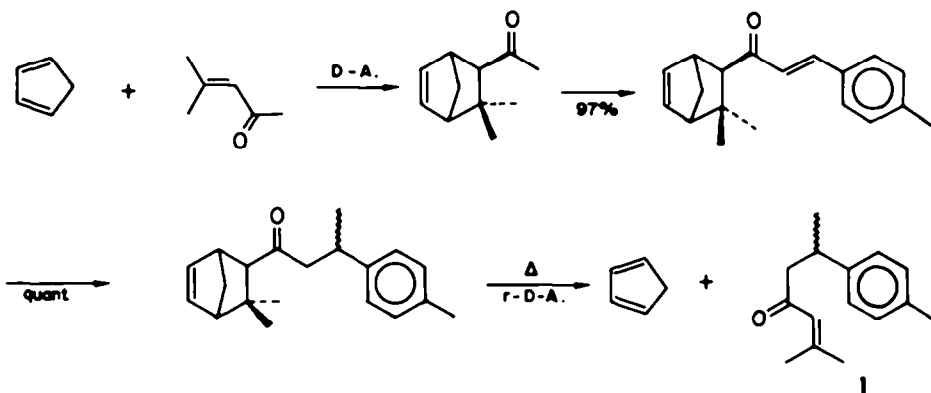


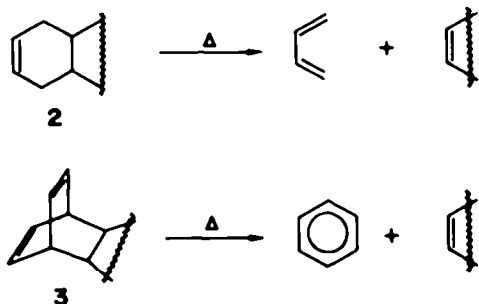
Si, à un certain stade d'une synthèse projetée, on dispose d'un diénophile sur lequel on ne peut effectuer la réaction ou la séquence prévue, on le transforme d'abord en un adduit sur lequel on réalise cette même suite d'opérations. L'adduit modifié est finalement thermolysé, ce qui permet de récupérer un diénophile également modifié, produit final ou intermédiaire de la synthèse. Dans le cas d'un pseudo-adduit la fragmentation a l'avantage d'être irréversible (par définition).

La synthèse de l'*ar*-turmérone ¹¹ illustre, dans le domaine des composés naturels, la stratégie décrite ci-dessus.



En masquant la double liaison de l'oxyde de mesityle, par réaction de Diels-Alder, il devient possible d'effectuer sur cet adduit, avec d'excellents rendements, une crotonisation suivie d'une addition de Michæl d'un organomagnésien. L'adduit ainsi modifié est finalement thermolysé pour conduire à 1.

La stratégie précédente n'est cependant pas la seule qui puisse être suivie, étant donné qu'une réaction de rétro-Diels-Alder n'est pas toujours précédée dans la séquence d'une réaction de Diels-Alder. Il en est ainsi lorsque les thermolyses sont réalisées sur des molécules des types 2 ou 3, dont la préparation ne fait généralement pas appel au butadiène-1,3 et jamais au benzène en vue de les obtenir par réaction de Diels-Alder.



Le diène ne jouant le plus souvent qu'un rôle temporaire, on utilise une molécule accessible, en général un

diène cyclique (cyclopentadiène, furanne, anthracène), stabilisé par résonance. La coupure thermique conduit à un gain énergétique qui permettra éventuellement d'opérer à une température plus basse. Dans quelques cas néanmoins (voir plus loin), c'est la partie diénique qui justifie la synthèse et c'est donc elle qui est modifiée puis récupérée dans l'étape de thermolyse.

On verra que beaucoup de composés, trop fragiles pour être obtenus dans les milieux réactionnels conventionnels, ont ainsi été préparés par cette excellente méthode.

On doit enfin constater que cette réaction thermique, réalisée le plus souvent dans des conditions aléatoires, ni isothermes (températures très mal définies), ni isobares, constitue une décomposition de type monomoléculaire, obéissant à une cinétique du 1^{er} ordre.

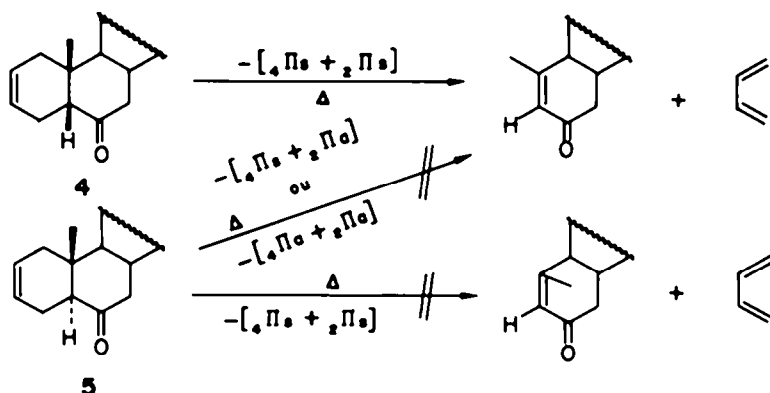
MÉCANISME

L'étude du mécanisme de la réaction de rétro-Diels-Alder ne peut être dissociée de celle de la réaction de

Diels-Alder pour laquelle ont été consacrés de très nombreux travaux depuis plus de 40 ans.

Le mécanisme par étapes, faisant intervenir un biradical intermédiaire, est abandonné dans la quasi-généralité des cas. Il semble raisonnable d'admettre actuellement un mécanisme concerté auquel n'est pas associé un état de transition cyclique symétrique, de type aromatique. Les travaux récents de Dewar,¹² de Walsh,¹³ et de Nguyễn Trong Anh¹⁴ font ainsi réurgir l'idée originelle émise par Woodward et Katz en 1959,¹⁵ à savoir que la formation des liaisons se fait en deux stades qui précèdent et suivent l'état de transition, mais qui ne sont pas cependant séparés au point de pouvoir écrire un intermédiaire biradicalaire conventionnel. Cet état de transition non synchrone évite ainsi de distinguer deux étapes (qui auraient chacune leur durée de vie) et permet de prévoir, en accord avec l'expérience, l'orientation de ces cycloadditions¹⁴ par les interactions des orbitales frontières.

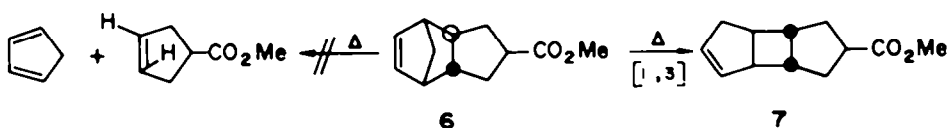
Ces réserves concernant la nature de l'état de transition étant faites, on peut adopter la terminologie définie pour les réactions péricycliques¹⁶ et considérer que les thermolyses du type rétro-Diels-Alder sont des réactions $-[4\pi s + 2\pi s]$ thermiquement permises (réactions repérées aussi par $-\{\pi^2 s + \pi^2 s + \pi^2 s\}$). Un exemple intéressant, dû à Nace,¹⁸ qui illustre ce type de réaction, apporte deux précisions complémentaires: à la différence du stéroïde 4, l'isomère 5 est stable jusqu'à plus de 400°, montrant ainsi que le second mode thermiquement permis (réaction type $-[4\pi a + 2\pi a]$) n'est pas observé,



de même que la réaction $[-4\pi_s + 2\pi_s]$ qui correspondrait à une transformation de type photolytique.

Un autre exemple plus récent de Clemans¹⁹ converge avec le précédent: le composé 6 ne donne pas par chauffage une réaction de rétro-Diels-Alder (type $[-4\pi_s + 2\pi_s]$) ce qui mènerait à une impossibilité structurale (*trans*-cyclopentène), mais par contre une réaction sigmatropique-[1,3] ce qui conduit à l'isomère 7.

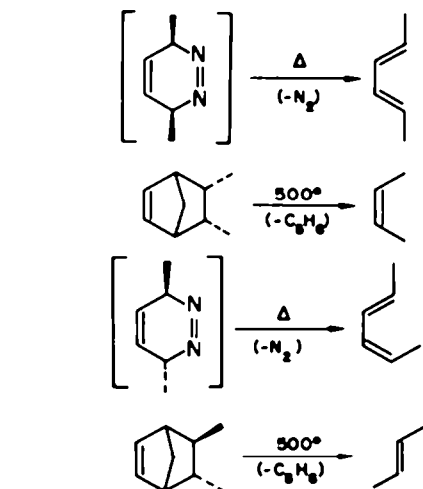
état de transition biradicalaire. De tels mécanismes ont été envisagés en particulier dans le cas de systèmes bicycliques lorsque le processus électrocyclique normal était interdit;³⁰⁻³² en conséquence, lorsqu'on opère à haute température, il devient hasardeux de postuler la stéréospécificité des réactions de rétro-Diels-Alder, en particulier si l'écart entre les énergies d'activation de deux mécanismes, l'un concerté et l'autre radicalaire, est



En corollaire de la stéréospécificité bien connue de la réaction de Diels-Alder qui découle des remarques précédentes et de bien d'autres travaux²⁰⁻²² il semble bien vérifié maintenant que ce caractère soit maintenu lors de la réaction inverse de rétro-Diels-Alder, du moins si l'on en juge par les quelques travaux publiés dans ce domaine.^{6,23-29}

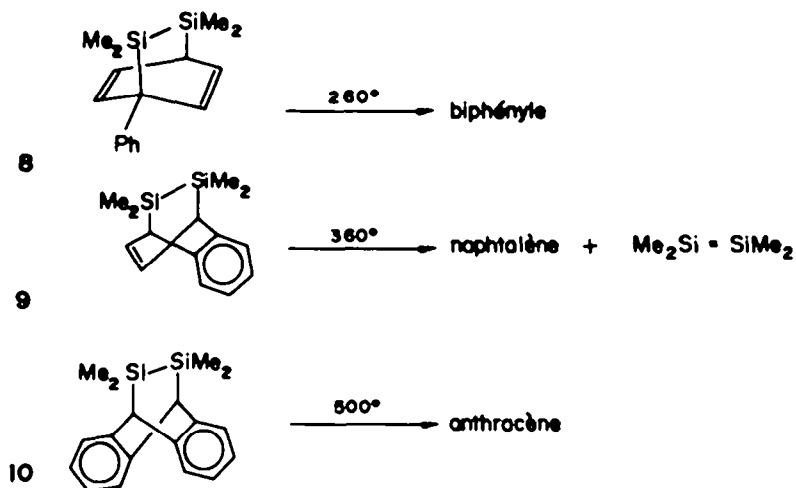
faible. Dans le domaine très voisin des isomérisations par sigmatropie observées vers 300° avec quelques dérivés du méthylène-5-bicyclo[2.2.1]heptène, Dana³³ est conduit à supposer l'existence simultanée de mécanismes compétitifs du même type.

La règle d'endocité, observée avec certains diènes dès 1937 par Alder et interprétable par le jeu des affinités orbitales diène/dièneophile, traduit dans la pratique les différences quelquefois mesurées pour des couples d'isomères *endo/exo* de l'énergie d'activation (théorie des collisions) ou de l'enthalpie libre d'activation (ΔG_0^\ddagger), ce dernier paramètre thermodynamique étant calculable à partir de l'enthalpie standard d'activation (ΔH_0^\ddagger) et de l'entropie standard d'activation (ΔS_0^\ddagger) de ces réactions. La détermination, à partir de mesures cinétiques, des coefficients numériques de l'équation d'Arrhenius, a été effectuée pour un certain nombre de réactions de rétro-Diels-Alder.^{13,28,30,34-40} En étudiant les couples d'isomères *endo/exo*, on observe des vitesses de fragmentation différentes, conséquence (ou cause) d'énergies d'activation elles-mêmes différentes.²⁸ Sur ce principe repose la préparation de l'*exo* dicyclopentadiène thermiquement plus stable ($E_a = 38.5 \text{ kcal mole}^{-1}$) que l'isomère *endo* ($E_a = 34.0 \text{ kcal mole}^{-1}$).³⁴ L'équation d'Arrhenius permet du reste d'évaluer simplement, à température donnée, l'influence sur la vitesse de fragmentation d'une variation choisie de l'énergie d'activation. Quant aux valeurs des entropies standard d'activation, elles sont en général peu élevées, positives^{20,21} ou négatives.⁴⁰



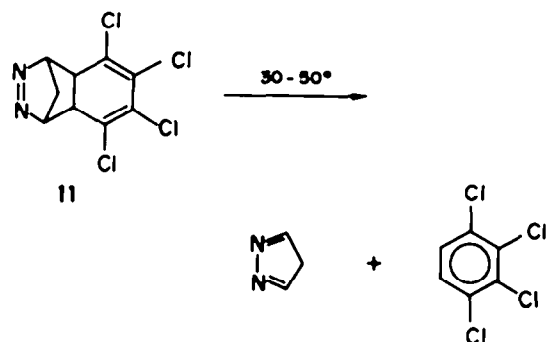
L'isomérisation *cis-trans* cyclanique présente dans l'adduit de départ, transmuée en isomérisation *cis-trans* éthylénique après coupure, cadre bien avec un état de transition évoluant suivant le principe de microréversibilité soit vers l'addition, soit au contraire vers la séparation de ses composants. Il serait néanmoins nécessaire de disposer d'exemples plus nombreux pour généraliser cette propriété, d'autant plus que les produits issus dans certains cas de la réaction de Diels-Alder sont explicables par un

Les considérations précédentes ont guidé certains auteurs à la recherche d'adduits dont la thermolyse serait possible à plus basse température pour permettre l'obtention de composés relativement instables. Il semble que cette condition soit réalisée lorsque le diène formé est aromatique. Ainsi dans les exemples ci-dessous, dûs à

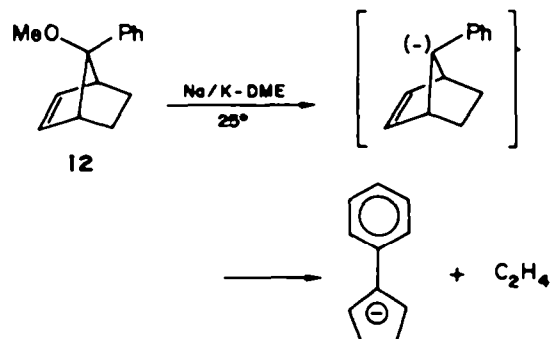


Roark et Peddle,⁴¹ on remarque que la stabilité thermique des composés 8, 9, 10 est d'autant plus faible que l'énergie de résonance de l'hydrocarbure aromatique formé est plus grande.

