

TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES PHOTOOXYDES. MESO DES ACENES—III

DIMERES DE L'*o*-QUINODIMETHANE ISSU DU PHOTOOXYDE D'ANTHRACENE

A. DEPOIN,* J. BARANNE-LAFONT et J. RIGAUDY

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I. (E.R.A. No. 170), 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

et

J. GUILHEM

Laboratoire de Cristalchimie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, France

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

Résumé—La thermolyse en solution du photooxyde d'anthracène 1a peut conduire successivement à trois dimères (I → II → III). Leur origine est le diéther *o*-quinodiméthanique instable 3a, issu de l'isomérisation de 1a, qui, à 80°, se dimérise par une cycloaddition concertée inhabituelle du type [$\pi_8 + \pi_6$] aboutissant à 8a (dimère I). Au-dessus de 110°, 8a s'isomérisé en 9a (dimère II) par une migration sigmatropique concertée suprafaciale[1,5]. Enfin, à température élevée, (~200°), ces deux dimères se transforment partiellement en un dimère symétrique, 10a (dimère III), probablement par voie radicalaire. Des thermolyses effectuées en présence de *N*-méthylmaleimide démontrent l'irréversibilité de ces réactions et fournissent deux adduits, 15a et 16a, dérivés de 9a, dont les structures sont établies par RMN. La nature et la haute sélectivité des processus précédents sont justifiées par la considération des facteurs orbitaux.

Abstract—Thermolysis of the anthracene photooxide 1a, in solution, can afford successively three dimers (I → II → III) the structures of which have been established by NMR and X-ray analysis for the first one. Their origin is the unstable *o*-quinodimethane diether 3a, coming from 1a by isomerization, which at 80° dimerizes to 8a (dimer I) by an unusual [$\pi_8 + \pi_6$] concerted cycloaddition. Above 110°, 8a isomerizes into 9a (dimer II) by a concerted[1,5] suprafacial sigmatropic migration. Finally, at higher temperature (~200°), both dimers are partly converted into the symmetrical dimer 10a (dimer III), probably by a radical pathway. Thermolyses runned in presence of *N*-methylmaleimide show the non-reversibility of these reactions, giving two adducts, 15a and 16a, derived from 9a, the structures of which are deduced from NMR data. An explanation of the nature and high selectivity of the preceding processes is given by considering orbital factors.

Il a été montré précédemment que, par chauffage en solvant, les endoperoxydes *meso* anthracéniques simple 1a ou monosubstitués 1c et 1d subissaient une isomérisation thermique impliquant successivement deux termes instables, les diépoxydes d'anthracène de type 2 et les diéthers *o*-quinodiméthaniques de type 3. Ces intermédiaires n'ont pu être isolés en tant que tels mais ont été caractérisés sous forme de leurs adduits respectifs, 4 et 5, en opérant en présence de *N*-méthylmaleimide 6.¹⁻³ En l'absence de phylodène, on observe, en série monosubstituée, la formation des diéthers benzocyclobuténiques *cis* 7c et 7d qui résultent de la cyclisation interne des diéthers intermédiaires 3c et 3d.³ Dans le cas du photooxyde d'anthracène 1a, par contre, le diéther benzocyclobuténique 7a n'est obtenu qu'en solution suffisamment diluée et à température assez élevée pour favoriser une réaction intramoléculaire.^{1,2} En solution plus concentrée, en effet, le diéther *o*-quinodiméthanique intermédiaire 3a se condense sur lui-même et l'on constate la formation successive de trois dimères au fur et à mesure que s'accroît la température de chauffage. Le produit primaire de cette dimérisation, nommé dimère I, 8a, possède une structure originale qui a été confirmée

par une étude cristallographique aux rayons X. Les deux autres dimères, nommés dimère II, 9a, et dimère III, 10a, ont des structures plus classiques que l'on peut rapprocher de celles des produits de dimérisation des *o*-quinodiméthanes en général.

Ces transformations ne sont pas inattendues; les dérivés les plus simples de l'*o*-quinodiméthane, de structure générale 11, sont en effet connus pour être des composés très réactifs. Seuls quelques-uns d'entre eux sont isolables à température ambiante;⁴ le plus souvent, ils évoluent par isomérisation,^{5,6} autoxydation ou polymérisation.^{6,7} Dans les divers cas étudiés jusqu'ici, la polymérisation se limitait à une dimérisation spontanée par cycloaddition [$\pi_8 + \pi_2$] en spirodimères de type 12,⁸⁻¹¹ parfois accompagnée d'une transformation minoritaire [$\pi_8 + \pi_8$] en dimères symétriques de type 13.^{6a,b,c,d} En outre, avec certains dérivés diphenylés, il a été observé une autre possibilité de dimérisation qui se traduit par la formation réversible de dimères de type 14 résultant d'une cycloaddition [$\pi_8 + \pi_2$] sur l'un des noyaux cyclohexadiéniques.¹²

Ce travail a pour objet d'étudier les structures et les modes de formation des trois dimères issus du diéther

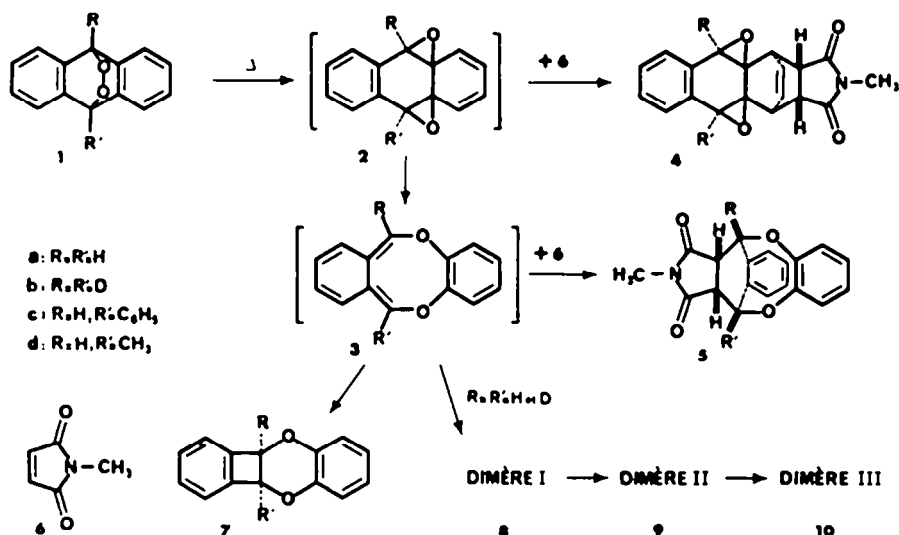
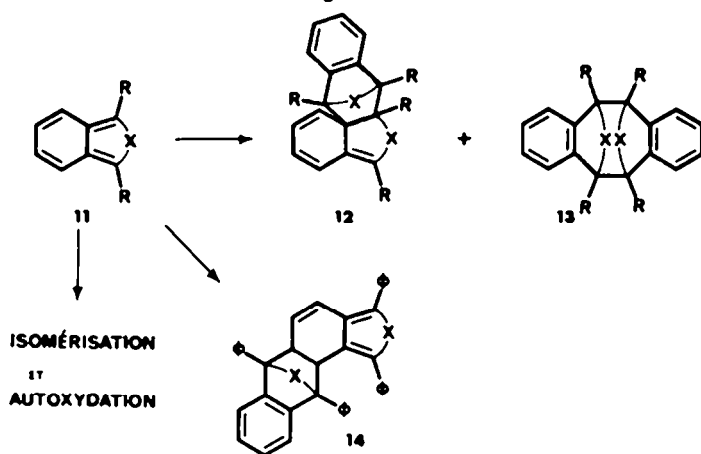


Fig. 1.



o-quinodiméthanique 3a. En vue de faciliter cette étude, il a été étendu à la série deutériée, dérivant de l'endoperoxyde du dideutério-9,10 anthracène, 1b.

