

TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES PHOTOOXYDES MESO DES ACENES—II CAS DU PHOTOOXYDE D'ANTHRACENE

J. RIGAUDY,* J. BARANNE-LAFONT, A. DEFOIN et NGUYEN KIM CUONG
Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I. (E.R.A. No. 170), 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05,
France

(Received in France 30 March 1977; Received in the UK for publication 2 June 1977)

Résumé—Par thermolyse au reflux de divers solvants, le photooxyde d'anthracène 1a subit une isomérisation en diépoxyde *méso* 6a suivie d'ouverture, par tautomérie de valence, en diéther *o*-quinodiméthane 7a, lui-même instable. Selon les conditions de dilution, la réaction aboutit à des dimères issus de 7a ou à produit de cyclisation intramoléculaire, le diéther cyclobutanique 8a, à côté d'antraquinone en quantités minoritaires. La formation successive des intermédiaires 6a et 7a est établie en opérant en présence de philodienes, qui les captent en fournissant les adduits correspondants 12 et 13 (ou 14) dans des proportions qui varient avec l'excès moléculaire de philodienne. On décrit les dégradations chimiques qui confirment les constitutions du diéther 8a et des divers adduits, en particulier, une réduction de l'adduit diépoxydique 12, qui conduit à un adduit 11 de la *N*-méthylmaleimide sur l'anthracène en 1,4. On discute en outre, les arguments déduits des spectres de RMN qui permettent de préciser les structures stériques de tous ces dérivés.

Abstract—The anthracene photo-oxide 1a is predominantly isomerized by thermolysis into the *meso*-diepoxide 6a which, by valence tautomerization, gives the unstable *o*-quinodimethane diether 7a. According to the dilution, the reaction leads to dimers of 7a, or to its cyclized derivative, diether 8a, besides anthraquinone in minor amounts.

The preceding sequence is proved by adding dienophiles to the refluxing solutions; intermediates 6a and 7a are then trapped as adducts 12 and 13 (or 14), in proportions depending on the molar excess of the added dienophile.

Chemical degradations are described which ascertain the constitutions of diether 8a and of the various adducts, in particular the reduction of the diepoxidic adduct 12 which gives an adduct 11 corresponding to a 1,4 addition of *N*-methylmaleimide on anthracene. Analysis of NMR spectra allows to infer the stereochemistry of all the derivatives.

De même que chez divers endoperoxydes dérivés de diènes alicycliques ou d'hétérocycles, deux processus concurrents, dont l'importance relative dépend des facteurs structuraux, peuvent intervenir lors du chauffage des photooxydes *méso*-anthracéniques, et plus généralement acéniques:

(1) Une dissociation rétrodiénique, libérant de l'oxygène excité à l'état singulet^{1,2} et régénérant le dérivé anthracénique correspondant, qui domine lorsque ce dernier est fortement stabilisé comme chez les photooxydes d'anthracènes diarylés en *méso*, tels que celui du diphenyl-9,10 anthracène, 1c.

(2) Une homolyse de la liaison peroxydique analogue à celle qu'on rencontre chez les peroxydes acycliques³ et qui conduit ici à des produits issus de la fragmentation du diradical oxygéné 3: hydroxyanthrones 4 et anthraquinone, et à des isomères des endoperoxydes, résultant apparemment des diverses évolutions possibles d'un diépoxyde en *méso* 6 formé dans un premier temps par attaque du diradical oxygéné sur un noyau latéral (voir Fig. 1).

Ce second processus devient prépondérant lorsqu'il n'y a plus d'aryles en *méso* et le photooxyde de diméthyl-9,10 anthracène 1b, porté au reflux de solvants variés, fournit ainsi, à côté d'hydroxyméthylanthrone 4b et d'antraquinone, deux isomères, le diéther benzocyclobuténique 8b et l'acétal bicyclique 9b.⁴

L'effet d'un seul substituant en *méso*, C₆H₅ ou CH₃, sur l'évolution thermique des photooxydes anthracéniques a été précédemment analysé en détail;⁵ là aussi le processus d'homolyse peut aboutir à des diéthers benzocyclobuténiques 8(d et e) mais les acétals bicy-

cliques attendus 9(d et e) sont isomérisés en *o*-hydroxyphényl-isobenzofurannes 10(d et e) eux-mêmes instables à l'air.

Dans cette série, le cas du photooxyde d'anthracène 1a, dont l'aptitude réduite à la dissociation est bien connue,⁶ méritait de retenir l'attention car il illustre le comportement des photooxydes non substitués en *méso*, et, nous étant limités jusqu'ici à de brèves communications préliminaires qui requièrent des compléments,^{7,8} nous le décrivons maintenant complètement.

Préparation du photooxyde. Conditions et résultats de sa thermolyse

En premier lieu, une mise au point de la préparation du photooxyde d'anthracène a été rendue nécessaire tant par la médiocrité des rendements (20–30%) que par la grande variété des points de fusion (de 120°C à 166°C)^{6,9,10} relevés dans la littérature. La technique que nous décrivons ici fournit le photooxyde 1a pur avec d'excellents rendements.

A la différence de ce qui était observé avec les photooxydes substitués en *méso*, le chauffage du photooxyde d'anthracène au reflux de solvants divers n'aboutit pas à la production d'isomères, mais détermine la formation, à côté d'antraquinone et de traces d'anthracène, de deux dimères (C₂₂H₂₀O₂) dont les proportions relatives varient notablement avec la température de thermolyse (voir Tableau 1). On note ainsi qu'un premier dimère (Dimère I) se forme principalement par un reflux prolongé dans le benzène, et qu'il cède peu à peu la place à un second (Dimère II) si l'on opère dans le toluène. Cette isomérisation thermique du Dimère I en Dimère II se révèle