Ces observations concordent également avec la décomposition facile de 11³⁹ et les réactions faites au départ de divers dihydrobarrelènes qui seront vues plus loin.



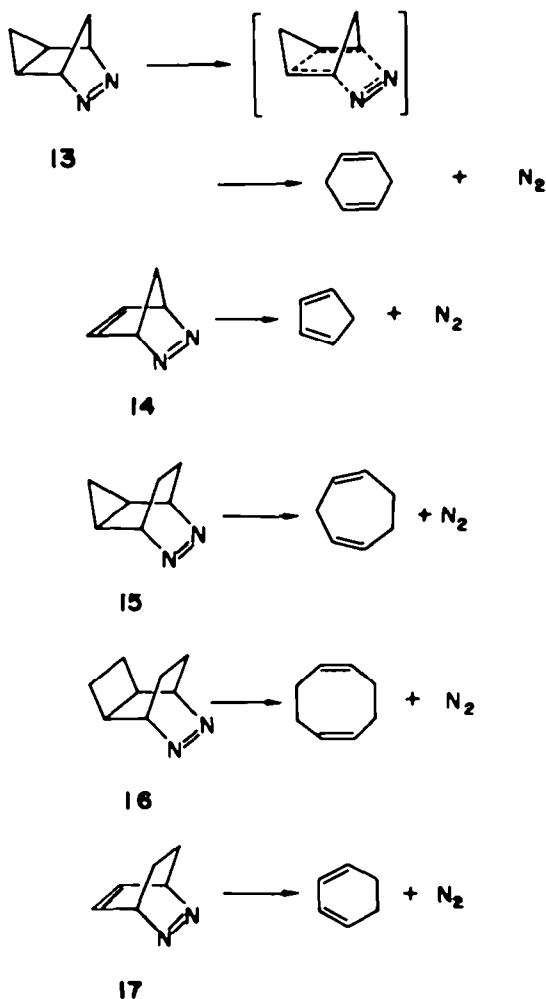
La recherche d'adduits se coupant à des températures modérées a conduit tout récemment Grutzner *et al.*⁴² à étudier l'emploi des carbanions, pour faciliter la rupture des liaisons. Dans l'exemple suivant, 12 est décomposé par action de l'alliage sodium-potassium à température ordinaire avec libération d'éthylène.

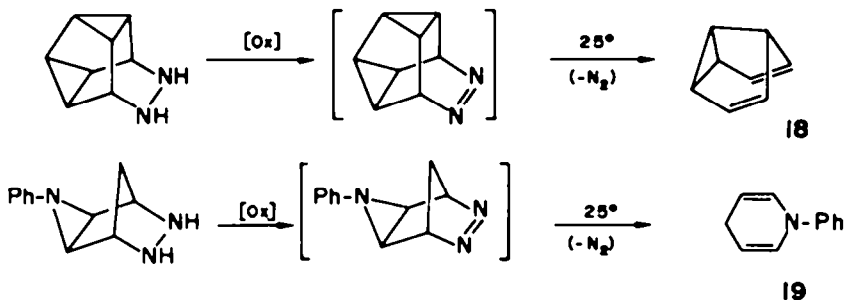


Ces auteurs prévoient d'autres applications en synthèse de l'emploi de tels carbanions pour accélérer les réactions de coupure thermique.

La thermolyse pourra être également grandement facilitée lorsque la rupture d'une liaison apportera une

diminution importante de la tension interne et des interactions stériques. Les exemples suivants, où sont comparées diverses décompositions thermiques, dont certaines sont du type rétro-homo-Diels-Alder, illustrent de tels cas: la vitesse de décomposition de 13 s'effectue 10¹¹ fois plus vite⁴³ que celle de 14; de même 15 et 16 se décomposent respectivement 10¹⁷ et 10⁶ fois plus vite que 17.^{40,44}



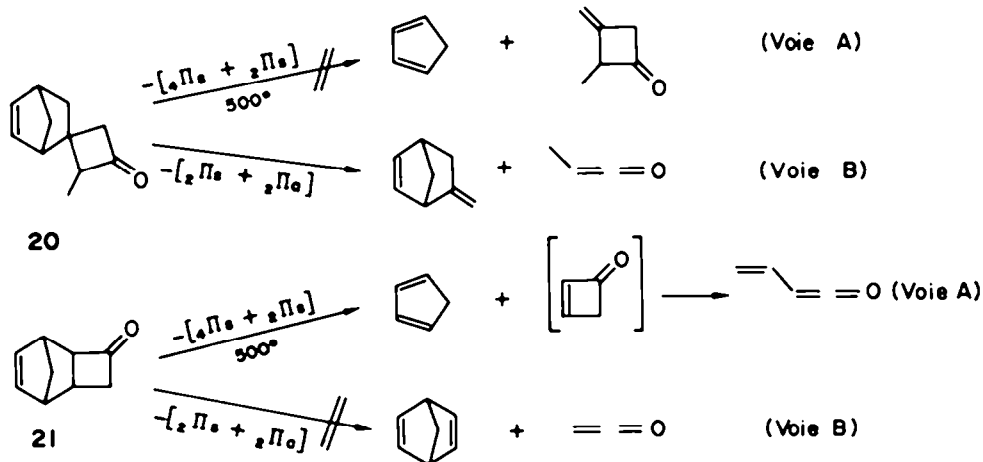


La géométrie presque idéale de l'état de transition rend encore plus facile ces thermolyses qui s'effectuent spontanément dès la température ordinaire. Ces réactions ont été appliquées à la synthèse du semi-bullvalène **18**⁴⁵ et d'hétérocycles azotés tels que **19**.⁷

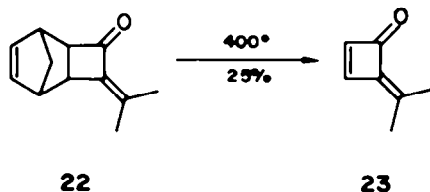
Enfin, ces coupures mettent quelquefois en relief la concurrence possible entre des réactions thermiquement favorables: le composé **20** se fragmente comme indiqué par la voie B tandis que le composé **21** se transforme suivant la voie A.⁴⁶

ment une réaction de rétro-Diels-Alder a été fréquemment utilisé, au cours des dernières années, pour accéder à de nombreux dérivés carbonyles α -éthyléniques, dont certains sont des composés naturels [cf. 1¹¹].

Ainsi, la préparation par Ichihara *et al.*⁴⁸ des époxydes de quinone **25** par décomposition des adduits **24** de ces composés avec le diméthylfulvène a ouvert la voie à une synthèse rapide, récemment publiée par cette même équipe, de la *dl*-phyllostine **26**, de la *dl*-époxydone **27** et de son épimère **28**.⁴⁹ Ces trois époxydes labiles, qui



Alors qu'il n'est pas possible dans ce dernier cas de s'arrêter au stade cyclobuténone par suite de la température à laquelle s'effectue la thermolyse, le gain de stabilité obtenu par délocalisation électronique dans le cas de l'isopropylidène-2 cyclobuténone **23** permet d'isoler celle-ci à partir du précurseur **22**.⁴⁷

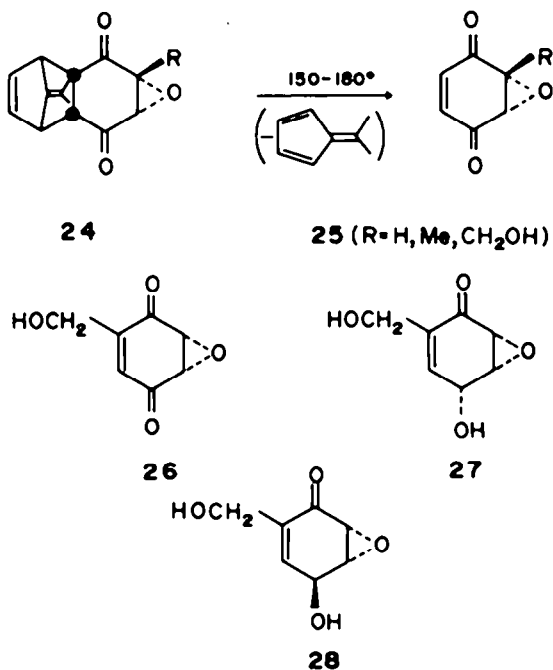


Tous ces résultats illustrent l'importance des facteurs structuraux et thermodynamiques concernant les adduits de type Diels-Alder dont la connaissance est souhaitable avant d'envisager les applications pratiques en synthèse de ces thermofragmentations.

APPLICATIONS RECENTES

Cétones et autres fonctions α -éthyléniques

Le blocage temporaire d'une double liaison par synthèse diénique avec un diène autorisant ultérieure-



existent à l'état naturel, sont obtenus par thermolyse entre 140 et 170°, les rendements étant compris entre 62 et 76%.

Ces derniers exemples⁴⁹ montrent également la possibilité, après synthèse diénique, de substituer indirectement l'hydrogène en α appartenant à la double liaison activée et momentanément bloquée.

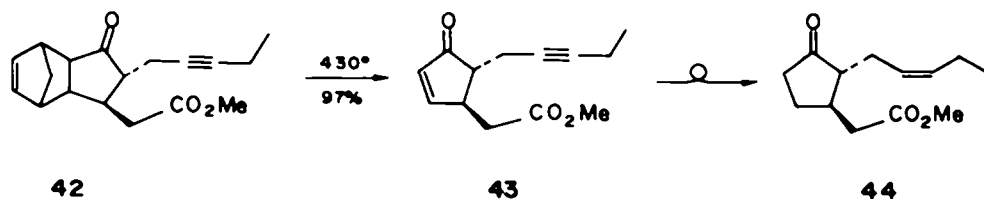
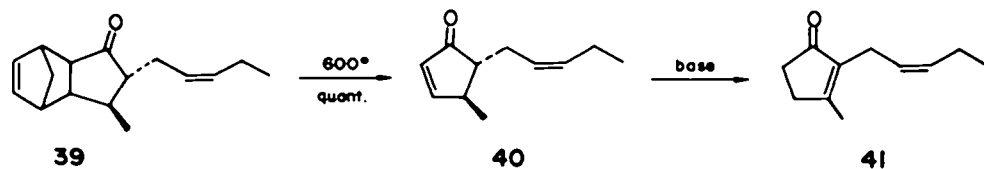
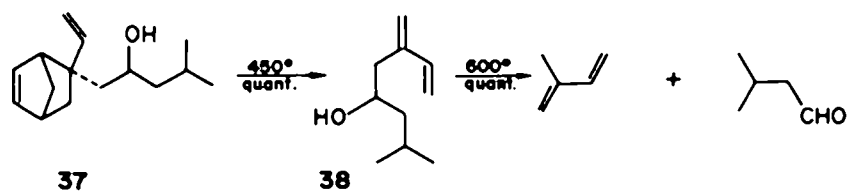
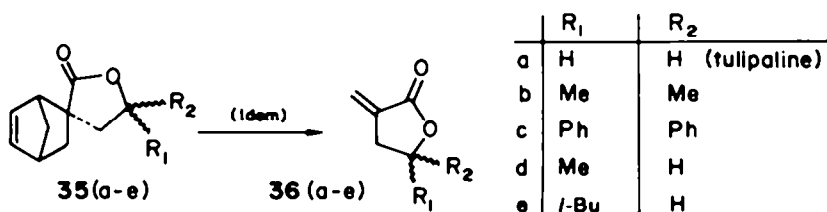
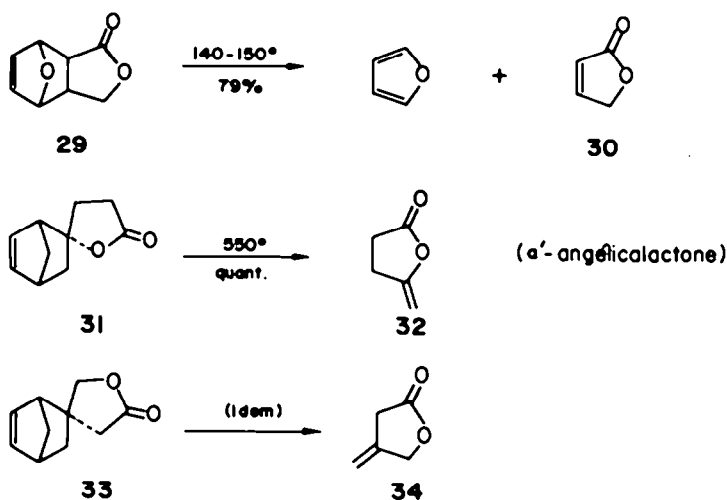
De même, l'obtention de la crotonolactone **30**, au départ de **29**⁵⁰ ou celle des α , β ou γ -méthylène-butylolactones **32**, **34** et **36**⁵¹ constitue une méthode de préparation d'un intérêt tout à fait comparable aux autres voies d'accès connues à ces composés. Les lactones **31**, **33** et **35** peuvent également servir d'intermédiaires dans

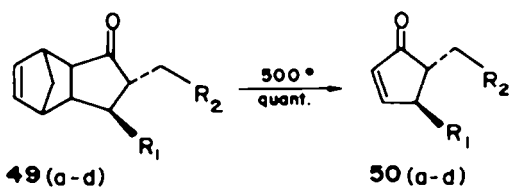
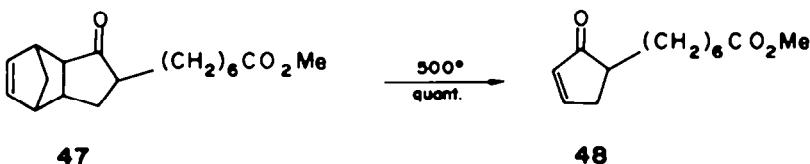
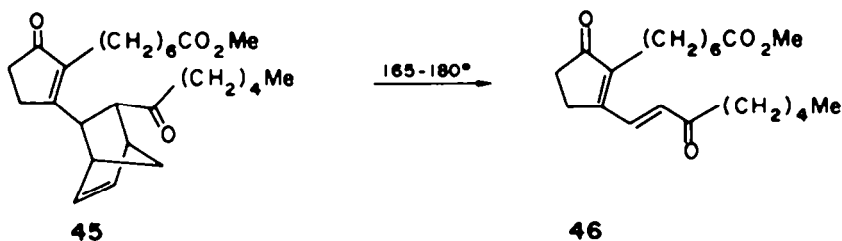
diverses synthèses. Ainsi **37**, issu de **35e**, conduit par thermolyse⁵² à l'ipsénol **38**, phéromone de coléoptère.