RÉSULTATS

(a) *Chauffage des photooxydes 1a et 1b en solvants: obtention des dimères*

Par chauffage au reflux du benzène (80°), le photooxyde d'anthracène 1a ne donne pas lieu à la formation d'isomères comme c'est le cas pour ses analogues substitués 1c et 1d¹ (Tableau 1, essai 1); il se forme un

produit unique dont la constitution, qui sera établie plus loin, montre qu'il s'agit d'un dimère du photooxyde initial nommé dimère I. Sa structure 8a correspond à une duplication de l'intermédiaire *o*-quinodiméthanique 3a par les positions 6' et 11' d'une part, 6 et 10 d'autre part, dans une configuration *anti*. De même, le photooxyde dideutérieré 1b se transforme en dimère tétradeutérieré 8b.

Dans ces conditions on observe à côté du précédent dimère 8a, la formation d'une faible quantité d'un isomère, nommé dimère II, de structure 9a. Ce dernier se forme en plus grandes proportions dans le toluène (110°)

Tableau 1. Isomérisation thermique des dimères I 8a et II 9a en présence ou non de *N*-méthylmaleimide 6

Essais	Produits de départ	t(°C)†	Durée	5a	8a	9a	10a	15a	16a
1	1a	80	15 h	—	67%	3%	—	—	—
2	8a	180	15 mn	—	—	78%	2%	—	—
3	9a	180	15 mn	—	—	90%	—	—	—
4	9a	180	6 h	—	—	47%	9%	—	—
5	9a	213	3,5 h	—	—	—	30%	—	—
6	8a + 6	80	6 h	—	88%	—	—	—	—
7	8a + 6	180	1,8 h	—	—	—	†	80%	20%
8	9a + 6	80	2,5 h	—	—	—	—	86%	12%
9	9a + 6	180	40 mn	—	—	—	—	68%	16%

† Non caractérisé.

‡ Solvants: benzène (80°), *o*-dichlorobenzène (180°), trichloro-1,2,4 benzène (213°).

et c'est le seul que l'on observe dans l'*o*-dichlorobenzène (180°).^{1,2}

Ce dimère II ne provient pas d'une seconde transformation concurrente du photooxyde mais d'une simple isomérisation thermique du dimère I ainsi que cela a été vérifié (Tableau 1): le chauffage dans l'*o*-dichlorobenzène provoque une isomérisation très rapide qui conduit presque uniquement au dimère II 9a (essai 2). De même, dans ces dernières conditions, le dimère I deutérié 8b fournit le dimère II tétradeutérié 9b.

Dans ce cas, il se forme également, mais en très faible proportion (2%), un troisième isomère, très insoluble, nommé dimère III, qui possède la structure symétrique 10a. Nous avons vérifié que ce composé provient effectivement d'une seconde isomérisation, minoritaire, du dimère I 8a et non pas d'une transformation partielle du dimère II, 9a au cours de sa formation: dans ces conditions de température et de durée, en effet, ce dernier est stable (essai 3). Un chauffage prolongé dans l'*o*-dichlorobenzène transforme cependant, mais seulement partiellement, le dimère II 9a en ce même dimère III 10a. Cette isomérisation est plus aisée au reflux du trichloro-1,2,4 benzène (213°) (essais 4 et 5).

Le dimère III ainsi formé est un composé d'une stabilité thermique exceptionnelle au contraire de ses deux isomères; il sublime en effet sans fondre à 500°.

(b) Etude de la formation et de l'isomérisation du dimère I, 8a

Contrairement aux dimères de type 14, le dimère I 8a est formé irréversiblement; au reflux du benzène en présence de *N*-méthylmaléimide 6, il demeure inchangé

sans que l'on puisse déceler la présence de l'adduit 5a qui devrait se former dans l'hypothèse d'une dissociation du dimère I en deux molécules de diéther 3a. Il en est de même à température plus élevée, dans les conditions de l'isomérisation du dimère I en dimère II. En présence de *N*-méthylmaléimide, on n'observe que la formation des deux adduits *exo* 15a et 16a qui résultent de l'addition du philodène sur le dimère II formé; le même mélange d'adduits s'obtient en effet par réaction directe de la *N*-méthylmaléimide sur ce dernier (Tableau 1, essais 6-9). L'isomérisation thermique du dimère I 8a en dimère II 9a est donc une transformation intramoléculaire et la formation quasi-quantitative de ces adduits à partir du dimère I indique, de plus, qu'elle s'effectue de manière intégrale.

Le passage du dimère I aux dimères II et III nécessite la présence du système triénique conjugué. On constate en effet que le dérivé dihydrogéné 17a résultant de la saturation de la liaison éthyénique en position 8,9 du dimère I 8a est thermiquement stable; il demeure inchangé au reflux de l'*o*-dichlorobenzène ou du trichloro-1,2,4 benzène. On peut en déduire que la migration de la liaison C-10, C-11' du dimère I de la position 10 vers les positions 6a ou 11 doit impliquer l'ensemble du système triénique.

Structure des produits†

(a) Dimères I, 8a et 8b

Les spectres de masse et de RMN de ces composés révèlent leur nature de dimères des photooxydes anthracéniques initiaux, simple 1a et deutérié 1b ($M = 420$ et 424; 20 et 16 protons respectivement).

Le photooxyde 1a donnant lieu à la formation successive de deux intermédiaires réactifs, le diépoxyde d'anthracène 2a^{1,2} et le diéther *o*-quinodiméthanique 3a,¹

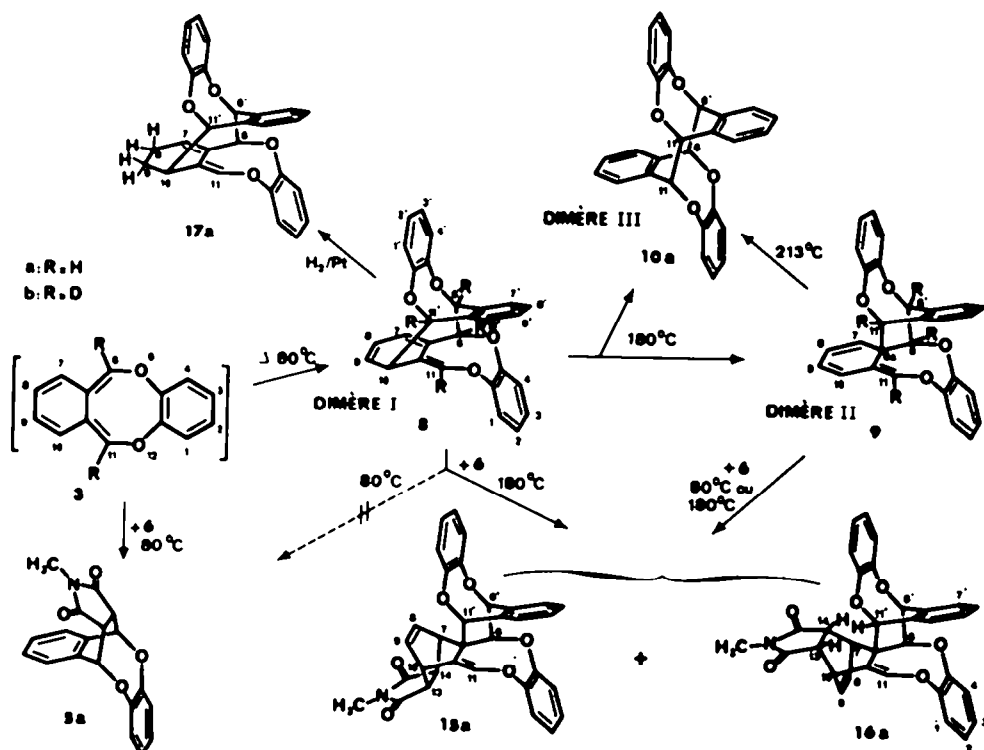


Fig. 3.

on pouvait envisager a priori, pour le dimère I, de nombreuses structures correspondant à l'addition des intermédiaires 2a, possédant un motif diénique, et 3a, possédant un motif *o*-quinodiméthanique, l'un sur l'autre ou sur eux-mêmes.