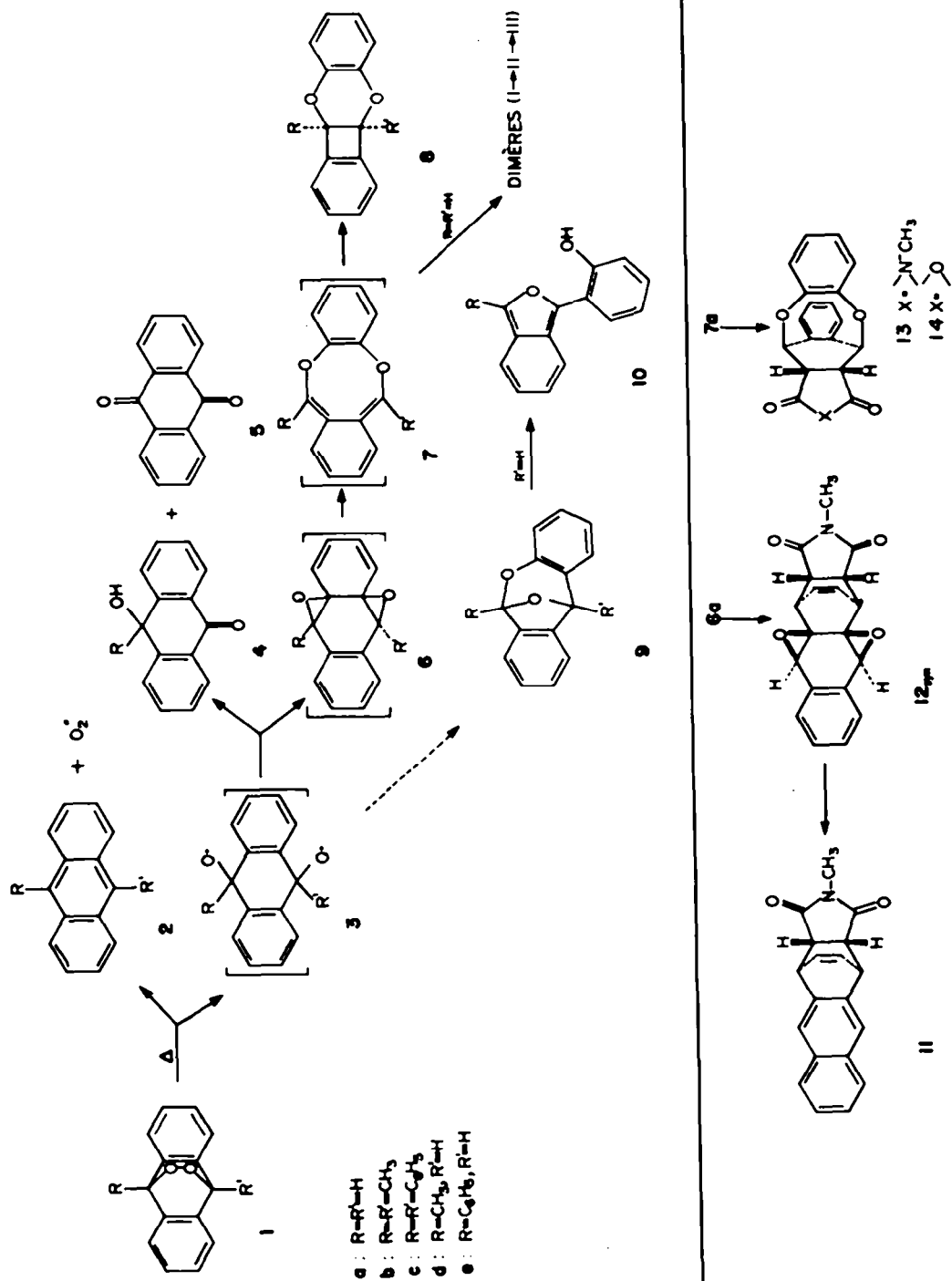


Fig. 1.

Tableau 1. Thermolyse du photooxyde d'anthracène en solution

Essai	Solvant	Temp. (°C)	Durée	Dimère I	Dimère II	8a	5	2a
1	Benzène	80	15 h	67%	3%	—	10%	0.5%
2	Toluène	110	3 h	40%	10%	—	•	•
3	<i>o</i> -Dichlorobenzène	180	15 mn	—	44%	—	6%	3%
4	<i>o</i> -Dichlorobenzène ^b	180	•	—	30%	22%	10%	5%
5	Trichloro-1,2,4-benzène ^b	213	•	—	—	34%	•	•
6	Toluène ^c	110	25 mn	—	—	15%	20%	—

^a Non caractérisé. ^b Solution très diluée (voir texte). ^c Avec irradiation $\lambda > 395$ nm.

totale au reflux du *p*-xylène ou de l'*o*-dichlorobenzène. De plus, on constate, qu'à plus haute température, au reflux du trichloro-1,2,4 benzène par exemple, le Dimère II peut lui-même s'isomériser partiellement en un troisième dimère, très insoluble et infusible (Dimère III).

L'établissement des structures de ces dimères et l'étude des réactions qui leur donnent naissance font l'objet d'un mémoire séparé¹¹ et il en ressort qu'ils sont issus en premier lieu d'une cycloaddition du diéther transitoire 7a sur lui-même, suivie d'isomérisations thermiques. On s'explique par suite qu'en opérant dans des conditions de grande dilution et à température élevée, c'est-à-dire par lente addition d'une solution diluée de photooxyde au solvant maintenu sous ébullition, on défavorise cette dimérisation au profit du processus d'isomérisation en diéther cyclobuténique 8a, qui rejoint celui qu'on observe chez les autres photooxydes. Le pourcentage de diéther 8a formé selon cette technique s'accroît d'ailleurs avec la température de réaction (essais 4 et 5). En outre le même résultat peut être atteint à plus basse température par voie photochimique. Si dans les conditions de l'essai 2, à l'ébullition du toluène, on irradie la solution à des longueurs d'onde supérieures à 395 nm afin de préserver au mieux le photooxyde, la dimérisation se trouve supplantée par la cyclisation en diéther 8a (essai 6).

Capture des intermédiaires

Comme dans les autres cas,^{3,7,8} il est possible de mettre en évidence la formation successive de deux intermédiaires instables, le diépoxyde 6a et le diéther *o*-quinodiméthanique 7a, en effectuant la thermolyse du photooxyde d'anthracène en présence de philodienes, conditions dans lesquelles toute transformation en dimères ou en diéther 8a se trouve supprimée.

Un chauffage prolongé du photooxyde 1a au reflux du benzène en présence d'un excès variable de *N*-méthylmaléimide conduit en effet, à côté d'un faible pourcentage d'antraquinone, à des mélanges de deux adduits, 12 et 13, qu'on peut séparer par chromatographie sur couche mince de silice et qui dérivent des deux intermédiaires envisagés (Fig. 1). Ainsi que l'indique le Tableau 2, les pourcentages respectifs des deux adduits dans le mélange dépendent beaucoup du rapport molaire philodienne/photooxyde. Aux concentrations utilisées, l'adduit 12, dérivé du diépoxyde en *méso* 6a, demeure très minoritaire quand ce rapport est voisin de 1 et ne se forme majoritairement qu'en présence d'un gros excès de philodienne (10 moles). En utilisant comme philodienne l'anhydride maléique en excès modéré, on n'a d'ailleurs séparé, par cristallisation, que l'adduit 14, issu de 7a, qui est largement prépondérant.

On a en outre vérifié que le diéther benzocyclobuténique 8a et le Dimère I demeurent inchangés lorsqu'on les chauffe avec ces philodienes, dans les mêmes

Tableau 2. Thermolyse du photooxyde d'anthracène en présence de *N*-méthylmaléimide à l'ébullition du benzène (80°C)

N°	5	12	13	12 + 13	12/13 exp.	12/13 calc. ^b
1.12	6%	10%	76%	86%	0.13	0.12
2.84	8%	26%	59%	85%	0.44	0.43
10.4	8%	52%	29%	81%	1.79	1.79

^a Rapport molaire *N*-méthylmaléimide/photooxyde. ^b Calculé par l'expression trouvée en note.

conditions, ce qui établit que les adduits 13 et 14 proviennent bien de la capture du diéther intermédiaire 7a présent dans le milieu.

DISCUSSION

Les résultats expérimentaux précédents suggèrent plusieurs conclusions, qui viennent à l'appui du schéma réactionnel global représenté Fig. 1 et qui permettent de le préciser dans le cas présent. Elles concernent les points suivants:

(1) *La compétition entre dissociation rétrodiénique et homolyse en diradical 3a*. En accord avec les observations antérieures de Dufraisse et Gérard⁶ et de même que chez les photooxydes monométhyle³ 1d et diméthyle⁶ 1b, on constate ici que la dissociation rétrodiénique en anthracène et oxygène demeure très limitée. A l'opposé, chez le photooxyde de diphenylanthracène 1c, c'est le processus principal et son énergie d'activation a même été évaluée à 27.8 ± 0.2 kcal/mole.²

On peut rappeler à ce propos que la décomposition thermique du photooxyde d'anthracène avait été précédemment étudiée du point de vue cinétique^{10,12} et que son énergie d'activation avait été trouvée voisine de 30 kcal/mole (29.8 kcal/mole dans le benzène¹⁰ et 30.0 kcal/mole dans le naphthalène fondu¹²). Cette valeur est très proche de celle déterminée pour l'isomérisation thermique de l'ascaridole (endoperoxyde dérivé de l' α -terpinène) en diépoxyde cyclohexanique (Ea = 31.4 kcal/mole¹³) et, de même que dans ce dernier cas, paraît très compatible avec un processus d'homolyse de la liaison peroxydique menant à un diradical oxygéné, ici 3a.