Ce dernier exemple est intéressant car il montre que dans la technique utilisée, ce n'est qu'à température plus élevée (600°) que **38**, qui a une structure de β -hydroxyoléfine, se coupe à son tour en isoprène et isovaléraldéhyde par une transformation sigmatropique caractéristique.

La jasmonone **41**⁵³ et le jasmonate de méthyle **44**⁵⁴ ont fait également l'objet de préparations *via* des réactions de rétro-Diels-Alder qui interviennent en cours de synthèse (**39** → **40** et **42** → **43**).

Dans le domaine des prostanoides, cette réaction a été



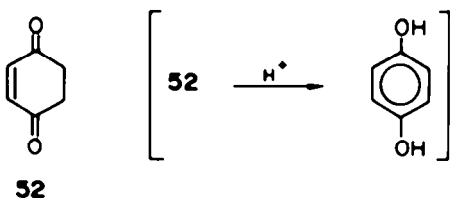
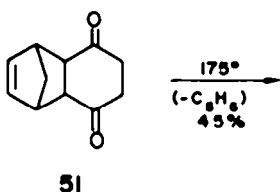


	R ₁	R ₂
a	<i>n</i> -Bu	Me
b	<i>n</i> -Bu	(CH ₂) ₄ CO ₂ Me
c	<i>n</i> -Oct	(CH ₂) ₆ Me
d	<i>n</i> -Oct	(CH ₂) ₅ CO ₂ Me

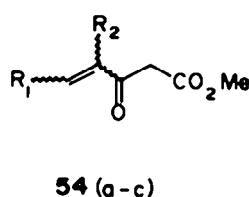
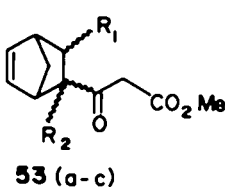
également utilisée pour générer au moment opportun soit la double liaison éthylénique $\Delta^{13,55}$ soit aussi Δ^{10} dans le cas des PG du type A.^{54,57}

Ces thermolyses, effectuées sur des composés de masse moléculaire élevée (45: M = 414) ont néanmoins permis d'isoler des structures peu stables apparentées aux PG des types A ou B.

De nombreux autres composés carbonylés ont ainsi été obtenus. Ainsi, la cyclohexènedione-1,4 52⁵⁸ préparée au départ de 51, bien que tautomère de l'hydroquinone, s'avère parfaitement stable dans les conditions de thermolyse utilisées, illustrant ainsi l'intérêt de cette méthode.

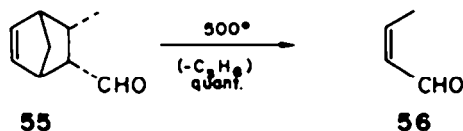


Sur ce principe, Stork⁵⁹ a décrit la préparation de trois β -cétoesters 54(a-c) par thermolyse des adduits 53(a-c).

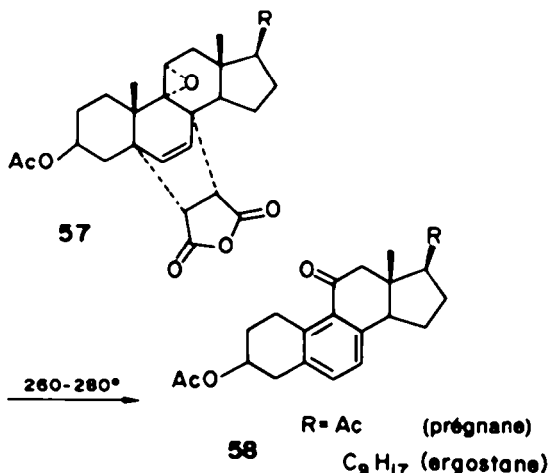


	R ₁	R ₂
a	H	H
b	H	Me
c	Me	H

La thermolyse de 55 constitue la première synthèse du *cis*-crotonaldéhyde pur 56,²⁹ molécule stable lorsque préparée dans ces conditions, en l'absence de solvants protiques.



Dans le domaine des stéroïdes, des cétones de la série 19-norergostane et 19-norprégnane 58 ont été synthétisées par thermolyse d'adduits maléiques d'époxyer-



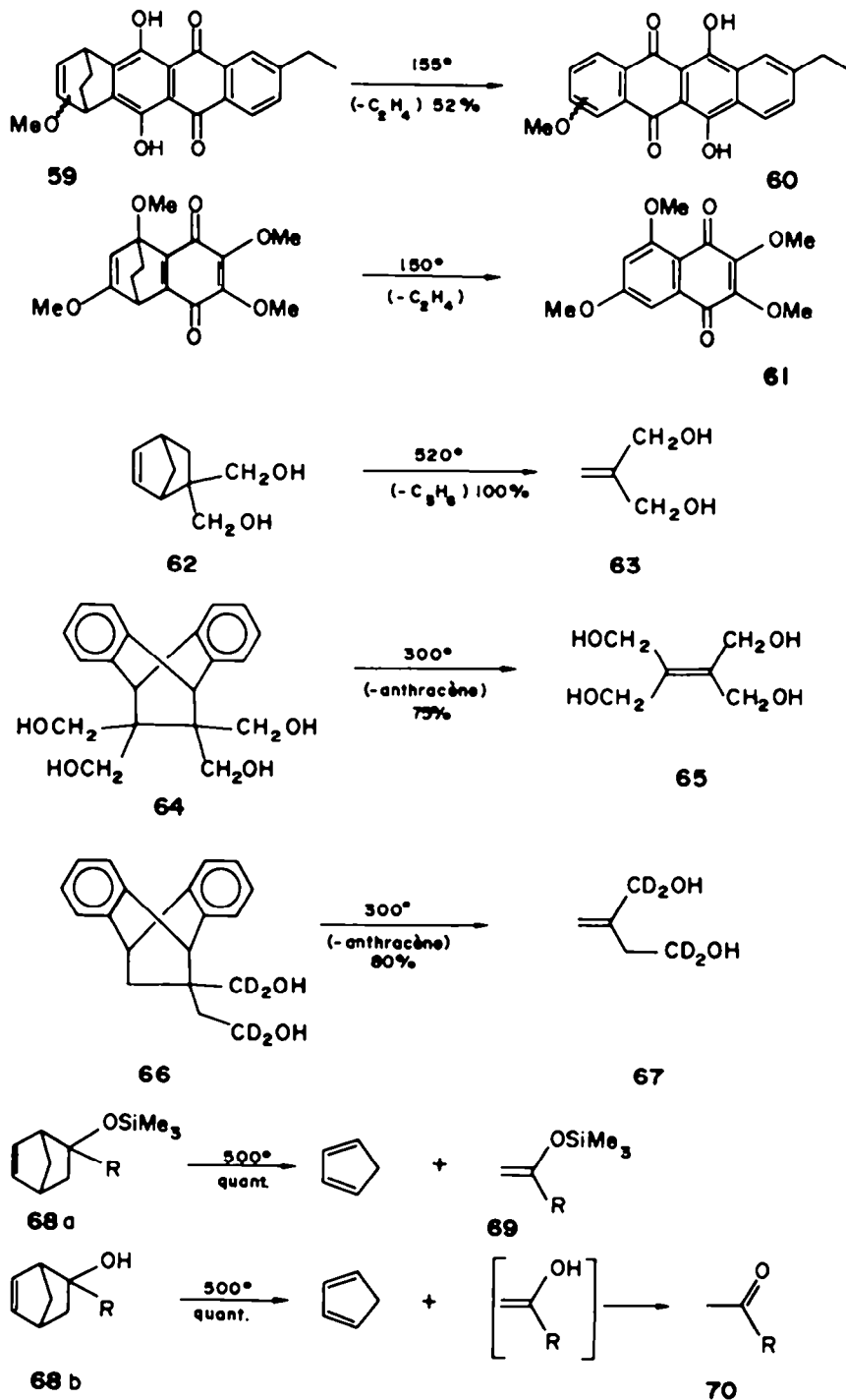
gostanes et-prégnanes **57**, mettant en jeu une réaction de rétro-Diels-Alder accompagnée de l'élimination d'un méthyle angulaire.⁶⁰

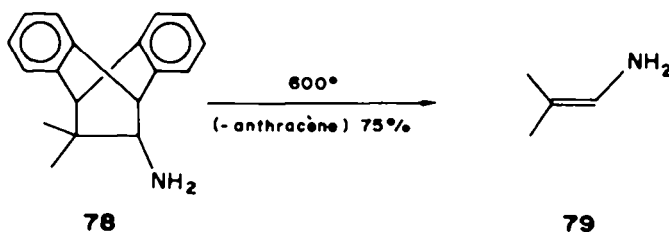
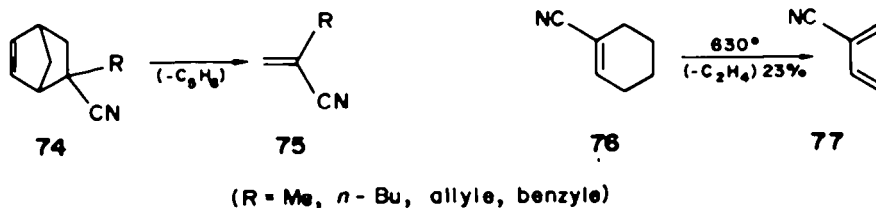
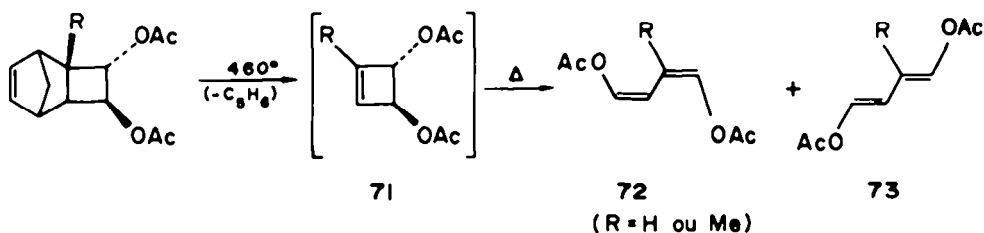
Une synthèse,⁶¹ étudiée en vue d'obtenir des analogues de l'adriamycine, fait intervenir la transformation **59** → **60** qui reprend le principe de l'élimination thermique d'un pont éthano déjà appliquée antérieurement à la synthèse de quelques pigments à structure quinonique⁶² dont **61** fait partie.

En dehors des dérivés carbonylés précédents et de

l'ipsénol, d'autres types de composés fonctionnels α -éthyléniques ont été obtenus par cette méthode, en particulier les polyalcools **63**,⁶³ **65**⁶⁴ et **67**;⁶⁵ les éthers d'énols silylés du type **69** ou la cétone correspondante **70**,⁶⁶ formée via sa forme énolisée, les acétates **71** précurseurs des diènes **72** et **73**,⁶⁷ les nitriles **75**⁶⁸ et **77**⁶⁹ issus de **74** ou de **76**, et l'énamine primaire **79**.⁷⁰

Tous ces exemples récents laissent supposer que l'on utilisera dans les années à venir de façon plus fréquente la réaction de rétro-Diels-Alder pour obtenir des molé-



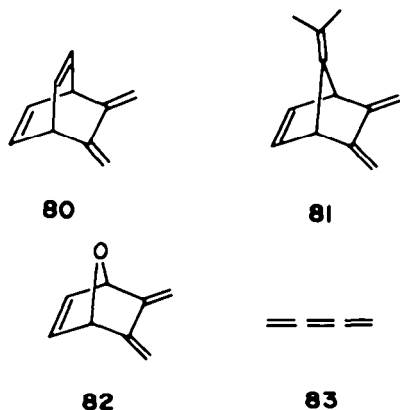
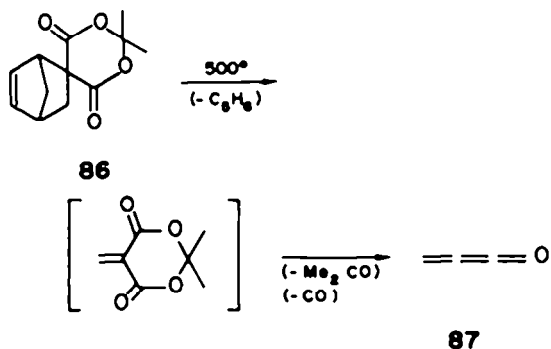


cules polyfonctionnelles qui résistent apparemment très bien aux conditions auxquelles elles se trouvent soumises.