En fait les dimères I obtenus ne présentent pas de fonctions caractéristiques autres qu'éthers-oxydes en spectrométrie infra-rouge et leurs spectres d'absorption UV indiquent la présence d'un chromophore ($\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$) semblable à celui des spirodimères 12 des *o*-quinodiméthanes ($\lambda_{\text{max}} = 304\text{--}327 \text{ nm}$).⁹ Toutefois, leurs spectres de RMN qui sont complexes, sont caractérisés par la présence d'un proton situé à haut champ (H-10) (sous forme d'un triplet dans 8a, d'un doublet dans 8b) vers 2.8 ppm qui exclut une structure du type 12, c'est à dire ici la structure 9. La structure complète des dimères I, en particulier leur configuration stérique qui ne peut être déduite des données RMN, a été établie par une étude cristallographique à l'aide des rayons X effectuée sur le dimère non deutérié.

Etude cristallographique. Il résulte de cette étude que le dimère I non deutérié possède la structure 8a (Fig. 4). Ce composé et son analogue tétradeutéié 8b proviennent donc d'une dimérisation tête-queue des diéthers 3a et 3b par les positions 6 et 6', 10 et 11'; ils correspondent à une cyclo-addition originale du motif *o*-quinodiméthane de type [$_{-8}, +_6$], le dimère formé ayant la configuration *anti*. L'existence de tensions dans la molécule se traduit par un certain allongement de la liaison C-10, C-11' (1.577 Å), à comparer avec la longueur normale de C-6, C-6' (1.542 Å), ainsi que par la non-planéité du système triénique (angle de torsion à travers C-7, C-8 = 21°; à travers C-6a, C-10a = 41°).

L'étude cristallographique montre que la conformation du dimère I à l'état solide est celle qui est la plus dégagée (Fig. 4): la partie supérieure de la molécule (indices primés) est un dioxadibenzocyclooctadiène dans une conformation de type "bateau",¹³ la partie inférieure portant le système triénique est dans une conformation du même genre. Les principales données cristallographiques sont résumées dans la Partie Expérimentale.

Etude RMN. Les résultats de la résolution des spectres de RMN du dimère I 8a et de son analogue deutérié 8b sont consignés dans le Tableau 2. La comparaison des spectres de ces deux composés permet de distinguer deux groupes de protons en dehors des douze protons aromatiques des trois noyaux benzéniques qui sont situés entre 6.7 et 7.5 ppm. Le premier groupe, rencontré chez les deux composés, apparaît sous la forme d'un spectre de type ABCX et est constitué par les trois protons

éthyléniques H-7, H-8 et H-9 et le proton à haut champ H-10 du cycle désaromatisé. Le second groupe situé entre 5.2 et 5.9 ppm est constitué par les quatre protons qui sont remplacés par du deutérium dans le dimère 8b; ils se présentent sous la forme de doublets et correspondent aux protons H-6 et H-6' couplés entre eux, H-11' couplé avec le proton blindé H-10, et H-11 faiblement couplé avec H-7. L'ambiguïté d'attribution des doublets à 5.21 ppm et 5.87 ppm aux protons H-6 et H-6' a été levée par l'existence d'un faible couplage allylique $^3J_{6,7}$ entre le proton H-7 et le signal à 5.21 ppm qui permet d'assigner ce signal à H-6.

Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage observées sont en accord avec les structures 8a et 8b. On remarque, entre autres, la présence du couplage à longue distance en "zig-zag"¹⁴ $^3J_{7,11}$ entre H-7 et H-11 ainsi que des couplages entre le proton à haut champ H-10 et les protons du motif triénique H-7, H-8, H-9 et H-11. Le blindage important du proton vinylique H-11¹⁵ peut s'expliquer par la proximité du noyau benzénique portant les protons H-7' à H-10'.

(b) Dimère dihydrogéné 17a

Ce composé est obtenu par hydrogénation catalytique du dimère I 8a, sur platine et dans des conditions normales. La saturation du système triénique est difficile, en accord avec des observations antérieures^{9,16} (voir cependant^{24,25}) et elle n'est ici que partielle.

La structure 17a de ce composé découle essentiellement de la comparaison de ses données physiques avec celles du dimère I 8a. L'analyse centésimale montre qu'il y a eu addition d'une seule molécule d'hydrogène; le spectre d'absorption UV, d'allure benzénique, révèle une altération du motif triénique initial. Le spectre de RMN permet de préciser la structure; on constate la disparition des protons éthyléniques H-8 et H-9 et l'apparition d'un massif complexe de quatre protons aliphatiques entre 1.8 et 2.5 ppm, ce qui correspond à l'hydrogénation de la double liaison en position 8,9. Le reste du spectre est peu modifié excepté l'aspect des protons H-7 et H-10, en accord avec leur situation en α du motif $\text{CH}_7\text{--CH}_2$ formé (voir Tableau 2).

(c) Dimères II, 9a et 9b

L'isomérisation de ces composés avec les dimères I correspondants 8a et 8b est montrée par leurs spectres de masse ($M = 420$ et 424). La similitude de leurs spectres d'absorption IR et UV suggèrent des constitutions voisines pour les deux types de dimères.

Les structures 9a pour le dimère II simple et 9b pour son analogue tétradeutéié ont été déduites de l'examen et de la comparaison de leurs spectres de RMN. Les résultats de l'analyse de ces spectres sont consignés dans le Tableau 2.

Sachant que les dimères II proviennent de l'isomérisation des dimères I et que le proton à haut champ, H-10, a disparu, on en conclut que les dimères II sont issus d'une migration de la liaison C-10, C-11'. Parmi les structures possibles, seules celles qui correspondent aux spirodimères de type 12, c'est à dire la structure *anti* 9a ou la structure isomère *syn* 18, sont en accord avec le spectre de RMN observé. Comme pour le dimère I, on peut distinguer deux groupes de protons, mis à part les douze protons aromatiques situés entre 6.5 et 7.3 ppm. Le premier groupe, commun aux deux composés est constitué par quatre protons éthyléniques formant un spec-

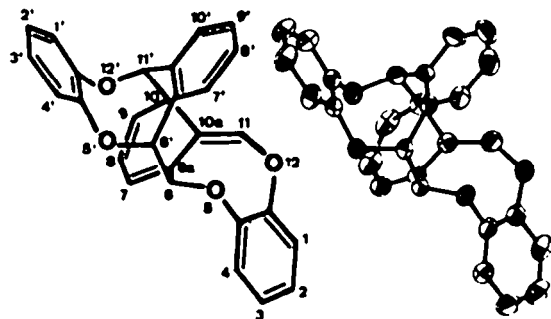


Fig. 4. Vue du dimère I, 8a, en perspective.