On conçoit qu'en série anthracénique, l'absence d'aryles en *méso* qui diminue la stabilisation de l'hydrocarbure ait pour effet de relever sensiblement l'énergie d'activation de la dissociation rétrodiénique qui devient alors supérieure à celle de l'homolyse. Il n'en est pas de même évidemment en série naphthalénique, où le photooxyde du naphthalène, récemment synthétisé,¹⁴ se dissocie spontanément et intégralement dès la température ordinaire en naphthalène et oxygène (Ea = 23.7 ± 0.7 kcal/mole selon¹⁴).

(2) *La fragmentation du diradical 3a*. Contrairement à ce qui était observé avec les autres photooxydes qui

conduisent partiellement aux hydroxyanthrones 4,^{4,5} elle ne peut aboutir ici qu'à l'antraquinone. On constate que l'importance de ce processus est toujours faible (8-10%). De plus, il n'est pas exclu qu'une partie au moins de l'antraquinone provienne d'une décomposition du photooxyde par une voie non radicalaire, telle qu'une isomérisation directe du type Kornblum-de la Mare¹⁵ en hydroxyanthrone 4a, suivie d'autoxydation. Nous avons vérifié qu'une telle transformation peut être très facile: elle est en effet instantanée dans la pyridine à température ordinaire et conduit intégralement à l'antraquinone 5. Elle s'effectue également dans le DMSO où l'on constate une isomérisation rapide en hydroxyanthrone 4a.

(3) *L'isomérisation en diépoxyde méso 6a.* C'est la voie principale d'évolution du diradical 3a (85% à d'ébullition du benzène), ce qui indique une addition très rapide sur le noyau latéral, et dénote une étroite analogie avec les endoperoxydes dérivés de diènes-1,3 cyclohexaniques qui fournissent les diépoxydes 1,2-3,4 en rendements très élevés.³ Mais ici, le diépoxyde se transforme aisément par transfert concerté en son tautomère de valence, le diéther *o*-quinodiméthanique 7a. Ces deux intermédiaires sont instables dans les conditions où l'on opère et ne peuvent être isolés tels quels.

En présence de philodiènes, ils donnent les adduits 12 d'une part, 13 ou 14 d'autre part, dans lesquels le cycle maléique se trouve toujours dans une configuration *endo* par rapport au motif diénique initial comme l'impose le recouvrement maximal des orbitales qu'on constate généralement dans ce type d'additions. L'étude des structures stériques (*vide infra*) confirme en outre la disposition relative *cis* des deux ponts époxydes dans 6a. De plus, l'accroissement de la proportion d'adduit 12 du diépoxyde avec celle de *N*-méthylmaléimide utilisée s'accorde avec le caractère primaire de cet intermédiaire.

En l'absence de philodiènes, on n'observe que la formation de produits qui dérivent du diéther *o*-quinodiméthanique 7a. Aux concentrations usuelles, celui-ci se dimérise spontanément en Dimère I par une cycloaddition concertée, tandis qu'à grande dilution il se cyclise intramoléculairement en diéther 8a, comme le font ses homologues substitués. Il est probable que cette cyclisation à 4 électrons s'effectue par un processus non concerté, ce qui justifie à la fois la nécessité d'opérer à des températures élevées et la médiocrité des rendements obtenus; un processus concerté, conrotatoire, conduirait d'ailleurs à l'isomère *trans*, probablement peu stable. C'est à ce point qu'intervient la différence essentielle avec les photooxydes précédemment étudiés, car chez ceux-ci, la présence d'un ou de deux substituants en positions 6 et 11 sur le diéther intermédiaire 7, s'oppose à une telle dimérisation et ne peut que faciliter la cyclisation non concertée en diéthers benzocyclobuténiques 8 qui est observée. Le comportement du diéther 7a apparaît donc très semblable à celui de l'*o*-quinodiméthane simple qui

tend à se dimériser spontanément^{16,17} et ne s'isomérisé en benzocyclobutène qu'à haute température.¹⁸ Une cyclisation concertée, disrotatoire, du diéther 7a étant permise à l'état excité,¹⁹ on comprend que sous irradiation, il conduise au diéther 8a, dans les conditions habituelles de formation des dimères (pour l'*o*-quinodiméthane voir¹⁷).

Il faut remarquer en outre que, à la différence des autres cas, on n'a pu mettre en évidence ici la seconde voie d'isomérisation des photooxydes; l'acétal bicyclique 9a ou l'*o*-hydroxyphényl-isobenzofuranne 10a auxquels elle devrait aboutir n'ont jamais été décelés tels quels, ni même sous forme d'adduits pour le second.

Il n'est pas sans intérêt de comparer du point de vue des stabilités relatives le couple des tautomères de valence 6a et 7a aux systèmes analogues moins condensés. On sait que le diépoxyde *syn* du benzène 15 et le dioxocinne-1,4 16 sont en équilibre en solution au-dessus de 50°C, ce qui indique que les deux tautomères de valence sont de stabilités voisines.²⁰

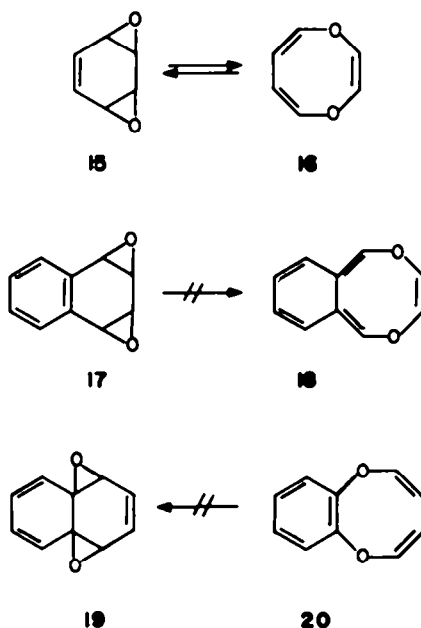


Fig. 2.

En série naphthalénique la situation est différente. Dans les couples 17-18 d'une part, 19-20 d'autre part, on ne décèle aucun équilibre et seul est stable le tautomère qui comporte un noyau benzénique non perturbé, le diépoxyde 17 dans le premier couple²¹ et le benzodioxocinne-1,6 20 dans le second.²²

Dans le cas présent, la possibilité de capter les deux tautomères 6a et 7a sous forme d'adduits montre qu'ils présentent une durée de vie notable en solution et rapproche par suite ce couple de celui des deux tautomères 15 et 16 de la série benzénique. De plus, la vitesse d'isomérisation de 6a en 7a peut être évaluée approximativement à partir des résultats du Tableau 2; les variations observées des proportions relatives des adduits maléiques 12 et 13 en fonction de la quantité de *N*-méthylmaléimide ajoutée permettent de calculer le rapport k_1/k_2 ($k_1/k_2 = 0.1$ mole/l) de la constante de vitesse d'isomérisation de 6a en 7a à celle de la vitesse d'addition du philodiène sur 6a.† Si on suppose que k_2 est de l'ordre de grandeur de la vitesse d'addition de l'anhy-

†La vitesse de transformation du photooxyde étant faible devant k_1 et k_2 et une hypothèse très vraisemblable étant que la vitesse d'addition du philodiène sur le diéther *o*-quinodiméthanique 7a est grande, la résolution des équations cinétiques des diverses réactions conduit à la relation: $1 + 12/13 = -\phi\alpha[\text{Log}\{1 - \phi\alpha(1 + N\phi)^{-1}\}]^{-1}$ où α est la proportion de photooxyde qui se transforme en diépoxyde (ici $\alpha = 0.85$), N le rapport molaire *N*-méthylmaléimide/photooxyde et ϕ le produit de la concentration initiale Φ_0 de photooxyde par le rapport k_2/k_1 . On trouve $\phi = \Phi_0 k_2/k_1 = 0.18$ pour $\Phi_0 = 4\mu/1 = 1.9 \times 10^{-2}$ mole/l, soit, $k_1/k_2 = \Phi_0/\phi = 0.106$ mole/l.