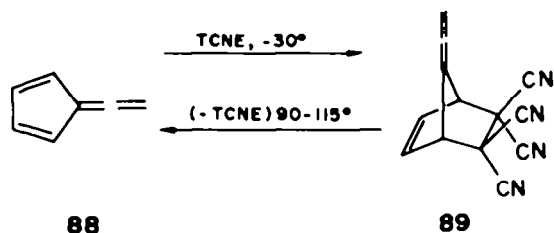
Tout récemment, une préparation décrite du méthylèneacétène **87** fait intervenir une telle étape au départ de **86**.⁷⁴

Hydrocarbures polyéniques et molécules polyinsaturées

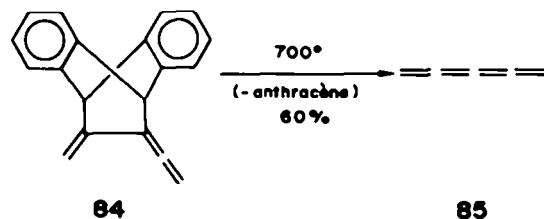
Dans le domaine des cumulènes, la thermolyse des adduits **80**, **81**, **82** a permis la préparation du butatriène **83**, accompagné suivant les cas de benzène, de diméthylfulvène ou de furanne.⁷¹



Des hydrocarbures très réactifs, comme certains pentalènes, ont pu être piégés de façon réversible avec le cyclopentadiène^{75,76} et le vinylidèncyclopentadiène **88** peut être facilement conservé sous forme de la combinaison **89** qu'il donne avec le tétracyanoéthylène.⁷⁷

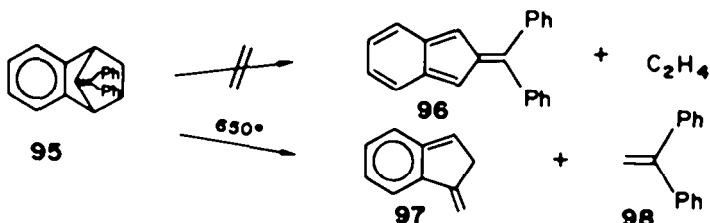
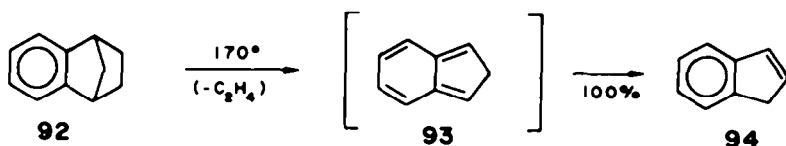
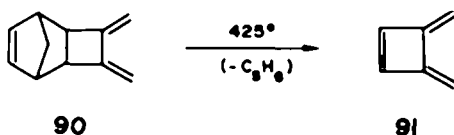


De même, la thermofragmentation d'éthanodihydroanthracènes convenablement substitués conduit au butatriène **83**, au pentatétraène **85** (à partir de **84**) et à divers allènes.^{72,73}



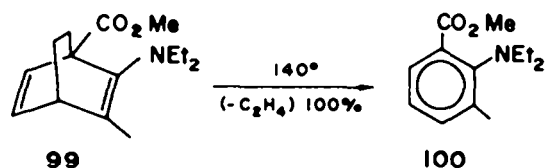
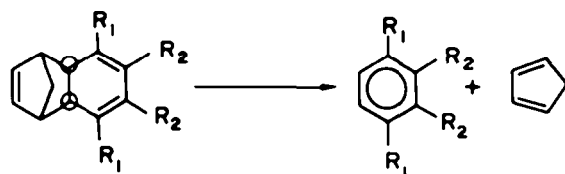
En ce qui concerne les polyènes non cumuléniques, le diméthylène-3,4 cyclobutène **91** a été récemment obtenu au départ de **90**.⁷²

Alors que l'adduit **92** conduit quantitativement, via l'isoinène **93**, à l'indène **94**,³⁰ **95** ne donne pas lieu à une

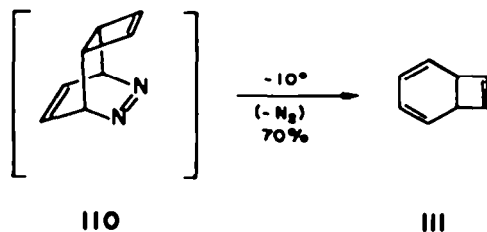
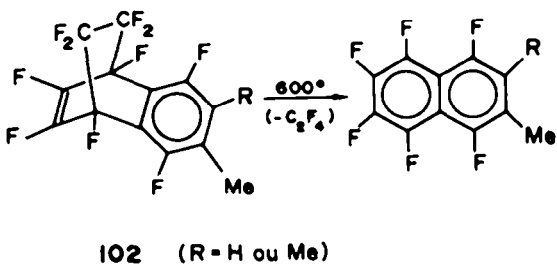
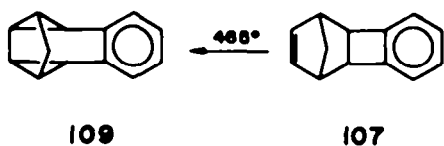
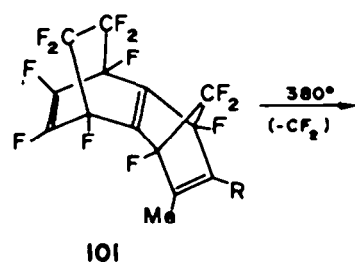


cycloréversion [4+2] aboutissant à 96, mais mène au mélange 97+98 vraisemblablement *via* une cycloréversion [10+2].⁷⁹

Divers travaux^{21,80-86} se rapportent à des thermolyses au cours desquelles la partie diénique est stabilisée par résonance. De cette catégorie de réactions dont de nombreux cas ont été rapportés dans les précédentes revues,³⁻⁵ on indiquera deux exemples assez rares,^{85,86} où c'est la partie diénique qui constitue le composé recherché.



Par contre la thermolyse de 107, qui conduirait par une réaction de rétro-Diels-Alder au benzocyclobutadiène 108, composé antiaromatique, ne se fait pas et on assiste dans ce cas à une isomérisation de valence de ce composé en 109,⁷⁸ alors que 110 donne la triène 111.⁸⁸



Inversement le diénophile (ici 104 ou 106) peut également être aromatique.^{87,89}

Composés hétérocycliques divers

Tableau (a) Formation d'hétérocycles oxygénés ou sulfurés

Adduit	Temp.	Hétérocycle	Rdt	Réf.
	600°		70%	89
	330°	idem	10%	90, 91
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> </div> <p>(R = H ou Me)</p>	80°		50%	92
	160°		100%	93
	170°		15%	93
	550°		100%	64
	600°		100%	64
	650°		100%	94
<p>(R₁ = Me, CH₂Ph; R₂ = H, Me)</p>	600°		100%	95
	170°		100%	97

Tableau (a) (*suite*)

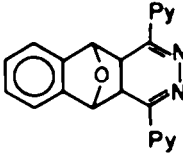
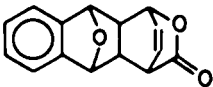
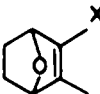
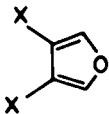
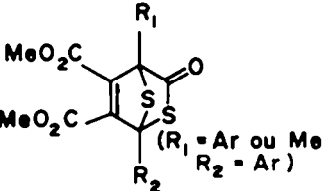
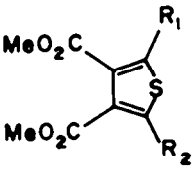
Adduit	Temp.	Hétérocycle	Rdt	Réf.
	120°	idem	"haut rdt"	96
	130°	idem	30%	97, 96
 (X = CF ₃ , CO ₂ Me)	195-400°		100%	98
 (R ₁ = Ar ou Me R ₂ = Ar)	90-130°		70-100%	99

Tableau (b). Formation d'hétérocycles azotés

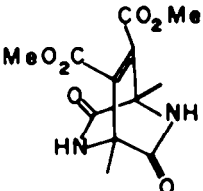
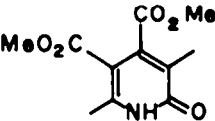
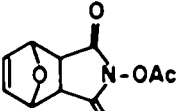
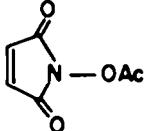
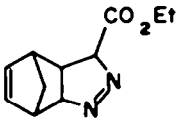
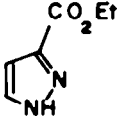
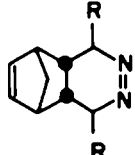
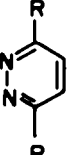
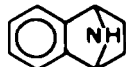
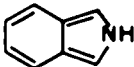
Adduit	Temp.	Hétérocycle	Rdt	Réf.
	150°		100%	100
	160°		78%	101
	80°		95-100%	102
 R = pyridyle-2)	> - 10°		100%	98
	600°		100%	103

Tableau (b). (suite)

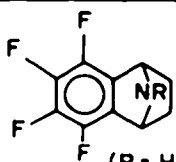
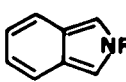
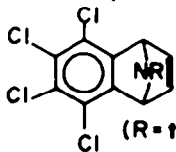
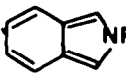
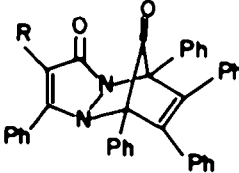
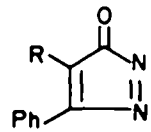
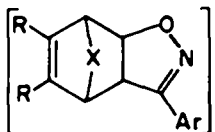
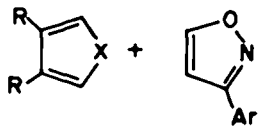
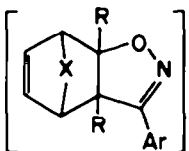
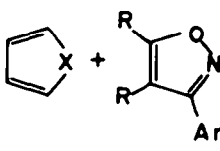
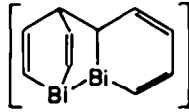
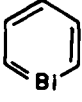
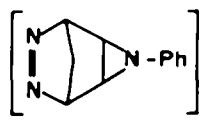
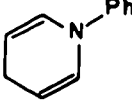
Adduit	Temp.	Hétérocycle	Rdt	Réf.
 (R = H, CH ₂ Ph)	550°		100%	104
 (R = t-Bu)	200°			105
 (R = H, Ph ou CH ₂ Cl)	210°			32

Tableau (c). Formation d'hétérocycles divers au départ d'adduits instables

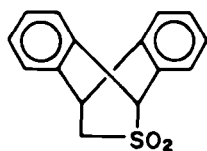
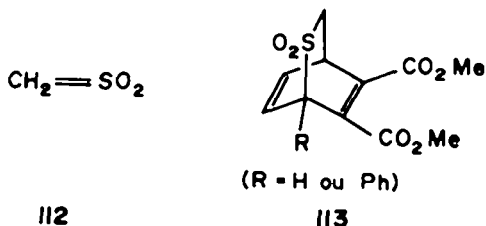
Adduit	Temp.	Hétérocycle	Rdt	Réf.
 et	25°		45-100%	17
	id.		id.	id.
R = CO ₂ Me Ar = tri Me-2,4,6Ph X = O ou NCO ₂ Et				
	-10°		faible	106
	25°		45-60%	7

La réalité de ces fragmentations n'a pas toujours été vérifiée par leurs auteurs dans la mesure où l'existence des adduits n'est que postulée. Elles interviennent dans

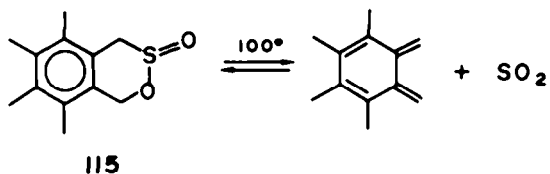
les mécanismes avancés. Quelquefois il s'agit de cycloréversions d'adduits obtenus par addition dipolaire-1,3.^{102,107,108}

Autres composés

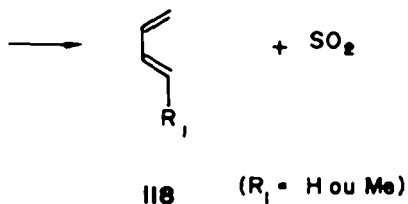
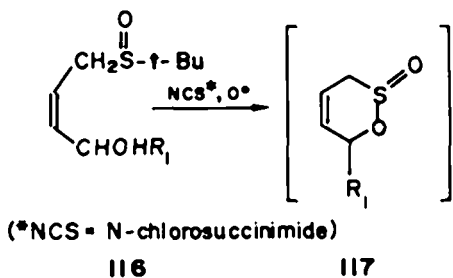
La thermolyse des sulfones cycliques est une réaction qui a été bien étudiée et qui peut dans certains cas conduire à des fragmentations. Ainsi le sulfène 112, formé par coupure à 220° de 113,¹⁰⁹⁻¹¹¹ est un composé instable qui a pu être décelé par quelques-uns de ses dérivés. Par contre 114 conduit à une élimination de SO₂¹¹² avec formation de méthyl-9 anthracène ou d'autres hydrocarbures isomères selon les conditions opératoires.