Tableau 2. Déplacements chimiques (δ , ppm) et constantes de couplage (J, Hz) en RMN des dimères et dérivés (CDCl_3)

		H-6	H-6'	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-11'	H-13	H-14	NCH ₃						
Dimère I	8a†‡	5.21	5.87	6.04	6.27	6.43	2.81	5.44	5.32									
	8b†‡			6.04	6.28	6.43	~2.8											
Dimère I hydrogéné	17a†	4.98	5.80	5.94	¶	¶	2.66	5.59	5.26									
Dimère II	9a†‡	6.11	5.57	6.49	6.26	5.95	5.88	6.04	5.36									
	9b†‡			6.49	6.27	5.95	5.88											
Adduit maj.	15a†	5.40	5.69	4.18	6.61	6.37	3.68	6.14	5.05	2.99	3.65	2.93						
Adduit min.	16a†	4.98	5.34	4.25	6.56	6.43	3.72	6.38	5.49	3.25	3.92	2.95						
Adduit	19†‡			H-1	H-2	H-3	H-4			H-6	H-5	NCH ₃						
				3.13	6.13	6.13	3.13			2.81	2.81	2.85						
††		³ J _{6,6'}	⁴ J _{6,7}	⁴ J _{6,11'}	³ J _{7,8}	⁴ J _{7,9}	³ J _{7,10}	³ J _{7,11}	³ J _{8,9}	⁴ J _{8,10}	³ J _{8,11}	³ J _{9,10}	³ J _{9,11}	⁴ J _{10,11}	³ J _{10,11'}	³ J _{7,14}	³ J _{10,13}	³ J _{13,14}
Dimère I	8a	4.0	0.6	—	+4.6	+0.7	-0.3	1.1	+9.2	-0.7	—	+6.0	—	0.5	5.9			
	8b				+4.6	+0.6	-0.3		+9.1	-0.7		+5.9						
Dimère II	9a	1.1	0.3	0.3	+9.8	+1.0	+0.8	1.0	+5.6	+1.0	-0.3	+9.6	+0.7	-0.7	—			
	9b				+9.6	+1.0	+0.8		+5.5	+1.1		+9.6						
Adduit maj.	15a	1.0	—	0.5	6.1	1.3	—	0.5	8.1	1.6	—	6.1	—	—	—	3.0	3.6	8.3
Adduit min.	16a	2.8	0.3	0.7	6.2	1.5	—	0.7	8.0	1.4	—	6.2	—	0.3	—	3.2	3.2	8.2
Cyclohexadiène-1,3†‡					³ J _{1,2}	⁴ J _{1,3}	³ J _{1,4}		³ J _{2,3}	⁴ J _{2,4}		³ J _{3,4}						
					+9.56	+1.02	+1.08		+4.95	+1.02		+9.56						

†Référence interne HMDSO. ‡Référence interne TMS. §Analyse itérative: H-7 à H-10 dans 8b et 9b, H-7 à H-11 dans 8a et 9a, RMS = 0.020 à 0.030 Hz. ¶Massif complexe entre 2.0 et 2.5 ppm. †Réf. 1. ††Les signes non indiqués n'ont pas été déterminés. †††Réf. 17.

tre de type ABCD entre 5.8 et 6.5 ppm; ce sont les protons H-7, H-8, H-9 et H-10 et les valeurs des constantes de couplage sont celles d'un motif diénique *s-cis*, très comparable à celui du cyclohexadiène-1,3¹⁷ (Tableau 2). Le second groupe est constitué par les quatre protons H-6, H-6', H-11, H-11' qui sont remplacés par du deutérium dans le dimère deutérié et se présentent sous la forme de deux doublets à 6.11 et 5.57 ppm couplés entre eux pour H-6 et H-6' et de deux singulets à 6.04 et 5.36 ppm pour H-11 et H-11'. L'attribution des signaux aux protons a été effectuée par l'examen des constantes de couplage à longue distance: le singulet à 6.04 ppm couplé avec les quatre protons éthyléniques précédents est attribué à H-11; le doublet à 6.11 ppm, faiblement couplé à H-7 et au second singulet, H-11', est attribué à H-6; le second doublet est alors le proton benzylique H-6'. On remarque que la valeur des couplages de H-11 avec H-9 et H-10 (+0.7 Hz et -0.7 Hz) est voisine de celle des couplages analogues dans le butadiène *s-trans* (+0.71 Hz et -0.79 Hz).¹⁷

Comme il a été montré que l'isomérisation des dimères I en dimères II est une réaction intramoléculaire, la configuration de ces derniers se déduit de celle des premiers; la migration de la liaison C-10, C-11' des dimères I ne peut se faire, en effet, que suprafaciellement par rapport à l'une et à l'autre des deux parties de la molécule. La structure des dimères II est donc 9 (a ou b) correspondant à la configuration *anti*.

(d) Adduits 15a et 16a du dimère II, 9a

Par action de la *N*-méthylmaléimide 6 sur le dimère II 9a, il se forme deux composés isomères, dans les proportions de 1 à 4 environ.

Les spectres d'absorption UV de ces adduits, d'allure typiquement benzénique, indiquent une altération de l'enchaînement triénique et montrent ainsi que ceux-ci résultent de l'addition du philodiène sur ce système. Leurs constitutions 15a et 16a dans lesquelles le motif maléimide possède l'orientation *exo* ont été déterminées par une analyse de leurs spectres de RMN dont les résultats sont consignés dans le Tableau 2. L'attribution de la structure 15a à l'isomère majoritaire et de 16a à l'isomère minoritaire a été faite d'après des expériences d'effet Overhauser.

Comme pour le dimère 9a, on peut distinguer chez ces adduits trois groupes de protons. En premier lieu, un massif complexe entre 6.5 et 7.3 ppm correspond aux douze protons aromatiques dans le cas de l'isomère majoritaire 15a, à dix protons du même type dans le cas de l'isomère minoritaire 16a, les deux autres étant très blindés et situés à 6.17 ppm (H-7') et 6.01 ppm (H-1). Le second groupe est formé par les six protons très couplés entre eux, H-7 à H-10, H-13 et H-14 du système bicyclique créé par l'addition du philodiène sur la partie diénique intracyclique du dimère II (leurs déplacements

chimiques et les constantes de couplage observés correspondent en effet à une addition de la maléimide entre les positions 7 et 10). Le dernier groupe est constitué par un ensemble de deux doublets couplés entre eux, H-6 et H-6', et de trois singulets dus à H-11, H-11' et au *N*-méthyle qui, excepté ce dernier, se retrouvent dans le dimère II 9a.

Dans le cas de l'isomère minoritaire 16a, l'attribution des signaux observés aux divers protons a été faite grâce aux couplages à longue distance. L'existence des deux couplages en M, $^4J_{6,7}$ et $^4J_{6,11}$ permet d'attribuer à H-6 le doublet situé à 4.98 ppm et donc à H-11' le singulet à 5.49 ppm. L'autre doublet correspond alors au proton H-6', l'autre singulet au proton éthylénique H-11. Ce même couplage en M $^4J_{6,7}$ entre H-6 et le multiplet à 4.25 ppm permet de distinguer entre eux les deux protons en tête de pont du système bicyclique, H-7 et H-10, tous deux couplés avec le proton éthylénique H-11, et d'attribuer ce signal à H-7.

Dans le cas de l'isomère majoritaire 15a, les couplages à longue distance les plus faibles n'ont pu être décelés. L'attribution des signaux a été effectuée par comparaison des déplacements chimiques et des autres constantes de couplage avec les valeurs correspondantes de l'isomère précédent.

Il existe théoriquement quatre isomères possibles issus de l'addition de la maléimide 6 sur le dimère II, deux *endo* et deux *exo*. La comparaison des spectres de RMN des deux adduits obtenus à celui de l'adduit 19 du cyclohexadiène¹ montre que les protons du *N*-méthyle des deux isomères présentent des déplacements chimiques très voisins de celui de 19 alors que, au contraire, les protons H-13 et H-14, situés en α des carbonyles, et les protons éthyléniques H-8 et H-9 sont déblindés par rapport aux protons correspondants de 19, notamment H-14 ($\Delta\delta = 0.8$ à 1.0 ppm). On peut déduire de ces résultats que, dans les deux isomères, le *N*-méthyle doit être dirigé vers l'extérieur de la molécule, tandis que les protons H-13 et H-14 sont dirigés vers le reste de la molécule puisqu'ils subissent un effet des groupements voisins, sensible surtout sur H-14. Les deux isomères ont alors tous deux la même structure spatiale, le motif maléimide ayant l'orientation *exo* par rapport à l'ensemble de la molécule. La stéréochimie *endo* de l'addition de la *N*-méthylmaléimide sur le système triénique du dimère II 9a est identique à celle qui a déjà été observée chez les méthylène-5 cyclohexadiènes-1,3.¹⁸

Il restait à assigner à l'un et à l'autre des deux adduits les structures 15a et 16a. Cela a pu être réalisé par une étude d'effet Overhauser effectuée sur l'isomère minoritaire (Tableau 3). En effet, un examen des modèles moléculaires indique que l'un des protons situés en α des carbonyles, H-14, est très proche spatialement du proton H-6 (2.3 Å) dans le cas de la structure 15a et du proton H-11' (2.2 Å) dans celui de la structure isomère 16a.