Tableau 3. Déplacements chimiques (en ppm) et constantes de couplage (en Hz) des adduits 11, 12 et 26 (CDCl₃, réf. interne TMS)

	NCH ₃	H-1,4	H-2,3	H-5,8	H-6,7	H-9,10	H-11,12	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{1,3}	J _{1,12}	J _{11,12}	J _{5,8}	J _{5,7}	J _{5,8}	J _{6,7}
11	2.96	4.56	6.53	7.79	7.46	7.69	3.05	6.1	8.0	1.3	3.4	8.2	8.2	1.3	0.4	6.7
12 ^a	2.97	3.21	6.30	7.61	7.42	4.04	3.63	6.3	8.4	1.4	3.1	8.3	7.6	1.3	0.5	7.6
26 ^c	2.85	3.13	6.13				2.81 ^b									

^aRéférence interne HMDSO, ramené à la référence TMS. ^bProtons H-5,6; ^cH-7,8 *endo* δ = 1.40 ppm, *exo* δ = 1.60 ppm.

d'une filiation avec l'adduit maléique correspondant,³² de configuration *endo* démontrée.³³ La considération des déplacements chimiques en RMN (¹H) des divers adduits (Tableau 3) permet d'attribuer la structure 12 *syn*† (Fig. 4) au diépoxyde formé, d'après le raisonnement suivant.

Un premier point est l'orientation du cycle imide par rapport au noyau naphthalénique qui doit être la même dans 12 et dans l'adduit 11 qui en dérive. On note que les protons du groupe *N*-méthyle ont des déplacements chimiques très voisins de ceux de l'adduit du cyclohexadiène 26; en revanche, ils apparaissent à champ nettement plus faible dans 11 que dans l'adduit 9,10 25 ($\delta_{\text{NCH}_3} = 2.49$ ppm) chez lequel ils sont obligatoirement blindés par un noyau aromatique. Si l'adduit 1,4 possédait la configuration *endo* qui amènerait ces protons dans un environnement analogue à celui de 25, on s'attendrait plutôt à l'inverse. On en déduit par suite que l'adduit 1,4 11 possède la configuration *exo* et qu'il en est de même pour l'adduit 12.

proximité du pont époxyde dans 27 et un effet négligeable dans 28 chez lequel ce pont époxyde est situé du côté opposé de la molécule.³⁴ On observe en outre un effet semblable lorsqu'on compare les déplacements chimiques des protons en α des CO des couples d'adduits isomères du furanne³⁵ ou de l'isobenzofuranne,³⁶ où le déblindage dû à l'oxygène du pont chez les adduits *endo* est très net.

Dans le cas présent, on est par suite amené à conclure à la structure stérique 12 *syn* pour l'adduit 12 du diépoxyde 6a.

Les adduits 13 et 14 du diéther *o*-quinodiméthanique 7a.‡ A l'appui des constitutions attribuées à ces adduits, les spectres de RMN (¹H) sont déjà très probants car ils reflètent leur symétrie et les protons présents à l'origine dans 7a s'y retrouvent avec des déplacements chimiques très voisins de ceux relevés pour le diéther 8a.

De plus, ces adduits ou leurs dérivés sont aptes à subir des dégradations aboutissant aux dérivés de l'acide

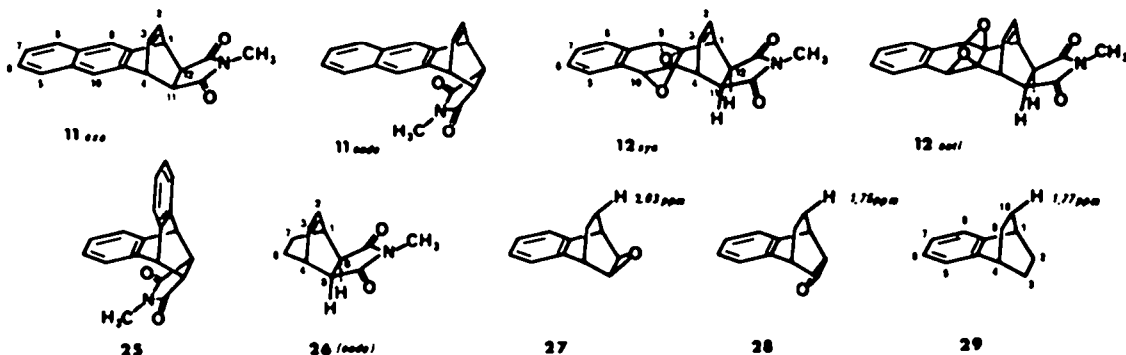


Fig. 4.

Il reste alors à préciser la position relative des ponts époxydes et du cycle imide. La symétrie de la molécule indique tout d'abord que ces deux ponts sont en *cis* l'un de l'autre. La distinction entre les configurations dénommées 12 *syn* et 12 *anti* repose sur les déplacements des protons H-11 et H-12 situés en α des CO qui apparaissent à champs bien plus bas dans l'adduit 12 que les protons semblables de l'adduit du cyclohexadiène 26. Cette différence doit résulter de la proximité des oxygènes époxydiques. En effet, des auteurs avaient comparé les déplacements chimiques des protons H-9,10 *exo* chez les composés bicyclics isomères 27 et 28 à ceux de 29 et constaté un fort déblindage (0.3 ppm) dû à la

naphthalènedicarboxylique-2,3 par perte du noyau dioxygéné.

Ainsi le diester méthylique 30 qu'on obtient à partir de l'adduit 14, par une hydrolyse suivie de méthylation au diazométhane, subit dans le THF, sous l'action de Na₂CO₃ en solution aqueuse au reflux, une double élimination conduisant au naphthalènedicarboxylate-2,3 de méthyle 32 et au pyrocatechol qu'on caractérise après transformation *in situ* en dibenzoate.

Avec l'adduit 13, cette double élimination s'accompagne d'une hydrolyse partielle de la fonction imide et la *N*-méthyl-naphthalènedicarboximide-2,3 31³⁷ qui en résulte ne peut être isolée qu'en très faible rendement contrairement au dibenzoate du pyrocatechol. L'imide 31 s'obtient en revanche en rendement élevé par pyrolyse de 13.

Là encore, l'obtention avec chaque philodène d'un seul adduit dénotait une haute stéréospécificité de la réaction et suggérait d'en rechercher le cours stérique.

L'étude des spectres de RMN des deux adduits

† Les dénominations 12 *syn* et 12 *anti* sont attribuées d'après la position relative des ponts époxydes d'une part et du cycle maléimide d'autre part selon qu'ils sont du même côté ou non du squelette anthracénique initial (voir Fig. 4).

‡ Les dénominations *endo* et *exo* se rapportent au motif diépoxyde initial.