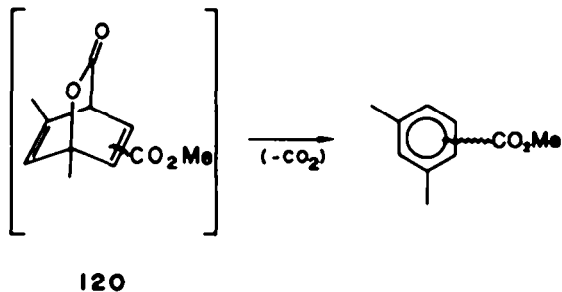
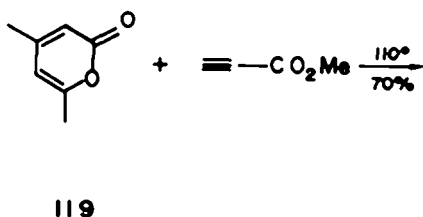
La perte d'anhydride sulfureux par réaction de rétro-Diels-Alder a été mise en évidence au départ du composé 115¹¹³ ce qui donne lieu à l'équilibre suivant:



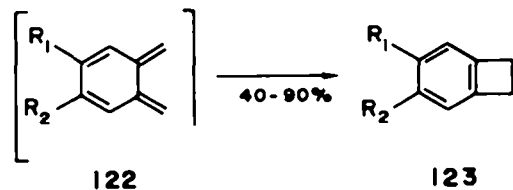
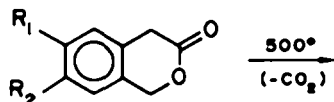
D'autres travaux⁹⁹⁻¹¹⁴ font intervenir également cette même élimination. Ainsi 116 conduit à 118 via l'intermédiaire supposé 117.



Ces résultats sont à rapprocher de l'action des alcynes sur les 2H-pyranes (tel 119) qui s'accompagne d'une élimination de gaz carbonique. Dans l'exemple qui suit¹¹⁵ 120 est l'intermédiaire supposé de cette transformation.

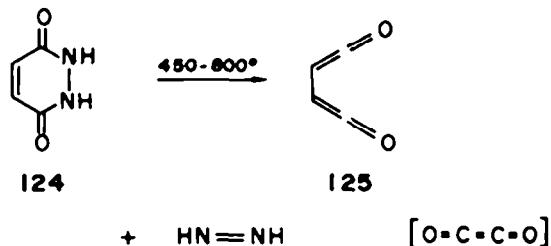


Il en est de même avec 122 dans la transformation de 121 en 123.¹¹⁶



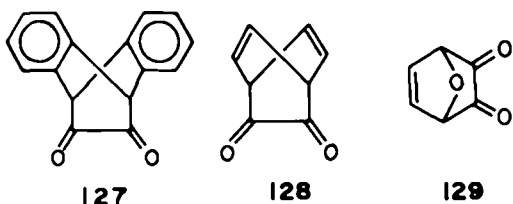
Des décarboxylations comparables ont été rapportées dans divers travaux,^{97,117-122} ainsi que l'élimination d'oxysulfure de carbone,^{118,120,121} d'isocyanate de phényle^{120,121,123} ou de protoxyde d'azote.^{108,124,125}

Si le *bis-cétène* 125 a été obtenu (à côté d'autres produits) dans la thermolyse de l'hydrazide maléique (124),¹²⁶ l'éthylène-dione 126 n'a pu jusqu'ici être isolée.



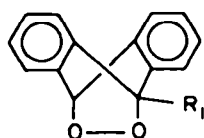
En effet alors que les adduits 127,^{127,128} 128,¹²⁹ et 129¹³⁰ présentent généralement une grande stabilité thermique, ils sont facilement photolysés avec dégagement d'oxyde de carbone, comme il sera vu plus loin.

Pour Haddon,^{131,132} cette étonnante stabilité thermique est due à la nature de l'état fondamental (triplet) de

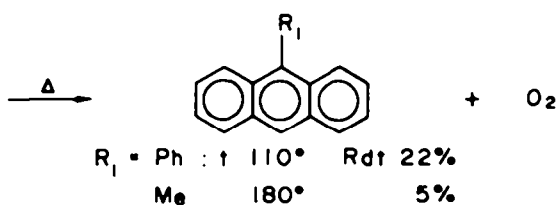


l'éthylènedione, bien que cette cycloréversion soit permise thermiquement par application des règles de Woodward et Hoffmann.

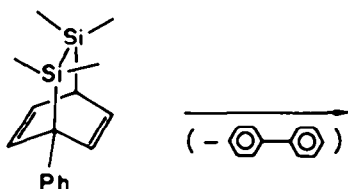
Il faut signaler également que l'élimination d'oxygène, à partir du peroxyde 130,¹³³ peut s'expliquer par une réaction de rétro-Diels-Alder.



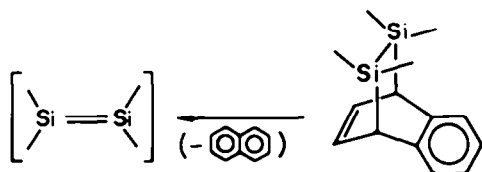
130



Enfin, tout récemment, ce type de réaction a été appliqué à l'obtention de silènes 133¹³⁴ au départ de 131 ou de 132.



131



133

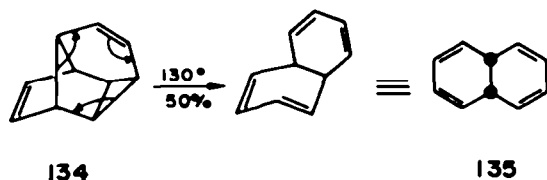
132

Réactions de rétro-Diels-Alder internes

Quelques auteurs, en général au cours de la synthèse d'hydrocarbures polycycliques insaturés, ont mis en évidence, ou quelquefois simplement postulé, des réactions thermiques de type $[4\pi s + 2\pi s]$ provoquant de simples tautomérisations de valence. Ces isomérisations, au cours desquelles se trouvent formées des molécules plus stables, conséquence du déplacement interne des

électrons de liaison, sont observées en général dès 150°. Elles correspondent, pour les raisons déjà vues, à des réactions ayant ici encore une haute préférence stéréoélectronique.

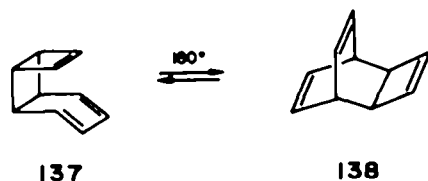
Ainsi l'isomérisation de 134 en cis-dihydronaphtalène 135¹³⁵ est un exemple typique de réaction de rétro-Diels-Alder interne.



De même, Masamune *et al.*¹³⁶ ont montré l'existence d'une réaction semblable lorsqu'on chauffe le "basketène" 136 à 110°; 137 ainsi formé donne lieu ensuite par réarrangement de Cope à un équilibre avec le composé 138.



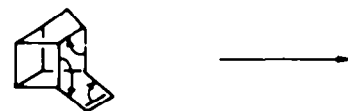
136



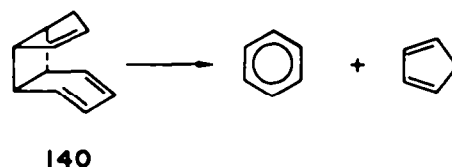
137

138

Plus récemment Mauer et Grimme¹³⁷ ont décrit une isomérisation du même type au cours de la décomposition de "l'homobasketène" 139 en benzène et cyclopentadiène *via* 140.



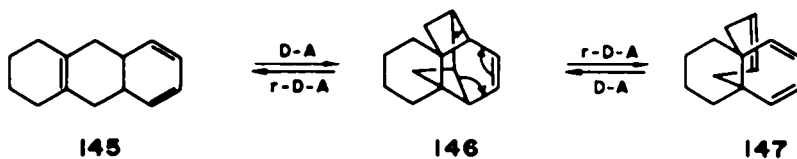
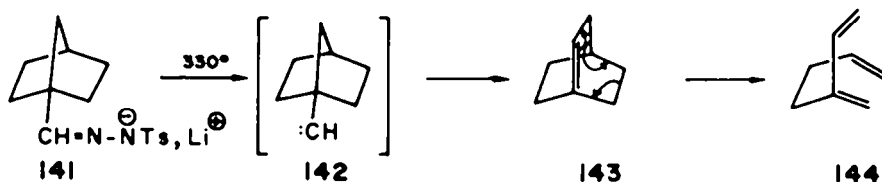
139



On trouve assez souvent par ailleurs des transformations expliquées par des mécanismes qui font intervenir des réactions de rétro-Diels-Alder internes, sans que l'existence de celles-ci soit formellement prouvée. Ainsi l'instabilité thermique de 143 expliquerait l'obtention par Wolf et Jones¹³⁸ de 144 lorsqu'ils chauffent le sel de lithium de tosylhydrazone 141 (143 résultant d'une réaction d'agrandissement de cycle du carbène 142).

A l'appui d'expériences faites au départ d'un analogue de 141 marqué au deutérium, ces auteurs apportent quelques arguments en faveur du mécanisme proposé.

Toujours dans le domaine des hydrocarbures condensés, indiquons encore la transformation de 145 en 147.¹³⁹

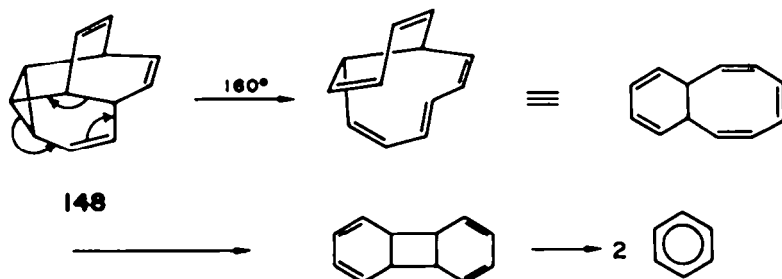


L'intermédiaire 146 est invoqué, et là encore, en partie prouvé par l'étude d'analogues spécifiquement deutériés.

Enfin, la décomposition thermique du composé 148 en deux molécules de benzène¹⁴⁰ appartient à cette même catégorie d'exemples.

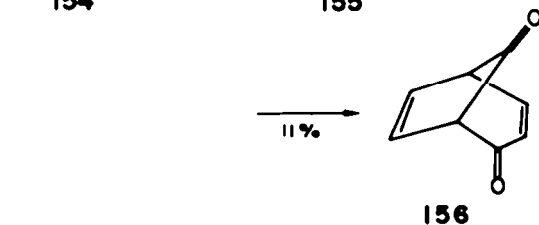
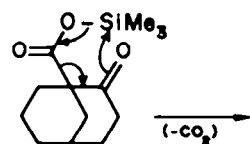
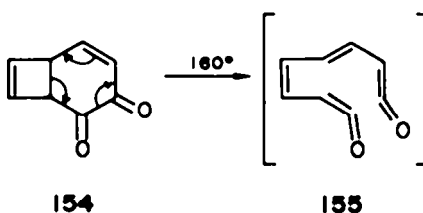
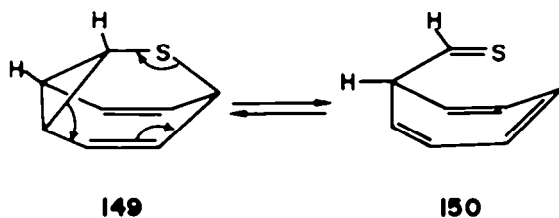
Le dérivé silylé 152 serait l'intermédiaire supposé par Bloch *et al.*¹⁴² pour expliquer la décarboxylation de 151 qui conduit, parmi plusieurs composés, au triène 153, dont la structure est assez comparable à celle de 144.

La dione 154 se réarrange partiellement en cétone

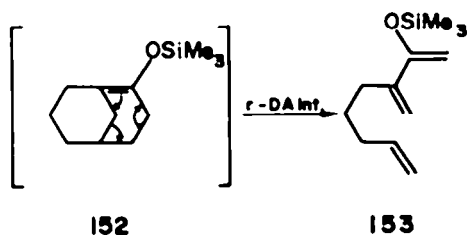


Des molécules autres que les hydrocarbures insaturés ci-dessus sont connues pour se transformer par des réactions de rétro-Diels-Alder internes. Le sulfure 149 conduit à un équilibre avec le thioaldéhyde 150.¹⁴¹

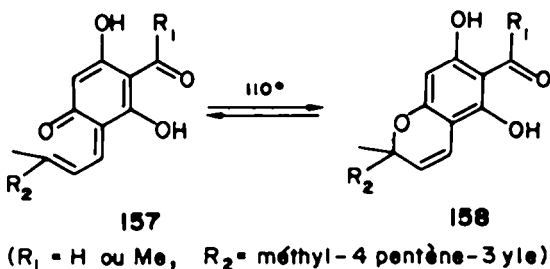
isomère 156 par ouverture en un dicétène intermédiaire 155.¹⁴³



151



Crombie *et al.*¹⁴⁴ signalent au cours de travaux relatifs à la synthèse de squelettes de terpénoïdes naturels, un équilibre qui apparaît vers 110° entre la diénone 157 et le chromène 158.



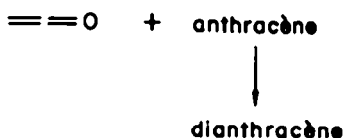
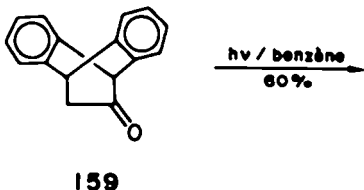
Il est probable enfin que des réactions de rétro-Diels-Alder internes soient également impliquées dans les réarrangements structuraux dégénérés que Paquette *et al.*^{145,146} ont étudié sur les diméthylcyclooctatétrènes.