Par irradiation du proton H-14 à 3.92 ppm, dans l'isomère minoritaire, on constate un effet nul sur les

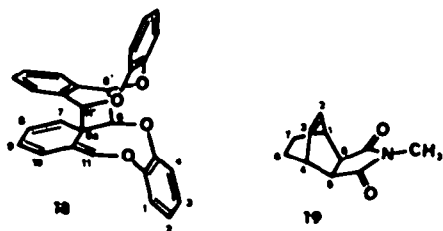


Fig. 5.

Tableau 3. Effet Overhauser (NOE) observé dans l'isomère minoritaire 16a

H irr.	H obs.			
	H-6	H-6'	H-11	H-11'
H-7'	0	24%	—	0
H-13	0	0	0	0
H-14	0	0	5%	16%

doublets dus à H-6 et H-6' et un accroissement de 16% du singulet à 5.49 ppm qui correspond à H-11'. L'isomère minoritaire possède donc la structure 16a où la maléimide s'est additionnée sur le système triénique du côté du proton H-11', c'est-à-dire par l'intérieur de la molécule.

L'utilisation de l'effet Overhauser permet également d'attribuer les deux signaux correspondant aux protons aromatiques anormalement blindés de 16a. L'irradiation du proton situé à 6.17 ppm entraîne une augmentation de 24% du doublet à 5.34 ppm (H-6'); c'est donc le proton aromatique voisin H-7'. Il se trouve blindé ici par le noyau benzo portant les protons H-1 à H-4 et l'autre proton à 6.01 ppm est alors le proton H-1.

(e) Dimère III, 10a

Ce composé est également un dimère du photooxyde 1a ainsi que l'indique son spectre de masse ($M = 420$). Il se différencie cependant très nettement de ses deux isomères 8a et 9a par sa grande stabilité thermique et par ses caractéristiques physiques (IR, UV, RMN), lesquelles sont très proches de celles du diéther cyclobuténique 7a. Son spectre de RMN enregistré après saturation à chaud dans le DMSO montre une grande symétrie et se présente sous forme de trois singulets très comparables à ceux du diéther 7a dans les mêmes conditions (Tableau 4). La structure 10a, qui correspond à une dimérisation par les sommets 6 et 6' d'une part, 11 et 11' d'autre part, a été démontrée chimiquement par une élimination réductrice des deux noyaux *o*-dioxycénés à l'aide du sodium. La formation d'un mélange de dibenzo [1,2:5,6] cyclooctatétraène 21^{19,20} et de dibenzo [1,2:5,6] cyclooctatriène 22,²⁰ (ce dernier provenant du précédent par une réduction ultérieure) met en évidence le squelette

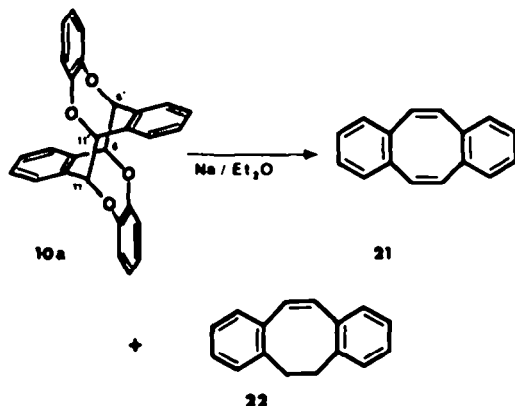


Fig. 6.

carboné de la molécule du dimère. La configuration *anti* 10a de ce composé se déduit de celle des dimères I et II, 8a et 9a, dont il dérive directement par réarrangement thermique; cette transposition ne pouvant se faire ici aussi que suprafaciellement par rapport aux deux parties de la molécule, la configuration doit être la même pour les trois isomères.

MECANISMES DE FORMATION ET D'ISOMERISATION DES DIMÈRES

Les résultats précédents peuvent se résumer par la Fig. 7.

Les diéthers *o*-quinodiméthaniques 3a et 3b subissent une dimérisation thermique irréversible, à 14 électrons de type [$\pi 8_s + \pi 6_s$], en dimères I, 8a et 8b. Ces dérivés présentent donc un comportement original, différent de celui des *o*-quinodiméthanes en général car, selon les données de la littérature, ceux-ci se dimérisent par une cycloaddition à 10 électrons de type [$\pi 8_s + \pi 2_s$] qui conduit à des spirodimères de structure 12,⁹⁻¹¹ (lesquels correspondent ici aux dimères II) ou à des dimères de structure 14 dans quelques cas très particuliers de dérivés phénylés.¹²

Tableau 4. Comparaison des spectres de RMN du dimère III 10a et du diéther 7a (DMSO-D₆, référence interne HMDSO)

	H-6, 6', 11, 11'	H-7 à 10, 7' à 10'	H-1 à 4, 1' à 4'
10a	6.03	6.77	7.20
7a	5.98	6.83	7.40

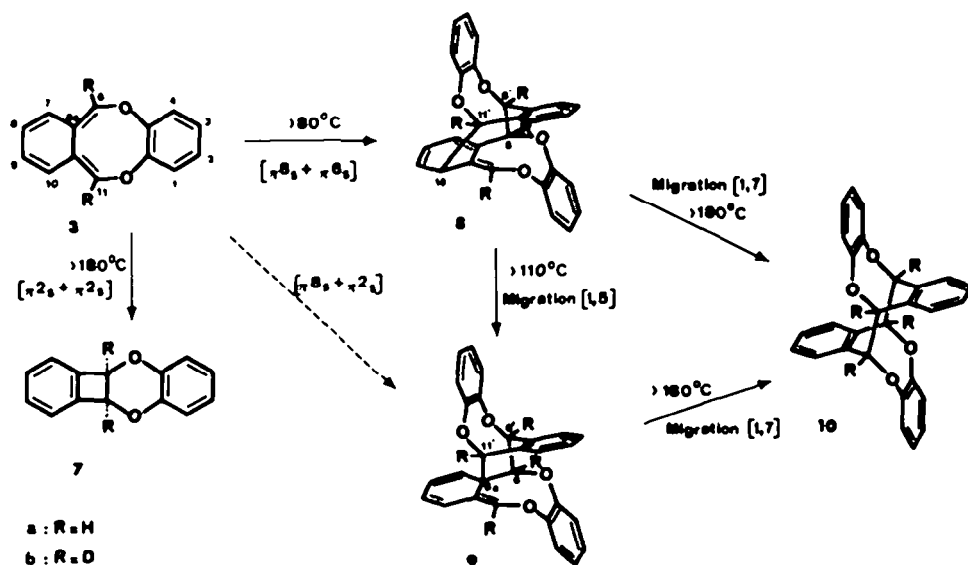


Fig. 7.

Les dimères II, 9a et 9b, sont issus, non pas directement des diéthers *o*-quinodiméthaniques par une cycloaddition de type $[\pi_8, +\pi_2]$ mais résultent d'une isomérisation thermique des dimères I correspondants, par migration sigmatropique suprafaciale [1,5].

Le dimère III, de structure symétrique 10a, peut provenir d'une isomérisation très minoritaire du dimère I 8a mais se forme surtout à partir du dimère II 9a, également par voie thermique et toujours à température élevée ($>180^\circ$). Dans les deux cas, il résulte d'une migration sigmatropique suprafaciale [1,7] (ou [1,3]).