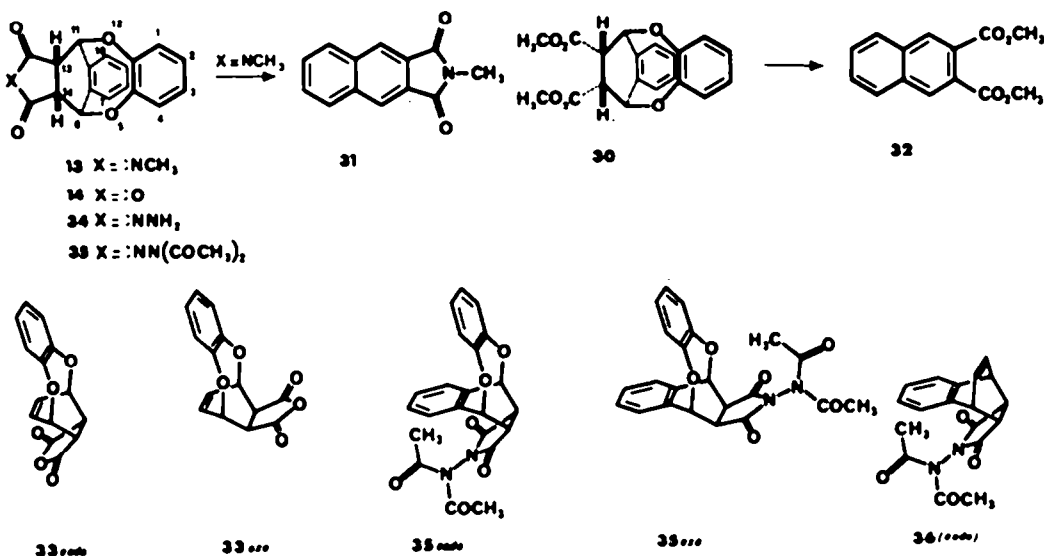


Fig. 5.

Tableau 4. Comparaison des déplacements chimiques (en ppm) des adduits du diéther *o*-quinodiméthanique (CDCl₃, référence interne TMS)

	H-13,14	H-6,11	X	H-1 à 4	H-7 à 10
13 ^a	4.03	5.80	2.70	6.76	7.21
14	4.42	5.90	—	6.88	7.36
35 ^a	4.33	5.96	2.53, 1.04	6.93	7.39

^aRéférence interne HMDSO, ramené à la référence TMS.

maléiques 13 et 14 conduisait à d'intéressantes déductions. On note en effet que les protons H-13 et H-14 en α des CO sortent à champ relativement bas. Cette observation jointe au léger blindage que présente le signal du N-CH₃ de 13 par rapport à celui de l'adduit du cyclohexadiène 26, est en faveur d'une configuration *endo* pour ces adduits (voir Fig. 5). Or des auteurs avaient attribué la configuration inverse 33 *exo* à l'adduit maléique du benzodioxocinne-1,6 18,²² dans lequel les protons en α des CO subissent un déplacement analogue ($\delta = 3.93$ ppm, à comparer avec la valeur relevée pour l'adduit maléique du cyclohexadiène: $\delta = 3.16$ ppm²³) et pour lequel on s'attendrait à la même configuration que pour 13 et 14. L'apparente incompatibilité de ces résultats nous a conduits à approfondir cette question et à appliquer la méthode que Verma et Subba-Rao avaient utilisée en série naphthalénique.²⁰ Pour ce faire, nous avons préparé l'imide diacétylaminé 35 par acétylation de l'hydrazide 34, elle-même obtenue par action de l'hydrazine sur l'anhydride 14. Dans ce composé le groupement N-Ac₂ est perpendiculaire au cycle imide, de sorte que l'un des acétyles doit être, soit proche du noyau benzo dans la configuration *endo* soit proche des oxygènes des liaisons éther dans la configuration *exo*. Le spectre de RMN du dérivé diacétylaminé 35 montre effectivement la présence de deux acétyles bien différenciés dont les déplacements sont voisins de ceux de l'adduit analogue 36 du naphthalène ($\delta = 2.55$ ppm et 0.90 ppm²⁰): le fort blindage de l'un des acétyles que l'on observe indique que ce dernier est proche du noyau benzo et donc que l'adduit 35 a bien la configuration *endo*. Il en est de même des

adduits maléiques 13 et 14, et on peut considérer par suite comme probable que l'adduit du benzodioxocinne, 33, possède lui aussi la configuration *endo* et non *exo*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques générales

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 257, les spectres UV sur un spectromètre Cary modèle 15, les spectres de RMN sur des appareils Varian A60, HA 100 et XL 100. avec le tétraméthylsilane (TMS) ou l'hexaméthyl-disiloxane (HMDSO) comme références internes ($\delta(\text{HMDSO}) - \delta(\text{TMS}) = 0.06$ ppm). Les données de RMN des adduits 11 et 12 ont été obtenues par l'analyse de leurs spectres à 100 MHz (XL 100) à l'aide d'un programme LAOCN III adapté à un ordinateur IBM 1130, couplé à une table traçante. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe MS 50 AEI sous 70 eV. Les points de fusion corrigés ont été déterminés de manière instantanée au bloc Maquenne électrique ou au bloc à feuille d'or pour les points de fusion supérieurs à 280°. Tous les composés décrits ont fourni une analyse centésimale correspondant à leur formule à $\pm 0.3\%$ au plus. Les microanalyses ont été réalisées par le service central de microanalyse du CNRS à Paris ou par le service de microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice Merck GF 254 (épaisseur: 1 mm).

Les solvants chlorés utilisés ont été purifiés par lavage à une solution de Na₂CO₃, puis distillation. Ils ont été conservés sur Na₂CO₃.

Préparation du photooxyde d'anthracène 1a

Méthode utilisée jusqu'à 1 g d'anthracène 2a. Dans une fiole à faces parallèles en pyrex, plongée dans un bain d'eau, on introduit une solution de 1 g de 2a dans 400 cm³ de CHCl₃ et une solution de 50 mg de chlorhydrate d'hématoporphyrine dans 100 cm³ d'EtOH. On maintient un barbotage d'O₂ et irradie pendant 2 h à l'aide d'une lampe Philips SP 500 dont le faisceau traverse un filtre Sovirel V.J.44 ($\lambda_{\text{trans}} > 420$ nm).

L'excès de chlorhydrate d'hématoporphyrine est éliminé par addition au mélange réactionnel de Na₂CO₃ en poudre. Après filtration et distillation du solvant à température ambiante, les cristaux incolores obtenus sont lavés à EtOH puis Et₂O. On recueille 990 mg de 1a pur, Rdt 83%. F_{max} = 205–215° (décomp) (EtOH). Il peut être purifié par recristallisation rapide dans l'éthanol. (Données spectrographiques, voir Réf. 9).

Méthode utilisée jusqu'à 7 g d'anthracène 2a. A une solution de 7 g de 2a dans 1.4 l de CHCl₃, on ajoute 300 mg de chlorhydrate d'hématoporphyrine dans 300 cm³ EtOH. Le mélange réac-

tionnel, placé dans un ballon tricol, est irradié, sous barbotage d'O₂, à l'aide d'une lampe plongeante Hanau TQ 15022 (250W) entourée d'une gaine dans laquelle on fait circuler une solution filtrante (CrO₃/K₂Cr₂O₇ - 20 g/l, $\lambda_{\text{max}} > 465 \text{ nm}$) maintenue à 18-22°C par passage dans un mélange glace/sel. La photooxygénation, suivie par spectrographie UV, demande 10 h environ. On traite comme ci-dessus et isole 6.94 g de la pur (Rdt = 84%).