Réactions de rétro-Diels-Alder photochimiques

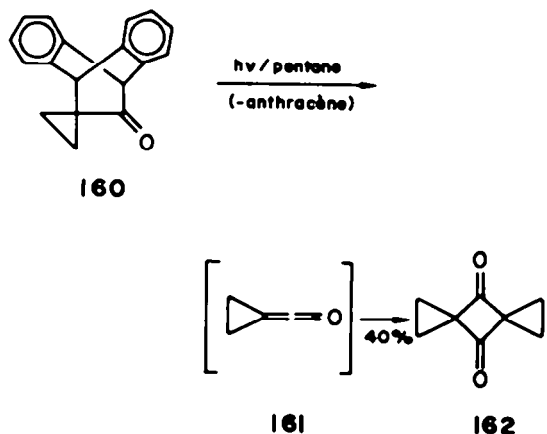
Les réactions rétrodiéniques obtenues par photolyse d'adduits sont rarement décrites et *stricto sensu* ne sont pas des réactions de type rétro-Diels-Alder puisque non thermiques. Il est significatif, à cet égard, que des réussites aient surtout été enregistrées dans le domaine de l'obtention des cétènes. Ces derniers qui sont en effet particulièrement aptes à réagir de façon antarafaciale⁹ pourront apparaître en conséquence dans toute transformation du type $-(4\pi s + 2\pi a)$, favorisée photochimiquement.

Cependant les travaux de Hart *et al.*^{147,148} ou de Wilson et Warrener⁸⁷ montrent qu'il est difficile de tirer des conclusions générales quant au mécanisme. On constatera donc empiriquement, avec ces auteurs, que la photolyse des composés pour lesquels on attend un cétène est facilitée, alors que la thermolyse de ces mêmes composés requiert des températures élevées.

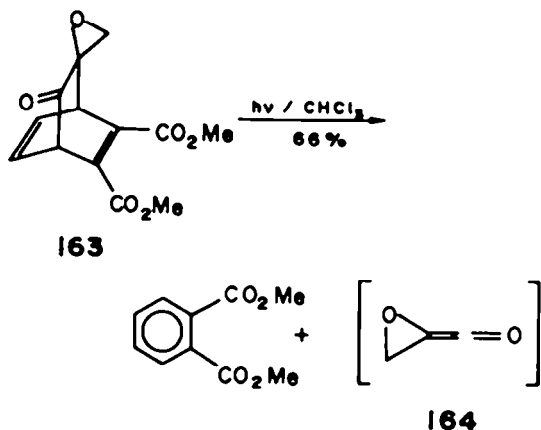
Ainsi le composé 159, par irradiation dans le benzène au travers d'un filtre en Pyrex, conduit à l'anthracène et au cétène.



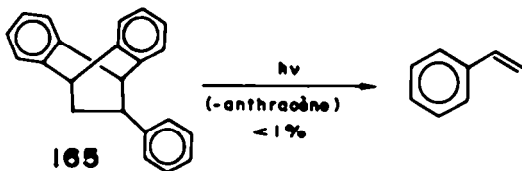
De même, la photolyse (filtre Corex) de 160 conduit au diméthylènocétène 161, isolé sous forme de son dimère 162 avec un rendement de 40%,¹⁵⁰ alors que la thermolyse de ce composé donne le vinylcétène résultant d'une ouverture radicalaire.



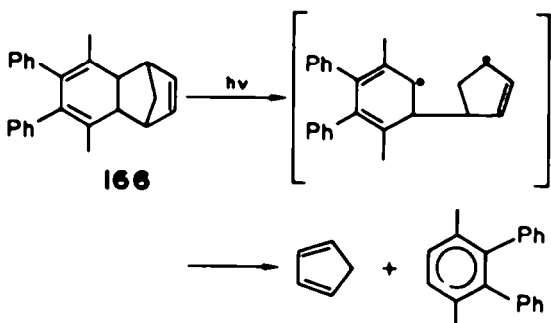
La photolyse de 163 conduit de manière comparable à l'oxadiméthylènocétène 164.¹⁵¹



On trouve peu d'exemples de photolyses ne faisant pas intervenir la formation de cétènes. L'ouverture photochimique de 165 en styrène et anthracène s'effectue très difficilement.¹⁵²

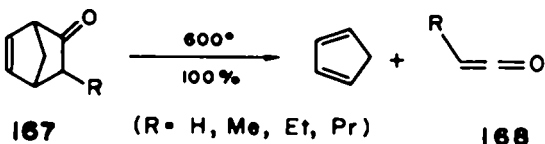


Un exemple très intéressant est cependant rapporté par Wilson et Warrener⁸⁷ pour qui la photofragmentation de 166 est explicable par un mécanisme radicalaire du type $[4\pi + 2\pi]$ non concerté.

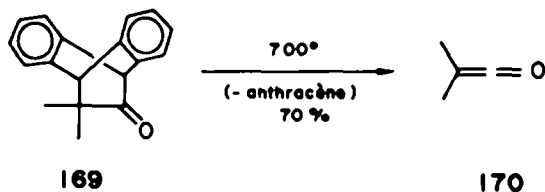


Il est probable par ailleurs que beaucoup de photolyses n'ont pas été tentées par respect trop strict des règles de symétrie orbitale,¹³³ le caractère antarafacial de la séparation du diénophile ou du diène potentiel ayant pour effet de conduire dans certains cas (présence de cycles) à des impossibilités structurales. Cependant, si l'énergie fournie à la molécule est suffisante, les règles de symétrie ou de recouvrement d'orbitales seront violées; après rupture des liaisons de produits stables pourront résulter ici encore au moyen d'une réorganisation profonde de la structure électronique.

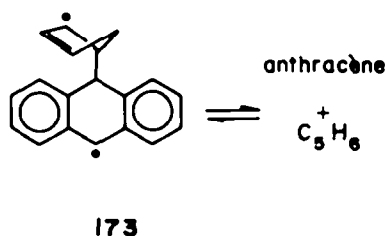
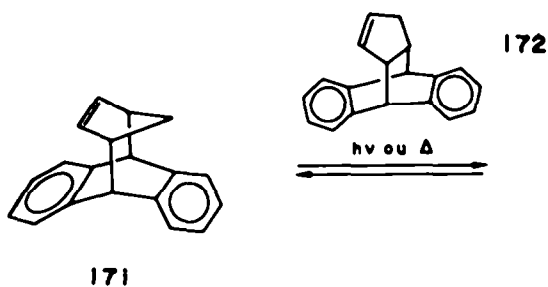
Ainsi les alcoyl-3 norbornénon-2 167 par chauffage à 600°¹⁵⁴ libèrent les cétènes substitués 168. Il en va de



même dans le cas de l'éthanodihydroanthracène 169 qui conduit par chauffage à 700° à l'anthracène et au diméthylcétène 170.¹⁵⁵

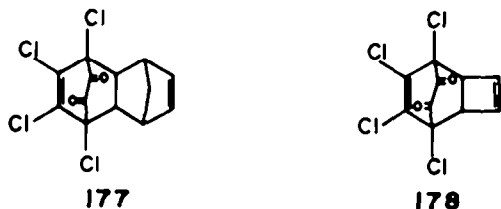
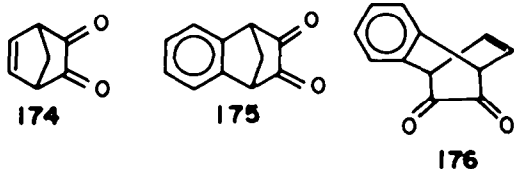


Enfin 171, résultant de l'association de deux diènes, évolue photolytiquement ou thermiquement (et éventuellement via 172) vers le biradical 173, conduisant ainsi réversiblement aux diènes de départ suivant une réaction se faisant plus rapidement par un processus interdit que par un processus permis.¹⁵⁶

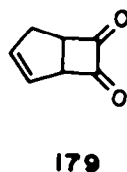


Il semble que divers auteurs aient choisi cette voie pour tenter de mettre en évidence, voire d'isoler l'éthylènedione 126 sensée pouvoir se former par un mécanisme concerté.¹⁵⁷

En effet, en dehors des cas, cités plus haut, des adduits 127-129,¹²⁷⁻¹³⁰ diverses références ont trait à la photolyse de composés tels que 174,^{157,158} 175,¹⁵⁹ 176,¹⁵⁷ 177,^{157,160} et 178.¹⁶¹

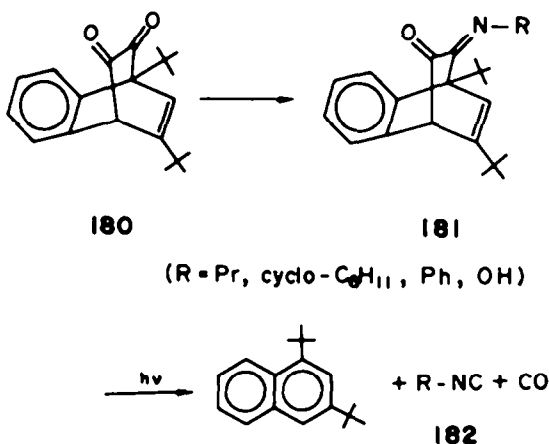


Aucune de ces molécules ne conduit cependant à 126. Seul de l'oxyde de carbone est recueilli, et il a été montré dans le cas de 174 par exemple qu'il y avait, avant décarbonylation, isomérisation en cyclobutanedione 179 isomère.¹⁵⁷

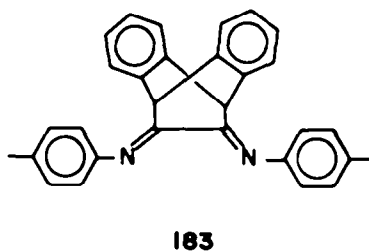


De même, la formation d'isoindène au départ de 175 ne peut servir de preuve au mécanisme de type concerté, dans la mesure où là encore une réaction sigmatropique peut précéder la décarbonylation.¹⁵⁹

Alors que les monoimines 181, dérivées de la dione 180, se coupent également facilement par irradiation, offrant ainsi une bonne voie d'accès aux isonitriles 182.^{162,163}



la diimine 183 présente une grande stabilité photochimique (et thermique); selon les auteurs,¹⁶⁴ celle-ci pourrait être due à ce que l'énergie absorbée serait consommée en isomérisations réversibles des liaisons C=N.



TECHNIQUE

De la revue des exemples précédents, on remarque que, mis à part certaines réactions de rétro-Diels-Alder spontanées, prenant naissance dans une suite de transformations non dissociées, l'apport d'énergie nécessaire pour provoquer une réaction de rétro-Diels-Alder se fait dans la quasi-généralité des cas par chauffage du composé, ou par irradiation dans l'UV si l'on attend un cétène.¹⁶⁵ Bien que sans application pratique, la spectrométrie de masse met aussi en évidence de nombreuses fragmentations de ce type provoquées par bombardement électronique.^{166,167} Enfin, une toute nouvelle

technique est la "pyrolyse froide" effectuée par rayonnement laser IR; les premiers résultats ainsi obtenus,¹⁶⁶ tels la coupure du norbornadiène en cyclopentadiène et acétylène, ou celle du cyclohexène en butadiène et éthylène, semblent être prometteurs.

Réactions obtenues par chauffage

D'un point de vue pratique, les nombreux procédés opératoires utilisés peuvent être classés en quatre groupes:

(a) Chauffage en phase liquide ou solide de l'adduit pur ou directement du mélange diène-diénoophile: on opère à des températures variant de 50 à 300°, soit en ampoule scellée, soit dans un ballon maintenu sous un vide partiel. Dans ce dernier cas, la dissociation est favorisée et il devient facile de distiller au moins l'un des produits de réaction au fur et à mesure qu'il se forme. Une alternative à ce dernier procédé consiste à faire un lent barbotage d'un gaz inerte (N₂ en général) pour entraîner le ou les produits formés.

(b) Chauffage en solution: l'adduit (ou le mélange diène-diénoophile) est chauffé dans un solvant à haut point d'ébullition tel qu'un hydrocarbure aromatique, le phtalate de méthyle, ou le diglyme. S'il le faut, on peut augmenter la température en opérant en ampoule scellée. Cette méthode, pouvant être employée dans le cas de produits de réaction relativement labiles, permet en outre, lorsque ceux-ci sont trop instables, leur piégeage immédiat au sein du milieu réactionnel par addition préalable d'un réactif approprié.

(c) Thermolyse "classique" en phase gazeuse: l'adduit porté à l'état gazeux traverse, soit seul sous l'effet d'un gradient de pression, soit entraîné par un courant de gaz inerte (N₂ ou Ar) un tube de verre ou d'acier, vide ou rempli d'un matériau inerte, et chauffé à des températures pouvant aller jusqu'à 600°. Le produit à transformer est soit porté à ébullition dans un ballon placé à l'entrée du tube de thermolyse, soit introduit pur ou en solution au sommet du four en position verticale. Cette méthode réalise un gain de temps très substantiel par rapport aux deux précédentes. Lorsqu'on opère sous pression réduite (0.01 Torr), les chocs moléculaires et les effets de paroi sont minimisés et on se rapproche alors avec un matériel très simple des conditions de la thermolyse éclair dont on sait qu'elle permet d'obtenir des composés instables. Pour permettre des études cinétiques, des auteurs¹⁶⁹ ont imaginé un appareillage perfectionné avec recyclage des produits non transformés.