La formation de dimères symétriques du type 13 par l'intermédiaire d'*o*-quinodiméthanés avait conduit divers auteurs à supposer chez ces derniers un caractère diradicalaire correspondant à la forme limite 23.^{4,8} Toutefois, d'après Flynn et Michl,^{9c} l'état fondamental de l'*o*-quinodiméthane simple 29 est un état singulet dans lequel la contribution de la forme diradicalaire 23 (singulet) reste faible (9%). Par ailleurs, il a été montré que le diradical triplet 24 est susceptible de se dimériser en composé dissymétrique 25 formellement analogue au dimère I, et en composé symétrique 26, analogue au dimère III.²¹ On pouvait donc poser le problème de la nature radicalaire ou concertée de la dimérisation du diéther *o*-quinodiméthanique 3 (a ou b).

On constate que la formation du dimère I est en accord avec les règles de symétrie de Woodward et Hoffmann²² et qu'elle est "périsélective" et "stéréosélective";²³ la dimérisation du diéther 3 est donc très vraisemblablement une transformation concertée plutôt que radicalaire. En effet, cette réaction est une cycloaddition suprafaciale à 14 électrons $[\pi_8, +\pi_6]$, ce qui est thermiquement permis par les règles de symétrie.

Un examen qualitatif des interactions secondaires entre les orbitales HOMO et LUMO de l'*o*-quinodiméthane simple 29 (Fig. 9) dans les configurations *exo* (*anti*) et *endo* (*syn*) de l'état de transition montre dans le premier cas l'existence d'interactions uniquement *attractives* entre les sommets 2 et 2', 3 et 8', et, dans le second cas, un ensemble d'interactions *attractives* entre les sommets 6 et 6', 3 et 5', et *répulsives* entre les sommets 1 et 1', 2 et 4' (on aurait le même résultat en renversant le rôle des orbitales HOMO et LUMO); la configuration la plus favorable est donc la configuration *exo* (*anti*) et c'est bien celle qui est observée. On peut remarquer d'ailleurs qu'il existe quelques exemples de cycloaddition $[\pi_8, +\pi_6]$, de dérivés de l'*o*-quinodiméthane sur le cycloheptatriène,²⁴ la tropone²⁵ et des fulvènes;²⁶ la structure stérique, quand elle est connue, est toujours *exo*.^{24,25}

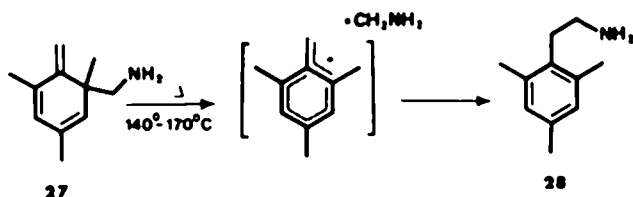
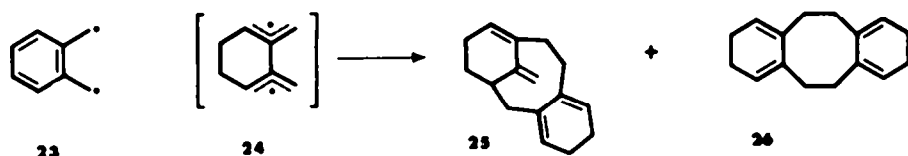


Fig. 8.

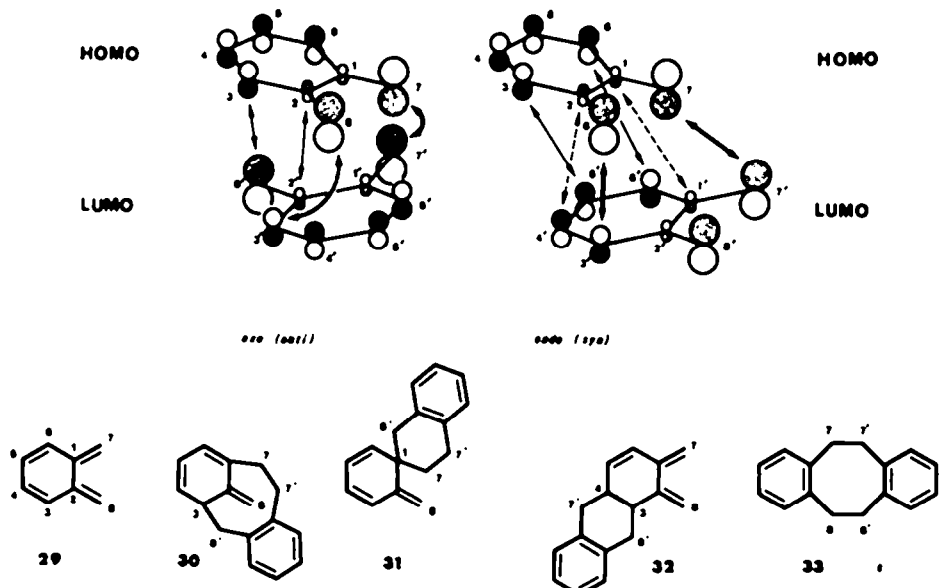


Fig. 9.

L'isomérisation thermique intramoléculaire du dimère I en dimère II, qui est une migration sigmatropique suprafaciale [1,5], est permise par les règles de symétrie,²² et semble donc également concertée. Elle est probablement favorisée par l'existence de tensions dans le dimère I.

Par contre, la formation du dimère III à partir de ses deux isomères précédents est une migration sigmatropique suprafaciale [1,7] non permise thermiquement par les règles de symétrie. Les conditions de ces isomérisations ($T > 180^\circ$), comparables à celles qui mènent du diéther 3a au diéther cyclobuténique 7a,^{1,2} ainsi que les rendements modérés avec lesquels elles s'effectuent, sont en faveur d'un mécanisme non concerté et probablement radicalaire. On peut rapprocher ces isomérisations de celle de l'amine triénique 27 en la benzylamine 28, dont il a été montré que le mécanisme était radicalaire.²⁷ L'aromatization des méthylène-cyclohexadiènes s'effectue d'ailleurs en général par une telle migration [1,7] non concertée.^{18,28}

Une approche quantitative de la "périsélectivité" de la dimérisation des *o*-quinodiméthanes peut être tentée à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires utilisant des orbitales de Hückel.²⁹ La méthode de Salem³⁰ a été appliquée à l'*o*-quinodiméthane simple 29 à propos des divers modes de dimérisation observés sur ses dérivés. Outre la dimérisation de 29 en les produits réellement formés qui sont le spirodimère 31 et le dibenzocyclo-octadiène 33^o (analogues respectivement aux dimères II et III), on a envisagé la dimérisation en les composés 30 et 32 (analogues respectivement aux dimères I et aux dimères de formule 14). Les résultats que nous avons obtenus indiquent que les modes de dimérisation les plus favorisés sont ceux qui mènent aux composés de types 30 et 31. La différence d'énergie calculée entre les deux modes est faible (1 kcal), de l'ordre de grandeur des erreurs, et l'addition se fait en deux étapes, la liaison 7,7' se créant en premier lieu, les liaisons 3,8' ou 1,8' ensuite. On a trouvé en outre que la formation des composés de type 32 est également possible, les liaisons se créant simultanément dans ce cas, tandis que celle du dimère symétrique 33 est nettement défavorisée, en accord avec son caractère non concerté. Par utilisation de la méthode de Paddon-Row²³ qui se limite aux interactions orbitales entre HOMO et LUMO, on trouve que l'ordre dans lequel ces dimères sont favorisés est 30 > 31 > 32 > 33. On constate donc un certain accord avec les résultats expérimentaux dans le cas présent. La différence de comportement entre les diéthers 3a et 3b d'une part, qui conduisent aux composés de type 30, et l'*o*-quinodiméthane 29 d'autre part, qui conduit au spirodimère 31 (puisqu'il semble établi qu'il n'y a pas formation d'intermédiaire dans ce dernier cas^{3c}), ne peut s'expliquer par la simple substitution²³ et doit être attribuée à des facteurs autres qu'orbitaux tels que les facteurs stériques ou électroniques.