Décomposition thermique du photooxyde d'anthracène 1a en l'absence de phylodènes

Essai 1 (dans le benzène). On chauffe au reflux, sous azote, 5 g de 1a dans 500 cm³ de C₆H₆ anhydre durant 15 h. Après distillation du solvant, on cristallise à l'éther et obtient le dimère I en mélange avec 5% d'antraquinone 5 que l'on élimine par lavages avec une solution de Na₂S₂O₄ dans NaOH 2.5N. Après lavages à l'eau, à EtOH et Et₂O, on obtient 3.2 g de Dimère I (Rdt = 64%).

Dans les solutions mères et de lavages, on sépare par CCM (éluant: C₆H₆). R_f ~ 0.95 anthracène 2a (0.5%), R_f ~ 0.7 Dimère II (3%), R_f ~ 0.95 mélange Dimère I (3.5%) - anthraquinone, 5 (5%) séparés par lavages à l'acétone. Dimère I: cristaux incolores, F_{max} = 248-250° (EtOH), Dimère II: cristaux incolores, F_{max} = 169-170° (EtOH). Les caractéristiques physiques sont données dans le mémoire suivant.¹¹

Essai 2 (dans le toluène) et **Essai 3** (dans l'o-dichlorobenzène).

On applique le même mode opératoire que pour l'essai 1, sur 100 mg de 1a dans 10 cm³ de solvant. Le temps de réaction et les résultats sont consignés dans le Tableau 1.

Essai 4 (dans l'o-dichlorobenzène en solution diluée). On chauffe au reflux, sous azote, 50 cm³ d'o-dichlorobenzène. On ajoute goutte à goutte en 3 h une solution de 200 mg de 1a dans 100 cm³ de ce solvant. Après distillation du solvant (1 mm de Hg), les produits sont séparés par CCM (éluant: C₆H₁₂/C₆H₆, 1/1). R_f ~ 0.95 2a (5%), R_f ~ 0.75 8a (22%), R_f ~ 0.5 Dimère II (30%), R_f ~ 0.3 5 (10%).

Essai 5 (dans le trichloro-1,2,4 benzène en solution diluée). Même mode opératoire que dans l'essai 4; les résultats sont consignés dans le Tableau 1.

Essai 6 (dans le toluène sous irradiation). Une solution de 100 mg de 1a dans 10 cm³ de toluène est portée au reflux et irradiée avec une lampe Philips SP 500 devant laquelle on place une solution filtrante de nitrite de sodium (40 g/l, e = 4 cm, $\lambda_{\text{max}} > 395 \text{ nm}$) Durée 25 min. Même traitement que dans l'essai 4. On sépare 8a (15%), 5 (20%).

Dihydro-4b,10a benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]benzodioxinne-1,4], 8a. Cristaux incolores; F_{max} = 159-160°C (sublimation sous vide à 150°). Analyse C₁₄H₁₀O₂ (C, H, O). RMN voir Tableau de la Figure 3. IR (nujol) $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ = 1495, 1240, 1060, 760, 748. UV (Et₂O) λ_{max} nm (log ϵ): ép. 276(3.40), 272(3.55), 265(3.46), 259(3.24). Masse, voir.²⁸

Décomposition dans la pyridine

50 mg de 1a sont dissous dans 0.6 cm³ de pyridine deutérée. On observe en RMN la disparition très rapide du photooxyde et l'apparition du produit ordinaire. Après évaporation du solvant, on isole 47 mg d'antraquinone 5 (Rdt = 94%) (F_{max} = 284-286°).

Décomposition dans le DMSO

En suivant par RMN l'évolution d'une solution de 1a dans le DMSO on observe la disparition du photooxyde et l'apparition du spectre de l'hydroxy-10 anthrone-9 4a. Cristaux incolores. RMN (CDCl₃, Réf interne HMDSO, δ en ppm): OH-10 (s large) δ = 3.51; H-10 (s) δ = 5.71; H aromatiques (m) δ = 7.2 à 8.3. Après 1 h 30 on verse sur l'eau, extrait rapidement à l'éther, lave à l'eau puis sèche sur MgSO₄. On obtient l'hydroxy-10 anthrone-9 4a. Cristaux incolores. RMN (CDCl₃, Réf interne HMDSO, δ en ppm): OH-10 (s large) δ = 2.98, H-10 (s) δ = 5.65, H-1,8 (d,d) δ = 8.14, H-2 à 7 (m) δ = 7.2 à 7.9, (H-2,7 δ ~ 7.4, H-3,6 δ ~ 7.75, H-4,5 δ ~ 7.85).

Décomposition thermique de 1a en présence de phylodènes

(1) N-méthylmaléimide. On chauffe au reflux, pendant 16 h,

sous atmosphère d'azote, 210 mg de 1a et 124 mg de N-méthylmaléimide (1.12 mole par mole de 1a) dans 50 cm³ de C₆H₆. Après évaporation du solvant, on sépare par CCM (éluant: CH₂Cl₂/Et₂O, 30/1). R_f ~ 0.8 13 mg de 5 (Rdt 6%), R_f ~ 0.5 245 mg de 13 (Rdt 76%), R_f ~ 0.3 33 mg de 12 (Rdt 10%). Les résultats des réactions réalisées avec 2.84 et 10.4 moles de phylodène par mole de photooxyde 1a sont consignés dans le Tableau 2.

N-méthyl diépoxy-4a,10:9,9a éthano-1,4 hexahydro-1,4,4a,9,9a,10 anthracénedicarboximide-11,12, 12 (syn). Cristaux incolores, F_{max} = 318-319° (THF). Analyse C₁₇H₁₅NO₄ (C, H, N). RMN voir Tableau 3. IR (nujol) $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ = 1780, 1705 (C=O); 1298, 1280, 910, 750, 732. UV (THF) λ_{max} nm (log ϵ) = 278(2.72), 272(2.73), 265(2.66), 250(2.58).

N-méthyl dihydro-6,11 éthano-6,11 dibenzo[b,f]dioxocinne-1,4] dicarboximide-13,14, 13 (endo). Cristaux incolores; F_{max} = 224-225° (EtOH). Analyse C₁₉H₁₇NO₄ (C, H, N). RMN voir Tableau 4. IR (nujol) $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ = 1780, 1700 (C=O); 1485, 1245, 1220, 800, 760. UV (Et₂O) λ_{max} nm (log ϵ) = 277(2.97), 270(3.00), ép. 263(2.94).

(2) Anhydride maléique. On chauffe au reflux, pendant 16 h, sous atmosphère d'azote, 600 mg de 1a et 1 g d'anhydride maléique (~3 moles par mole de 1a) dans 400 cm³ de C₆H₆. La solution benzénique est lavée avec une solution aqueuse à 10% de Na₂CO₃ puis à l'eau, séchée sur MgSO₄. Après évaporation et lavages à Et₂O, on isole 75% d'un mélange de 5 et de 14. Par recristallisation dans C₆H₆ on obtient 14 pur, Rdt = 70%.

Anhydride dihydro-6,11 éthano-6,11 dibenzo[b,f]dioxocinne-1,4] dicarboxylique-13,14, 14 (endo). Cristaux incolores; F_{max} = 230-232° (C₆H₆). Analyse C₁₉H₁₆O₄ (C, H). RMN voir Tableau 4. IR (nujol) $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ = massif de 1890 à 1800 (OC-O-CO). UV (Et₂O) λ_{max} nm (log ϵ) = 276(3.01), 270(3.05), ép. 266(3.01).