(d) Thermolyse éclair: dans cette technique (Flash Vacuum Thermolysis, FVT),¹⁷⁰ introduite en 1967 par Hedaya et McNeil,¹⁷¹ le composé à thermolyser traverse un tube chauffé à une température élevée (800-1000°); le temps de transit des molécules dans la zone chaude du four est de l'ordre de la milliseconde, ce qui est obtenu par injection du composé dans le four où l'on maintient un vide élevé (10⁻⁴ à 10⁻⁶ Torr); les produits de réaction sont immédiatement piégés sur une paroi réfrigérée située à la sortie du tube de thermolyse. Dans la pratique, on utilise toute une gamme de fours allant du simple tube de quartz à des appareils bien plus complexes.¹⁷²

Les temps de passage t peuvent être évalués à partir de la formule suivante¹⁷³ qui dérive de celle des gaz parfaits:

$$t = 0.16 \frac{PVtr}{nT}$$

où P représente la pression (en cm Hg); V , le volume (litre); T , la température (°K) du four; tr , le temps (secondes) total de réaction; et n , le nombre de moles de produit thermolysé.

La valeur ainsi trouvée n'est, de toute façon, qu'une moyenne; l'écoulement du gaz étant plus rapide au centre du tube qu'à proximité de la paroi. D'autre part, cette formule ne peut plus être appliquée lorsque le libre parcours moyen des molécules est du même ordre que la longueur du four (cas de la FVT).

La température réelle des molécules traversant le four apparaît encore plus difficile à estimer; le coefficient d'échange de chaleur molécule isolée—paroi dépend de nombreux facteurs tels la vitesse d'écoulement du gaz (rapport convection/conduction), la température (participation de l'énergie rayonnante à cet échange) ou le diamètre du four (les molécules se déplaçant au voisinage de la paroi s'échauffant vraisemblablement plus vite que les molécules se déplaçant au centre). Il est donc difficile de dire, non seulement au bout de combien de temps les molécules seront portées à la température du four, mais également quelle est leur chance statistique d'atteindre cette température. A notre connaissance, il n'a pas encore été apporté de réponse satisfaisante à ce problème.

Réactions obtenues par irradiation UV

Les quelques exemples décrits de réactions de rétro-Diels-Alder photochimiques ont été effectués par irradiation à température proche de l'ambiante de l'adduit en solution (dans l'éther ou le pentane, par exemple). Un inconvénient, difficile à éliminer, résulte du confinement des produits photolysés dans la solution pendant toute la durée de l'irradiation, ce qui a incité quelques auteurs à opérer en présence d'un réactif destiné à piéger l'un des produits formés. On utilise généralement comme source de lumière une lampe à vapeur de mercure moyenne pression équipée d'un filtre Corex ou Pyrex (λ efficace = 300 nm).

Aucun exemple de réaction rétrodiénique effectué par irradiation en phase gazeuse de l'adduit ne paraît avoir été encore rapporté.

CONCLUSION

L'ensemble des travaux cités dans cette revue prouve incontestablement que l'utilisation, dans des schémas de synthèse, de la réaction de rétro-Diels-Alder, permet souvent l'obtention de composés appartenant à des domaines très divers de la chimie organique; ceci explique certainement l'augmentation rapide du nombre des travaux dans lesquels figure cette réaction. Cette méthode exclusivement thermique (ou quelquefois photochimique) prend toute son importance lorsque la réactivité ou la structure de ces composés ne permettent pas de les obtenir par les voies chimiques habituelles; des molécules jusqu'alors réputées inaccessibles ont ainsi été récemment synthétisées, en particulier en faisant appel à la thermolyse éclair où les températures élevées nécessaires ne semblent être un obstacle ni à l'obtention de composés extrêmement labiles, ni à la stéréospécificité de la fragmentation. Bien que le champ d'application de la réaction de rétro-Diels-Alder puisse être parfois limité par l'existence d'autres réactions thermiques auxquelles sont susceptibles de donner lieu certains adduits, il ne serait pas pour autant raisonnable

de renoncer *a priori* dans de tels cas à l'utilisation de cette méthode, l'expérience montrant que l'évolution de la réaction est particulière à chaque molécule, caractérisée par les valeurs de ses paramètres d'Arrhenius et constituant de ce fait un cas unique. En se référant aux réactions photochimiques, on peut espérer que dans ces cas plus complexes, la sélectivité sera peut être rendue possible en induisant la fragmentation par un rayonnement laser de longueur d'onde appropriée.

Addendum—Quelques travaux très récents n'ont pas été rapportés dans le manuscrit original. Le lecteur trouvera dans ces nouvelles références des informations utiles sur le mécanisme¹⁷⁴ et la cinétique,¹⁷⁵ ou des applications diverses de la réaction de rétro-Diels-Alder. Parmi celles-ci, signalons l'obtention d'énones,¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ de polyènes^{179,180} et d'hétérocycles divers.¹⁸¹⁻¹⁸³ Les synthèses par cette méthode de l'oxirène^{184,185} et d'un alcénylidénocyclopropène¹⁸⁶ ont été également testées, mais sans succès; enfin, de nouvelles réactions de rétro-Diels-Alder internes^{187,188} ou s'effectuant à basse température¹⁸⁹⁻¹⁹¹ ont été signalées.

REFERENCES

- ¹Le terme de pseudo-adduit doit être réservé aux composés conduisant par chauffage à une réaction définie selon la terminologie de Woodward et Hoffmann comme étant du type—(4ws + 2ws), mais qui ne pourrait pas provenir directement d'une réaction de Diels-Alder. Ainsi, dans le texte, 60b est un pseudoadduit dont la thermofragmentation mène au pseudodiénophile 70. La structure de ce dernier en fait un composé incapable de réagir comme un diénophile conventionnel.
- ²L'expression réaction de rétro-Diels-Alder intramoléculaire, employée au lieu d'interne par certains auteurs lorsqu'il n'y a pas rupture de la molécule en deux entités indépendantes, prête à confusion dans la mesure où toute réaction de rétro-Diels-Alder correspond à une transformation intramoléculaire (et monomoléculaire).
- ³H. Kwart et K. King, *Chem. Rev.* **68**, 415 (1968).
- ⁴H. Wollweber, *Diels-Alder Reaktion*. G. Thieme Verlag, Stuttgart (1972).
- ⁵H. Von Brachel et U. Bahr, *Houben-Weyl*, Vol. 1c, p. 782. G. Thieme Verlag, Stuttgart (1970).
- ⁶J. A. Berson, S. S. Olin, E. W. Petrillo et P. Bickart, *Tetrahedron* **30**, 1639 (1974).
- ⁷D. C. Horwell et J. A. Deyrup, *J.C.S. Chem. Comm.* 485 (1972).
- ⁸G. Desimoni et G. Taccosi, *Chem. Rev.* **73**, 651 (1975).
- ⁹Nguyen Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris (1970).
- ¹⁰La réaction de rétro-Diels-Alder figure dans l'analyse des procédés de synthèse assistés par ordinateur: E. J. Corey, W. J. Howe et D. A. Pensak, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7724 (1974).
- ¹¹T. L. Ho, *Synth. Comm.* **4**, 189 (1974).
- ¹²M. J. S. Dewar, A. C. Griffin et S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6225 (1974).
- ¹³R. Walsh et J. M. Wells, *J. Chem. Soc. Perkin II* 52 (1976).
- ¹⁴O. Eisenstein, J. M. Lefour, Nguyen Trong Anh et R. F. Hudson, *Tetrahedron* **33**, 523 (1977).
- ¹⁵R. B. Woodward et T. Katz, *Ibid.* **5**, 70 (1959).
- ¹⁶R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 781 (1969); ¹⁷E. A. Halevi, *Ibid.* **15**, 593 (1976).
- ¹⁷D. N. Reinhoudt et C. G. Kouwenhoven, *Tetrahedron Letters* 2163 (1974).
- ¹⁸Ex. rapporté par R. B. Woodward, voir Réf. 15.
- ¹⁹G. B. Clemans, *J. Org. Chem.* **38**, 3459 (1973).
- ²⁰W. C. Herndon et J. M. Manion, *Ibid.* **33**, 4504 (1968).
- ²¹C. B. Warren, J. J. Bloomfield, J. S. Chickos et R. A. Rouse, *Ibid.* **38**, 4011 (1973).
- ²²L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 543 (1968).
- ²³J. A. Berson et S. S. Olin, *Ibid.* **91**, 777 (1969).
- ²⁴O. Gringore, J. Haslouin et F. Rouessac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1523 (1976).
- ²⁵M. Taagepera et E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1168 (1972).
- ²⁶R. C. Dougherty, *Ibid.* **90**, 5780 et 5788 (1968).
- ²⁷W. Shih, N. Lau et S. Seltzer, *J. Org. Chem.* **40**, 1269 (1975).
- ²⁸S. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5669 (1974).
- ²⁹M. Perrier et F. Rouessac, *Nouv. J. Chim.* **1**, 367 (1977).
- ³⁰R. McCulloch, A. R. Rye et D. Wege, *Tetrahedron Letters* 5231 (1969).
- ³¹B. Hankinson, H. Heaney, A. P. Price et R. P. Sharma, *J. Chem. Soc. Perkin I* 2569 (1973).
- ³²C. W. Rees et M. Yelland, *Ibid.* 221 (1973).
- ³³R. C. Dana, Thèse, Université Texas (1971); *Diss. Abstr. Int. B*, **32**, 6291 (1972).
- ³⁴G. L. Nelson et C. L. Kuo, *Synthesis* 105 (1975).
- ³⁵W. C. Herndon, C. R. Grayson et J. M. Manion, *J. Org. Chem.* **32**, 526 (1967).
- ³⁶W. C. Herndon et L. H. Hall, *Tetrahedron Letters* 3095 (1967).
- ³⁷R. Walsh et J. M. Wells, *Internat. J. Chem. Kinetics* **7**, 319 (1975).
- ³⁸K. J. Breslau et D. S. Kabakoff, *J. Org. Chem.* **39**, 721 (1974).
- ³⁹K. Mackenzie et W. P. Lay, *Tetrahedron Letters* 3241 (1970).
- ⁴⁰J. P. Snyder et D. N. Harpp, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7821 (1976).
- ⁴¹D. N. Roark et G. J. D. Poddle, *Ibid.* **94**, 5837 (1972).
- ⁴²E. S. Bowman, G. B. Hughes et J. B. Gratzner, *Ibid.* **98**, 8273 (1976).
- ⁴³E. L. Allred, J. C. Hinshaw et A. L. Johnson, *Ibid.* **91**, 3382 (1969).
- ⁴⁴E. L. Allred et J. C. Hinshaw, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1021 (1969).
- ⁴⁵L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5765 (1970).
- ⁴⁶J. Haslouin, Travaux de thèse, Le Mans (1977).
- ⁴⁷R. C. De Selms et F. Delay, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 274 (1973).
- ⁴⁸A. Ichihara, M. Kobayashi, K. Oda et S. Sakamura, *Tetrahedron Letters* 4231 et 4235 (1974).
- ⁴⁹A. Ichihara, R. Kimura, K. Oda et S. Sakamura, *Ibid.* 4741 (1976).
- ⁵⁰S. Takano et K. Ogasawara, *Synthesis* 42 (1974).
- ⁵¹J. Haslouin et F. Rouessac, *Tetrahedron Letters* 4651 (1976).
- ⁵²J. Haslouin et F. Rouessac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1977) à paraître.
- ⁵³G. Stork, G. L. Nelson, F. Rouessac et O. Gringore, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3091 (1971).
- ⁵⁴P. Ducos et F. Rouessac, *Tetrahedron* **29**, 3233 (1973).
- ⁵⁵M. Miyano, *Tetrahedron Letters* 2771 (1969).
- ⁵⁶J. B. Wiel et F. Rouessac, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 180 (1975).
- ⁵⁷J. B. Wiel et F. Rouessac, *Ibid.* 446 (1976).
- ⁵⁸D. D. Chapman, W. J. Musliner et J. W. Gates, *J. Chem. Soc. [C]* 124 (1969).
- ⁵⁹G. Stork et R. N. Guthikonda, *Tetrahedron Letters* 2755 (1972).
- ⁶⁰J. P. Connolly, S. F. O. Muirchearnaigh et J. B. Thomson, *J. Chem. Abstr.* **82**, 170114a (1975).
- ⁶¹T. R. Kelly, J. W. Gillard et R. N. Goerner, Jr., *Tetrahedron Letters* 3873 (1976).
- ⁶²A. J. Birch et V. H. Powell, *Ibid.* 3467 (1970).
- ⁶³E. J. Corey et J. W. Stagg, *Ibid.* 3775 (1975).
- ⁶⁴J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2567 (1974).
- ⁶⁵M. Goffier et T. Prange, *Ibid.* 1158 (1974).
- ⁶⁶J. Haslouin et F. Rouessac, *Ibid.* 1122 (1976).
- ⁶⁷M. E. Jung, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 956 (1974).
- ⁶⁸J. C. Müller et J. P. Fleury, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 738 (1970).
- ⁶⁹H. Segawa, A. Yasui, S. Kumano, *Brev. Jap.* **74**, 28490 (1974); *Chem. Abstr.* **82**, 170114a (1975).
- ⁷⁰J. L. Ripoll, H. Lebrun et A. Thuillier, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, à paraître.
- ⁷¹W. R. Roth, M. Humbert, G. Wegener, G. Erker et H.-D. Exner, *Chem. Ber.* **108**, 1655 (1975).
- ⁷²J. L. Ripoll, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 325 (1976).
- ⁷³J. L. Ripoll et A. Thuillier, *Tetrahedron* **33**, 1333 (1977).
- ⁷⁴R. F. C. Brown, F. W. Eastwood et G. L. McMullen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7421 (1976); *Austr. J. Chem.* **30**, 179 (1977).
- ⁷⁵R. Donges, K. Hafner et H. J. Lindner, *Tetrahedron Letters* 1345 (1976).
- ⁷⁶R. Bloch, R. A. Marty et P. De Mayo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2031 (1972).
- ⁷⁷R. J. Spangler et J. Ho Kim, *Tetrahedron Letters* 1249 (1972).
- ⁷⁸H. D. Martin, S. Kagabu, H. J. Schiwiek, *Ibid.* 3311 (1975).