L'étude des dimères issus des diéthers *o*-quinodiméthaniques 3a et 3b fait apparaître les faits suivants: des deux types de cycloadditions concertées possibles, conduisant aux dimères I et II, le produit cinétique (dimère I) provient d'une cycloaddition [$\pi_8 + \pi_6$] tandis que le produit thermodynamique (dimère II) est issu d'une cycloaddition formelle [$\pi_8 + \pi_2$]. Un résultat similaire a été observé lors de l'addition d'*o*-quinonediimines sur des fulvènes.^{28a} D'autre part, le plus stable thermodynamiquement des trois dimères est le dimère III de structure symétrique qui résulte d'une cycloaddition

[$\pi_8 + \pi_8$]. Une observation analogue a été faite dans la dimérisation d'azépines:³¹ le produit cinétique est issu d'une cycloaddition [$\pi_4 + \pi_6$] mais le produit thermodynamiquement le plus stable a la structure symétrique résultant d'une cycloaddition formelle [$\pi_6 + \pi_6$].

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques générales. Voir Réf. 1. Les déplacements chimiques et constantes de couplage des dimères I et II et des adduits du dimère II ont été calculés à partir de leurs spectres à 100 MHz à l'aide d'un programme LAOCN III adapté à un ordinateur IBM 1130 et couplé à une table traçante. Le calcul des spectres des dimères I et II a été effectué sur les composés deutériés, puis étendu aux composés non deutériés; les signes des constantes de couplage sont ceux pour lesquels l'accord entre les spectres réel et calculé est optimal. Pour le dimère II 9a et son adduit minoritaire 16a, les valeurs au premier ordre ont été également obtenues à 250 MHz sur un Cameca 250.

Dimère I, 8a, (R = H)

Tétrahydro-6a,7b,16b,17a *o*-benzéno-6,17 [butadiène-1,3 yl-1 ylidène-4]-7,8,16 dibenzo [b,h] [tétraoxa-1,4,7,10 cyclotétradécine].

Thermolyse de 1a dans C₆H₆. Mode opératoire, voir Réf. 1. Cristaux incolores, $F_{\text{max}} = 248-250^\circ$ (Ethanol). Analyse C₂₈H₂₀O₄ (C,H,O). RMN: voir Tableau 2. IR (Nujol), $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1660 (=C-O-); 1618, 1590 (C=C); 1490, 1250, 1100. UV (Et₂O) λ_{max} nm (log ϵ) = 308 (3.80), 274 (3.73), 268 (3.73). Masse: M calc = 420.44, m⁺/e: 420 (M⁺, 2%), 311 (M⁺-*o*-quinone-H⁺, 9%), 204 (M⁺-2 *o*-quinone, 20%), 203 (311-*o*-quinone, 100%), 202 (60%), 121 (80%).

Structure cristalline. Les cristaux appartiennent au groupe spatial monoclinique C 2/c. Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants: a = 27.997 (3), b = 8.063 (2), c = 20.043 (3) Å; $\beta = 100.99$ (4)^o. V = 4442 Å³. La maille contient 8 molécules du composé et 4 molécules de solvant de cristallisation (benzène).

L'enregistrement des données a été effectué avec un diffractomètre automatique PW1100, en utilisant la radiation K α du cuivre ($\lambda = 1.5418$ Å) et la technique de balayage $\theta/2\theta$. Les dimensions du cristal utilisé sont les suivantes: 0.4 × 0.25 × 0.1 mm³. Le coefficient d'absorption linéaire est de 7.35 cm⁻¹. 3533 réflexions ont été mesurées, et les intensités de 2892 d'entre elles ont été considérées comme significatives ($I > 3\sigma$ (I)), et utilisées. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. L'absorption a été négligée.

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN.³² Les coordonnées atomiques (Tableau 5) et les coefficients d'agitation thermique anisotrope (de la forme $\exp(-[\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl])$) ont été affinés par la méthode des moindres carrés (matrice complète) jusqu'au facteur d'accord R de 3.9%. Les atomes d'hydrogène ont été introduits dans les calculs de facteurs de structure à leur position théorique, calculée à chaque cycle d'affinement à 1.00 Å de l'atome de carbone porteur, et affectés du coefficient de température isotrope de cet atome. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Doyle et Turner³³ pour le carbone et l'oxygène, et de Stewart *et al.*³⁴ pour l'hydrogène. La liste des facteurs de structure et les distances et angles interatomiques sont disponibles sur demande à l'un des auteurs (J.G.).

Dimère I deutérié, 8b, (R = D)

Tétrahydro-6a,7b,16b,17a *o*-benzéno-6,17 [butadiène-1,3 yl-1 ylidène-4]-7,8,16 dibenzo [b,h] [tétraoxa-1,4,7,10 cyclotétradécine] (D₂-6,9,16,17). Voir mode opératoire décrit pour 8a.¹ Le photooxyde d'anthracène deutérié 1b a été préparé selon Réf. 1. Cristaux incolores, $F_{\text{max}} = 248-250^\circ$ (EtOH). Analyse C₂₈H₁₄D₆O₄ (C,H). RMN: voir Tableau 2. IR (Nujol), $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1655 (=C-O-); 1618, 1590 (C=C); 1490, 1260, 1100. UV (Et₂O) λ_{max} nm (log ϵ) = 308 (3.79), 274 (3.74), 267 (3.74). Masse: M calc. = 424.47, m⁺/e = 424 (M⁺, 3%), 314 (9.5%), 206 (100%), 205 (40%), 194 (40%), 122 (84%).

Tableau 5. Coordonnées atomiques

Atome	10 ⁴ × x/a	10 ⁴ × y/b	10 ⁴ × z/c
C (1)	8167	6392	-3178
C (2)	7764	7146	-3552
C (3)	7422	7863	-3234
C (4)	7480	7793	-2532
C (4a)	7878	7006	-2157
O (5)	7918	6792	-1463
C (6)	8125	8181	-1071
C (6a)	8605	8658	-1226
C (7)	8758	10214	-1185
C (8)	9272	10590	-1096
C (9)	9600	9459	-851
C (10)	9431	7754	-731
C (10a)	8975	7387	-1238
C (11)	8961	6053	-1616
O (12)	8614	5427	-2130
C (12a)	8228	6338	-2477
C (1')	9266	9047	1468
C (2')	9037	9115	2024
C (3')	8540	9109	1932
C (4')	8258	9038	1283
C (4'a)	8486	8986	732
O (5')	8217	9078	77
C (6')	8153	7618	-329
C (6'a)	8488	6179	-99
C (7')	8238	4715	-76
C (8')	8474	3241	62
C (9')	8971	3205	207
C (10')	9229	4640	216
C (10'a)	8999	6136	58
C (11')	9346	7529	19
O (12')	9190	9063	248
C (12'a)	8985	8990	824
Bz (1)	10000	2450	2500
Bz (2)	9647	3271	2063
Bz (3)	9646	4934	2062
Bz (4)	10000	5757	2500
(σ)	1	3	1

(σ) est l'écart type moyen.

Dimère I hydrogéné, 17a

Hexahydro-6a,7β,16β,17a,27,28 *o*-benzéno-6,17 [butadiène-1,3 yl-1 ylidène-4]-7,8,16 dibenzo [b,h][tétraoxa-1,4,7,10 cyclotétradécine].

Dans un appareil à hydrogèner on met 120 mg d'oxyde de platine en suspension dans 40 cm³ de THF anhydre. Après introduction d'hydrogène, on ajoute une solution de 120 mg de 8a dans 15 cm³ de THF. Les réactifs sont maintenus en contact pendant 2 h. Après filtration du catalyseur et distillation du solvant, le mélange obtenu est séparé par CCM (éluant: C₆H₆/C₄H₁₀, 8/2). On isole R_f ~ 0.6 21 mg cristaux incolores F_{max} = 268-270° Rdt = 17%. Composé non étudié. R_f ~ 0.5 90 mg 17a, Rdt = 75%. Cristaux incolores, F_{max} = 243-244° (EtOH). Analyse C₂₈H₂₈O₄ (C.H). RMN: voir Tableau 2. IR (Nujol), $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1675 (=C-O); 1628, 1590 (C=C); 1490, 1245. UV (Et₂O) λ_{max} nm(log e) = 274 (3.84), 268 (3.84), 253 (3.89).