Dihydro-6,11 éthano-6,11 dibenzo[b,f]dioxocinne-1,4] dicarboxylique-13,14 de méthyle, 30 (endo). On chauffe au reflux, pendant 1 h, 500 mg de 14 dans 100 cm³ de THF à 10% d'eau estérifiée par une solution éthérée de diazométhane. Après évaporation et lavages à l'éther isopropylique, on obtient 30 (Rdt quantitatif). Cristaux incolores; F_{max} = 156-157° (éther isopropylique). Analyse C₁₉H₁₈O₄ (C, H, O). RMN (CDCl₃, réf interne TMS, δ en ppm): OCH₃ (s) δ = 3.46 (6H), H-13, H-14 (t) δ = 4.23 (2H), H-6, H-11 (t) δ = 5.93 (2H), H-1, H-2, H-3, H-4 (s) δ = 6.70 (4H), H-7, H-8, H-9, H-10 (s) δ = 7.15 (4H). IR (nujol) $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ = 1760 (C=O), 1495, 1215. UV (Et₂O) λ_{max} nm (log ϵ) = 278(3.14), 272(3.17).

N-amino dihydro-6,11 éthano-6,11 dibenzo[b,f]dioxocinne-1,4] dicarboximide-13,14, 34 (endo). Une solution de 50 mg de 14 dans 5 cm³ d'EtOH et 0.015 cm³ d'hydrate d'hydrazine est agitée magnétiquement à température ambiante pendant 24 h. On centrifuge le précipité formé, lave à EtOH. On obtient 45 mg de 34 (Rdt = 86%). Cristaux incolores; F_{max} = 253-255° (THF). Analyse C₁₉H₁₄N₂O₄ (C, H, N). RMN (CDCl₃, réf interne HMDSO, δ en ppm): NH₂ (s large) δ = 4.05 (2H), H-13, H-14 (t) δ = 4.08 (2H), H-6, H-11 (t) δ = 5.84 (2H), H-1, H-2, H-3, H-4 (s) δ = 6.81 (4H), H-7, H-8, H-9, H-10 (m) δ = 7.27 (4H). IR (KBr) $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ = 3320, 3264, 3198 (N-NH₂); 1790, 1715 (C=O); 1485, 1220.

N-diacétylamino dihydro-6,11 éthano-6,11 dibenzo[b,f]dioxocinne-1,4] dicarboximide-13,14, 35 (endo). Une suspension de 45 mg de 34 dans 1 cm³ d'anhydride acétique est chauffée à 90° pendant 7 h. Par addition de MeOH, évaporation et lavages à MeOH, on sépare 55 mg de 35 (Rdt = 98%). Cristaux incolores; F_{max} = 277-278.5 (THF) (subl.). Analyse C₂₂H₁₈N₂O₆ (C, H, N). RMN voir Tableau 4. IR (KBr) $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$: 1800, 1740 (C=O); 1245, 1205 (C-O).

Etablissement des structures

A. Dégradation du diéther 8a

Bromation du diéther 8a. A une solution de 65 mg de 8a dans 5 cm³ de CHCl₃ on ajoute 200 mg de Na₂CO₃ en poudre puis 2 cm³ de solution de brome dans CHCl₃ (C = 10% V/V). On laisse réagir 6 h puis distille le solvant. Après lavages à EtOH on obtient 113 mg de 21 (Rdt = 94%).

Dibromo-7,8 dihydro-4b,10a benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]benzodioxinne-1,4] 21. Cristaux incolores; F_{max} = 170-171° (EtOH). Analyse C₁₄H₈Br₂O₂ (C, H, Br). RMN (CDCl₃, Réf. interne HMDSO, δ en ppm): H-4b, H-10a (s) δ = 5.83 (2H), H-6, H-9 (s)

$\delta = 7.06$ (2H), H-1, H-2, H-3, H-4 (s) $\delta = 7.31$ (4H). IR (nujol) $\bar{\nu}$ $\text{cm}^{-1} = 1580, 1260, 1060$. UV (Et_2O) λ_{max} nm (log ϵ) = 295(3.55), 272(3.45), 263(3.41), 259(3.29).

Scission de 21 par BBr_3 . A une solution de 66 mg de 21 dans 5 cm^3 de C_6H_6 anhydre on ajoute 1 cm^3 de BBr_3 . Après 24 h on verse sur mélange eau/glace puis extrait à l'éther. La phase organique, lavée à l'eau, est séchée sur MgSO_4 . Après filtration, on ajoute 10 cm^3 d'une solution éthérée de diazométhane. On sépare par CCM (éluant: $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_5$: 1/1) 31 mg de dibromo-1,2 benzocyclobutène *trans* 22, $F_{\text{max}} = 50-52^\circ$ (Rdt = 67%) ($F_{\text{min}} = 52.4-52.8^\circ$ d'après²⁷) ($R_f = 0.85$) et 44 mg de dibromo-4,5 vérotrole 23, $F_{\text{max}} = 92-94^\circ$ (Rdt = 84%) ($F_{\text{min}} = 92-93^\circ$ d'après²⁸) ($R_f = 0.3$).

B. Réduction de l'adduit 12

On dissout, sous agitation magnétique, 157 mg de 12 dans 60 cm^3 de CH_3COOH . On ajoute 6 cm^3 d'une solution aqueuse contenant 3.15 g de NaI, 3.6 g d'acétate de potassium, et 3 g de zinc. On maintient sous agitation pendant 16 h. Par extraction de la phase aqueuse au mélange $\text{AcOEt}/\text{Et}_2\text{O}$ puis par CCM (éluant: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$: 20/1), on isole 11 (R_f : 0.8) Rdt = 80%.

N-méthyl éthano-1,4 dihydro-1,4 anthracènedicarboximide-11,12,11 (exo). Cristaux incolores: $F_{\text{max}} = 261-262^\circ$ (THF), sublime. Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (C, H, N). RMN voir Tableau 3. IR (nujol) $\bar{\nu}$ $\text{cm}^{-1} = 1775, 1695$ (C=O). UV (Et_2O): λ_{max} nm (log ϵ) = 319(2.16), 314.5(2.22), ép. 310(2.26), 305.5(2.50), 301.5(2.39), 285.5(3.65), 274.5(3.87), 264.5(3.87), 256(3.80).

C. Dissociation thermique de 11

On chauffe au reflux, pendant 11 h, 26 mg de 11 dans 10 cm^3 de DMSO. Après avoir versé sur l'eau et extrait à Et_2O , on sépare par CCM (éluant: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$: 30/1) 4 mg de 2a ($R_f = 1$) (Rdt = 25%) et 21 mg de 25 ($R_f = 0.4$) (Rdt = 80%) $F_{\text{max}} = 262-264^\circ$ ($F_{\text{min}} = 267-268^\circ$ d'après²⁹).

N-méthyl dihydro-9,10 éthano-9,10 anthracènedicarboximide-11,12, 25. RMN (CDCl_3 , réf. interne TMS, δ en ppm): NCH_3 (s) $\delta = 2.49$ (3H), H-9 H-10 (t) $\delta = 4.78$ (2H), H-11, H-12 (t) $\delta = 3.19$ (2H), H-1 à 8 (m) $\delta = 7.42$ à 7.06 (8H). IR (nujol) $\bar{\nu}$ $\text{cm}^{-1} = 1775, 1695$ (C=O), 1468, 1460, 1438, 1380, 1300, 1292, 1279, 1125. UV (Et_2O): λ_{max} nm (log ϵ) = 272(2.99), 265(2.93), 257.5(2.84), 252.5(2.80).