- ⁷⁹R. N. Warrenner, K. I. Gell et M. N. Paddon-Row, *Ibid.* 53 (1977).
- ⁸⁰A. G. Anderson, Jr. et D. R. Fagerburg, *Tetrahedron* 29, 2973 (1973).
- ⁸¹A. De Meijere, *Chem. Ber.* 107, 1702 (1974).
- ⁸²R. A. Soow, C. R. Degenhardt et L. A. Paquette, *Tetrahedron Letters* 4447 (1976).
- ⁸³H. Matsukubo et H. Kato, *J. Chem. Soc. Perkin I* 2562 (1976).
- ⁸⁴S. Tanimoto, R. Schafer, J. Ippen et E. Vogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 15, 613 (1976).
- ⁸⁵J. Ficini, A. Dureault, G. Revial et A. M. Touzin, *Tetrahedron Letters* 1025 (1974).
- ⁸⁶W. J. Feast, W. K. R. Musgrave et W. E. Preston, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1830 (1972).
- ⁸⁷W. S. Wilson et R. N. Warrenner, *Tetrahedron Letters* 5203 (1970).
- ⁸⁸R. Askani, *Chem. Ber.* 102, 3304 (1969).
- ⁸⁹J. Haslouin et F. Roessac, *C.R. Acad. Sci.* 276(C), 1691 (1973).
- ⁹⁰P. F. Hudrtik et A. M. Hudrtik, *Tetrahedron Letters* 1361 (1971).
- ⁹¹P. F. Hudrtik, A. M. Hudrtik et C. N. Wan, *J. Org. Chem.* 40, 1116 (1975).
- ⁹²R. Grigg et J. L. Jackson, *J. Chem. Soc. (C)* 552 (1970).
- ⁹³W. K. Anderson et R. H. Dewey, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7161 (1973).
- ⁹⁴U. E. Wiersum et W. J. Mijs, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 347 (1972).
- ⁹⁵E. Chacko, D. J. Sardella et J. Bornstein, *Tetrahedron Letters* 2507 (1976).
- ⁹⁶R. N. Warrenner, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2346 (1971).
- ⁹⁷D. Wege, *Tetrahedron Letters* 2337 (1971).
- ⁹⁸W. S. Wilson et R. N. Warrenner, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 211 (1972).
- ⁹⁹H. Gotthardt, M. C. Weissbuh et B. Christl, *Chem. Ber.* 109, 753 (1976).
- ¹⁰⁰P. J. Machin, A. E. A. Porter et P. G. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin I* 404 (1973).
- ¹⁰¹M. Akiyama, K. Shimizu et M. Narita, *Tetrahedron Letters* 1015 (1976).
- ¹⁰²R. Paulissen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 219 (1976).
- ¹⁰³J. Bornstein, D. E. Remy et J. E. Shields, *Ibid.* 1149 (1972).
- ¹⁰⁴J. Bornstein, D. E. Remy et J. E. Shields, *Tetrahedron Letters* 4247 (1974).
- ¹⁰⁵M. Ahmed et J. M. Veron, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 462 (1976).
- ¹⁰⁶A. J. Ashe et A. Arbor, *Tetrahedron Letters* 415 (1976).
- ¹⁰⁷J. M. Vandensavel, G. Smets et G. L'abbe, *J. Org. Chem.* 38, 675 (1973).
- ¹⁰⁸J. P. Freeman, J. A. Kassner et R. C. Grabiak, *J. Org. Chem.* 40, 3402 (1975).
- ¹⁰⁹J. F. King et E. G. Lewars, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 700 (1972).
- ¹¹⁰J. F. King, R. M. Enanoza et E. G. Lewars, *Canad. J. Chem.* 52, 2409 (1974).
- ¹¹¹N. M. Fisher et H. N. Lin, *J. Org. Chem.* 38, 3073 (1973).
- ¹¹²N. J. Hales, D. J. H. Smith et M. E. Swindler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 981 (1976).
- ¹¹³R. F. Heldeweg et H. Hogeveen, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2341 (1976).
- ¹¹⁴F. Jung, M. Motin, R. Van Den Elzen et T. Durst, *Ibid.* 96, 935 (1974).
- ¹¹⁵R. G. Salomon, J. R. Burns et W. J. Dominic, *J. Org. Chem.* 41, 2918 (1976).
- ¹¹⁶R. J. Spangler et B. G. Beckmann, *Tetrahedron Letters* 2517 (1976).
- ¹¹⁷K. T. Potts et J. Baum, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 833 (1973).
- ¹¹⁸H. Matsukubo et H. Kato, *J. Chem. Soc. Perkin I* 632 (1975).
- ¹¹⁹H. Matsukubo et H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* 49, 3333 (1976).
- ¹²⁰H. Matsukubo et H. Kato, *Ibid.* 49, 3314 (1976).
- ¹²¹H. Matsukubo et H. Kato, *J. Chem. Soc. Perkin I* 2565 (1976).
- ¹²²J. P. Freeman et R. C. Grabiak, *J. Org. Chem.* 41, 3970 (1976).
- ¹²³H. Kato, S. Nakazawa, T. Kiyosawa et K. Hirakawa, *J. Chem. Soc. Perkin I* 672 (1976).
- ¹²⁴J. P. Freeman et R. C. Grabiak, *J. Org. Chem.* 41, 2531 (1976).
- ¹²⁵J. P. Freeman et R. C. Grabiak, *Ibid.* 41, 1887 (1976).
- ¹²⁶S. C. Clough, J. C. Kang, W. R. Johnson et T. S. Osdene, *Chem. and Ind.* 323 (1973).
- ¹²⁷J. Strating, B. Zwaneburg, A. Wagenaar et A. C. Udding, *Tetrahedron Letters* 125 (1969).
- ¹²⁸D. L. Dean et H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 687 (1972).
- ¹²⁹H. D. Scharf et R. Klar, *Tetrahedron Letters* 517 (1971).
- ¹³⁰H. D. Breuer, H. Moesta et N. Trappen, *Chem. Ztg* 94, 129 (1970).
- ¹³¹R. C. Haddon, *Tetrahedron Letters* 3897 (1972).
- ¹³²R. C. Haddon, D. Poppinger et L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1645 (1975).
- ¹³³J. Rigaudy, M. C. Perlat, D. Simon et N. K. Cuong, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 493 (1976).
- ¹³⁴T. J. Barton et J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7746 (1976).
- ¹³⁵M. Jones, Jr., S. D. Reich et L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3118 (1970).
- ¹³⁶H. H. Westberg, E. N. Cain et S. Masamune, *Ibid.* 91, 7512 (1969); 92, 5291 (1970).
- ¹³⁷W. Mauzer et W. Grimme, *Tetrahedron Letters* 1835 (1976).
- ¹³⁸A. D. Wolf et M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8209 (1973).
- ¹³⁹A. Gilbert et R. Walsh, *Ibid.* 98, 1606 (1976).
- ¹⁴⁰E. Vedejs et R. A. Shepherd, *J. Org. Chem.* 41, 742 (1976).
- ¹⁴¹A. G. Anastassiou, J. C. Wetzel et B. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6405 (1976).
- ¹⁴²R. Bloch, F. Boivin et M. Bortokussi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 371 (1976).
- ¹⁴³Y. Kitabara, M. Oda et M. Oda, *Ibid.* 446 (1976).
- ¹⁴⁴L. Crombie, D. A. Slack et D. A. Whiting, *Ibid.* 139 (1976).
- ¹⁴⁵L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. et J. M. Photis, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5801 (1974).
- ¹⁴⁶L. A. Paquette, M. Oku, W. E. Heyd et R. H. Meisinger, *Ibid.* 96, 5815 (1974).
- ¹⁴⁷R. K. Murray, Jr. et H. Hart, *Tetrahedron Letters* 4995 (1968).
- ¹⁴⁸H. Hart, D. L. Dean et D. N. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6294 (1973).
- ¹⁴⁹U. Stanss, H. P. Härter et O. Schindler, *Chimia* 25, 121 (1971).
- ¹⁵⁰J. L. Ripoll, *Tetrahedron* 33, 389 (1977).
- ¹⁵¹H. D. Becker et B. Ruge, *Angew. Chem. Int. Ed.* 14, 761 (1975).
- ¹⁵²H. Nozaki, H. Katô et R. Noyori, *Tetrahedron* 25, 1661 (1969).
- ¹⁵³Les expressions transformation "permise thermiquement" ou "permise photochimiquement" n'ont évidemment pas un caractère absolu et sont à rapprocher de la notion de "transition interdite" de la physique quantique. On sait par exemple qu'en spectroscopie, il est possible d'observer des raies "interdites" parce que le modèle mathématique utilisé ne correspond pas tout à fait au phénomène naturel.
- ¹⁵⁴J. Haslouin, Thèse 3ème cycle, Le Mans (1973).
- ¹⁵⁵J. L. Ripoll, résultats non publiés.
- ¹⁵⁶G. Kaupp et R. Dyflick-Brenzinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 13, 478 (1974).
- ¹⁵⁷M. B. Rubin, M. Weiner et H. D. Scharf, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5699 (1976).
- ¹⁵⁸H. D. Scharf et W. Küsters, *Chem. Ber.* 105, 564 (1972).
- ¹⁵⁹R. N. Warrenner, R. A. Russel et T. S. Lee, *Tetrahedron Letters* 49 (1977).
- ¹⁶⁰E. E. Nunn, W. S. Wilson et R. N. Warrenner, *Ibid.* 175 (1972).
- ¹⁶¹R. N. Warrenner, E. E. Nuan et M. N. Paddon-Row, *Ibid.* 2355 (1976).
- ¹⁶²J. H. Boyer et K. G. Srinivasan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 699 (1973).
- ¹⁶³J. H. Boyer et K. G. Srinivasan, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1583 (1976).
- ¹⁶⁴H. Hart et R. W. Peiffer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 126 (1974).
- ¹⁶⁵En confondant rétro-Diels-Alder et rétrodiénique.
- ¹⁶⁶B. Wülig et J. Streith, *Tetrahedron Letters* 4167 (1973).
- ¹⁶⁷Pour une revue sur les fragmentations de type rétro-Diels-

- Alder en spectrométrie de masse, voir A. Mandelbaum et P. Bel, *Adv. Mass. Spectrom.* **6**, 25 (1974). Voir aussi J. H. Bowie et A. C. Ho, *Austr. J. Chem.* **30**, 675 (1977).
- ¹⁶⁶P. M. Keehn, Brandeis University, communication personnelle.
- ¹⁶⁹E. Vedejs et E. S. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4706 (1975).
- ¹⁷⁰H. J. Hageman et U. E. Wiersum, *Chem. Brit.* **9**, 206 (1973); *G. Seybold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **16**, 365 (1977).
- ¹⁷¹E. Hedaya et D. McNeil, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4213 (1967).
- ¹⁷²Pour des schémas d'appareils, voir P. De Mayo, *Endeavour* **31**, 135 (1972); G. Seybold et U. Jersak, *Chem. Ber.* **110**, 1239 (1977); Refs. 170* et 173.
- ¹⁷³J. F. King, P. de Mayo, C. L. McIntosh, K. Piers et D. J. H. Smith, *Canad. J. Chem.* **48**, 3704 (1970).
- ¹⁷⁴M. V. Basilevsky, A. G. Shamov et V. A. Tikhomirov, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1369 (1977).
- ¹⁷⁵G. Huibrechts, G. Paternoster et P. Baetens, *Internat. J. Chem. Kinetics* **8**, 641 (1976).
- ¹⁷⁶J. Ficini et A. Duréault, *Tetrahedron Letters* 809 (1977).
- ¹⁷⁷B. Fuchs et M. Pasternak, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 537 (1977).
- ¹⁷⁸D. A. Otieno, G. Pattenden et C. R. Popplestone, *J. Chem. Soc. Perkin I* 196 (1977).
- ¹⁷⁹R. L. Cobb et J. E. Mahan, *J. Org. Chem.* **42**, 2829 (1977).
- ¹⁸⁰M. Oda, N. Fukazawa et Y. Kitahara, *Tetrahedron Letters* 3277 (1977).
- ¹⁸¹A. J. Ashe et H. S. Friedman, *Ibid.* 1283 (1977).
- ¹⁸²U. E. Wiersum, C. D. Eldred, P. Vrijhof et H. C. van der Plas, *Ibid.* 1741 (1977).
- ¹⁸³T. H. Koch, R. H. Higgins et H. F. Schuster, *Ibid.* 431 (1977).
- ¹⁸⁴E. G. Lewars et G. Morrison, *Ibid.* 501 (1977).
- ¹⁸⁵E. G. Lewars et G. Morrison, *Canad. J. Chem.* **55**, 966 et 975 (1977).
- ¹⁸⁶D. H. Aue et M. J. Meshishnek, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 223 (1977).
- ¹⁸⁷E. L. Allred, B. R. Beck et N. A. Mumford, *Ibid.* **99**, 2694 (1977).
- ¹⁸⁸R. M. Magid et G. W. Whitehead, *Tetrahedron Letters* 1951 (1977).
- ¹⁸⁹H. Olsen et J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1524 (1977).
- ¹⁹⁰Y. Shirota, J. Nagata, Y. Nakano, T. Nogami et H. Mikawa, *J. Chem. Soc. Perkin I* 14 (1977).
- ¹⁹¹K. Friedrich et M. Zamkanej, *Tetrahedron Letters* 2139 (1977).