Adduit du cyclohexadiène-1,3: *N*-méthyl bicyclo-(2,2,2)octène-2 dicarboximide-5,6, 26 (*endo*). On chauffe au reflux pendant 1 h une solution de 850 mg de cyclohexadiène-1,3 et 500 mg de *N*-méthylmaléimide (en défaut, soit 0.4 mole/mole) dans 10 cm^3 de C_6H_6 anhydre. Après évaporation et lavages à Et_2O , on isole 831 mg de 26 (Rdt = 96%). $F_{\text{max}} = 125-127^\circ$ ($F_{\text{min}} = 123-124^\circ$ d'après³²). RMN voir Tableau 3.

D. Dégradation alcaline des adduits 30 et 13

Cas de l'adduit 30. On chauffe au reflux, sous atmosphère d'azote, pendant 2 h une solution de 100 mg de 30 dans 12 cm^3 de THF et 10 cm^3 de solution aqueuse de Na_2CO_3 à 10%. Après refroidissement, on ajoute 0.3 cm^3 de chlorure de benzoyle et agit pendant 12 h. On extrait à l'éther, lave avec une solution aqueuse de Na_2CO_3 à 10%, puis à l'eau, sèche sur MgSO_4 . On sépare par CCM (éluant $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_2\text{O}$: 99/1) 86 mg (Rdt = 95%) de dibenzoate de pyrocatechol ($R_f \sim 0.75$) $F_{\text{max}} = 85-87^\circ$ et 62 mg (Rdt = 90%) de naphthalènedicarboxylate-2,3 de méthyle 32 ($R_f \sim 0.3$) identifiés à des échantillons authentiques.

Cas de l'adduit 13. Après un reflux de 6 h et un traitement identique au cas précédent, on sépare par CCM 60% de dibenzoate de pyrocatechol et 3% de *N*-méthyl naphthalènedicarboximide-2,3, 31, $F_{\text{max}} = 205^\circ$ puis 240° ($F_{\text{min}} = 240-242^\circ$ d'après³⁷).

E. Thermolyse de l'adduit 13

Un tube scellé contenant 100 mg de 13 est chauffé à 310° pendant 30 min. Le mélange réactionnel est sublimé sous vide à 180° . On recueille 49 mg (Rdt = 75%) de *N*-méthyl naphthalènedicarboximide-2,3, 31, $F_{\text{max}} = 205^\circ$ puis 240° ($F_{\text{min}} = 240-242^\circ$ d'après³⁷).

Remerciements—Nous remercions Mme Altenburger-Combrison pour l'enregistrement des spectres de RMN et M. Dorme, Directeur du Service de Microanalyse à l'Université Pierre et Marie Curie.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Pour une revue générale, voir: K. Gollnick et G. O. Schebeck, 1,4-Cycloaddition Reactions (Ed. par J. Hamer), pp. 255-345. Academic Press, New York (1967).
- ²H. H. Wasserman, J. R. Scheffer et J. L. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4991 (1972).
- ³Pour une revue générale, voir W. Adam, *Angew. Chem., Int. Ed.* **13**, 619 (1974).
- ⁴J. Rigaudy, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong, *C. R. Acad. Sci., Série C* **274**, 1589 (1972).
- ⁵J. Rigaudy, M. C. Perlat, D. Simon et Nguyen Kim Cuong, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **493** (1976).
- ⁶Ch. Dufraisse et M. Gérard, *C.R. Acad. Sci.* **283**, 1859 (1936); *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 2052 (1937).
- ⁷J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci., Série C* **276**, 1607 (1973).
- ⁸J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *Ibid.* **280**, 527 (1975).
- ⁹P. Bender et J. Farber, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1450 (1952); K. Lonsdale, E. Nave et J. F. Stephens, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A231*, 1 (1966); C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando et R. Higgins, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 975 (1968); N. Sugiyama, M. Iwata, M. Yoshioka, K. Yamada et H. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **42**, 1377 (1969); J. R. Williams, G. Orton et L. R. Unger, *Tetrahedron Letters* **4603** (1973); R. M. Boden, *Synthesis* **783** (1975).
- ¹⁰J. W. Breitenbach et A. Kastell, *Monatsh. Chem.* **85**, 676 (1954).
- ¹¹Mémoire suivant.
- ¹²S. Markuš et M. Lazar, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **40**, 2469 (1975).
- ¹³J. Boche et D. Runquist, *J. Org. Chem.* **33**, 4285 (1968).
- ¹⁴M. Schäfer-Ridder, U. Brocker et H. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **15**, 228 (1976).
- ¹⁵N. Kornblum et H. E. de la Mare, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 880 (1951).
- ¹⁶L. A. Errede, *Ibid.* **83**, 949 (1961); L. A. Carpino, *Ibid.* **84**, 2196 (1962); D. A. Ben-Efraim et Fr. Soodheimer, *Tetrahedron Letters* **313** (1963).
- ¹⁷Ch. R. Flynn et J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5802 (1973); **96**, 3280 (1974).
- ¹⁸M. P. Cava et A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4266 (1959); J. F. W. Baker, J. F. McOmie et D. R. Preston, *J. Chem. Soc.* **2971** (1961).
- ¹⁹R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim (1970); Nguyễn Trọng Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris (1970).
- ²⁰E. Vogel, H.-J. Altenbach et D. Cremer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **11**, 935 (1972); ²¹H.-J. Altenbach et E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **11**, 937 (1972).
- ²²E. Vogel, H.-H. Klug et M. Schäfer-Ridder, *Ibid.* **15**, 229 (1976).
- ²³W. Schroth et B. Werner, *Ibid.* **6**, 697 (1967).
- ²⁴D. Craig, J.-J. Shipman et R. B. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2885 (1961).
- ²⁵F. A. Bovey, *NMR Data Tables for Organic Compounds*, p. 218. Interscience-Wiley, New York (1967).
- ²⁶B. J. Arnold, P. G. Sammes et T. W. Wallace, *J.C.S. Perkin I* **415** (1974).
- ²⁷M. Ricard, P. Dizabo et J. Dagaut, *Org. Mass Spectrometry* **9**, 247 (1974).
- ²⁸M. P. Cava et D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 500 (1956).
- ²⁹T. G. H. Jones et R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **111**, 903 (1917).
- ³⁰S. Farid, W. Kotbe et G. Pfundt, *Tetrahedron Letters* **4151** (1968).
- ³¹D. L. Coffen, Y. C. Poon et M. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4627 (1971).
- ³²J. W. Cornforth, R. H. Cornforth et K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.* **112** (1959).

- ²²M. Fujimoto et K. Okabe, *Chem. Pharm. Bull.* **10**, 714 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 11313 (1963); M. Ishikawa, M. Fujimoto, M. Sakai et A. Matsumoto, *Chem. Pharm. Bull.* **16**, 622 (1968); *Chem. Abstr.* **69**, 43726 (1968).
- ²³K. Tori, Y. Takano et K. Kitabooki, *Chem. Ber.* **97**, 2798 (1964).
- ²⁴K. Tori, K. Kitabooki, Y. Takano, H. Tanida et T. Tsuji, *Tetrahedron Letters* 559 (1964).
- ²⁵F. A. L. Anet, *Ibid.* 1219 (1962).
- ²⁶R. N. Warrener, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2346 (1971).
- ²⁷D. Sparfel, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1976).
- ²⁸S. M. Verma, O. Subba-Rao et C. Koteswara-Rao, *Tetrahedron Letters* 1639 (1973); S. M. Verma et O. Subba-Rao, *Tetrahedron* **30**, 2371 (1974).
- ²⁹E. L. Schumann, E. M. Roberts et G. P. Claxton, *U.S. Patent* 3123618; *Chem. Abst.* **60**, 14476 (1964); *R. Lukeš et M. Pergál, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **27**, 1387 (1962).