Dimère II, 9a, (R = H)

Dihydro-17aa,18a *o*-benzéno-6,18 6aH-dibenzo [2,3:6,7] [dioxocinno-1,4] [5,6-c] [benzodioxocinno-1,6].

Thermolyse de 1a dans l'*o*-dichlorobenzène. Mode opératoire: voir Réf. 1, Essai 3.

Isomérisation thermique de 8a. Une solution de 2 g de 8a dans 200 cm³ d'*o*-dichlorobenzène est maintenue au reflux pendant 15 min. Elle prend une coloration jaune pâle. Le solvant est distillé sous pression réduite. La résine jaune obtenue est reprise à Et₂O. On observe la présence d'un composé insoluble que l'on centrifuge et lave à Et₂O: on isole 40 mg de 10a, Rdt = 2%. 9a cristallise spontanément de la solution étherée. Après filtration et lavages au mélange EtOH/Et₂O, on obtient 1.015 g de 9a. Par

CCM (éluant: C₆H₆/C₄H₁₀, 1/1) des liqueurs mères et de lavages, on sépare un 2ème jet (R_f ~ 0.4): 0.550 g de 9a; Rdt global = 78%. Cristaux incolores, F_{max} = 169-170° (EtOH). Analyse C₂₈H₂₈O₄ (C.H.O). RMN: voir Tableau 2. IR (Nujol) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1640 (=C-O), 1615, 1585 (C=C), 1490, 1255. UV (Et₂O) λ_{max} nm(log e): ép. 325 (3.58), 314 (3.77), 305 (3.78), 281 (3.81), 274 (3.79). Masse: M calc. = 420.44; m⁺/e = 420 (M⁺, 2%), 311 (80%), 203 (100%), 202 (55%), 191 (50%), 121 (90%).

Dimère II deutérié, 9a, (R = D)

Dihydro-17aa,18a *o*-benzéno-6,18 6aH-dibenzo [2,3:6,7] [dioxocinno-1,4] [5,6-c] [benzodioxocinno-1,6] (D₂-6,11,17a,18). Voir modes opératoires décrits pour 9a. Cristaux incolores, F_{max} = 174-175° (EtOH). Analyse C₂₈H₁₆D₁₂O₄ (C.H). RMN: voir Tableau 2. IR (Nujol) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1640 (=C-O); 1610, 1587 (C=C); 1490, 1250. UV (Et₂O) λ_{max} nm(log e): ép. 325 (3.52), 313 (3.69), ép. 304 (3.68), 281 (3.70), 274 (3.66). Masse: M calc. = 424.47; m⁺/e = 424 (M⁺, 3%), 314 (9%), 206 (100%), 205 (45%), 194 (45%), 122 (70%).

Adduits du dimère II, 15a et 16a

A partir de 9a. Dans 70 cm³ d'*o*-dichlorobenzène on dissout 300 mg de 9a et 900 mg de 6 (10 fois la théorie). Cette solution est maintenue au reflux pendant 40 min. Le solvant ainsi que l'excès de 6 sont chassés sous pression réduite. Par CCM à front perdu (éluant: C₆H₆/Et₂O, 93/7) on sépare: 15a R_f ~ 0.5 Rdt = 68%, 16a R_f ~ 0.3 Rdt = 16% (voir Tableau 1).

N-méthyl hexahydro-7a,8a,9a,10a,17aa,18a *o*-benzéno-6,18 éthéno-7-10 6aH-dibenzo [2,3:6,7] [dioxocinno-1,4] [5,6-c] [benzodioxocinno-1,6] dicarboximide-8,9, 15a. Cristaux incolores, F_{max} = 356-357° (dissolution dans le THF à ébullition, puis addition d'Et₂O). Analyse C₃₃H₂₅NO₆ (C.H.N). RMN: voir Tableau 2. IR (Nujol) $\bar{\nu}$ cm⁻¹ = 1780, 1705, 1680 (C=O); 1490, 1234. UV (THF) λ_{max} nm(log e): 279 (3.47), 272 (3.46).

N-méthyl hexahydro-7β,8β,9β,10β,17aa,18a *o*-benzéno-6,18 éthéno-7,10 6aH-dibenzo [2,3:6,7] [dioxocinno-1,4] [5,6-c] [benzodioxocinno-1,6] dicarboximide-8,9, 16a. Cristaux incolores, F_{max} = 360-365° (purification, voir 15a). Analyse C₃₃H₂₅NO₆ (C.H.N). RMN: voir Tableau 2. IR (Nujol) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1785, 1705, 1685 (C=O); 1490, 1230. UV (THF) λ_{max} nm(log e): 279.5 (3.46), 273 (3.45).

A partir de 8a. Voir mode opératoire décrit à partir de 9a. Reflux 1 h 50 mn. Résultats: voir Tableau 1.

Dimère III, 10a

Tétrahydro-6a,7β,14β,15a di(*o*-benzéno)-6,15:7,14 dibenzo [b,h][tétraoxa-1,4,7,10-cyclododécine]. Une solution de 100 mg de 9a dans 10 cm³ de trichloro-1,2,4 benzène est maintenue à ébullition pendant 3 h 30. La solution prend rapidement une coloration brune. Le solvant est distillé sous pression réduite et l'on obtient une résine brune de laquelle 10a cristallise spontanément. Après lavages à Et₂O et à l'acétone, on isole 30 mg de 10a, (Rdt = 30%). Cristaux incolores, F_{max} > 500° (*o*-dichlorobenzène), sublimation à partir de 300-310° (voir Tableau 1). Analyse C₂₈H₂₈O₄ (C.H). RMN (voir Tableau 4). IR (Nujol) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1490, 1240, 990. UV (THF) λ_{max} nm(log e): 277 (3.61), 269.5 (3.61), ép. 265 (3.51). Masse: M calc. = 420.44; m⁺/e = 420 (M⁺, 5%), 311 (14%), 299 (6%), 203 (9%), 202 (8%), 191 (8%), 121 (100%).

Dégradation. A 10 mg de 10a en suspension dans 20 cm³ d'Et₂O anhydre on ajoute du sodium en fines billes et des billes de verre. Ce mélange est agité à la secousse pendant 21 h. La solution réactionnelle devient rouge-violacé. Après filtration, la solution étherée, devenue incolore, est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur MgSO₄. Le solvant est distillé et l'on recueille 48 mg d'un mélange de 21 et 22. Ces composés sont séparés suivant la méthode de Madelmont et Perron²³ sur des plaques de gel de silice Merck GF 254 que l'on imprègne d'une solution à 3% de NO₂Ag/CH₃CN puis sèche 15 min à 110°. Le mélange, déposé sur ces plaques est élué à C₆H₁₂/C₄H₆, 1/1. On sépare 22, R_f ~ 0.8, 18.3 mg, F_{max} = 52-53° (F_{max} = 53.6-54.4° d'après²³), Rdt = 34%, 21, R_f ~ 0.2, 20.2 mg, F_{max} = 107.5-108° (F_{max} = 109° d'après¹⁹), Rdt = 38%.

Réduction du dibenzocyclooctatétrène 21 par le sodium. Dans les conditions de réduction du dimère III 10a et par un traitement identique du mélange réactionnel, on isole: R_f ~ 0.2 42% de

dibenzocyclooctatétraène 21 n'ayant pas réagi; $R_f \sim 0.7$ 40% de dibenzocyclooctadiène, $F_{\text{max}} = 105-107^\circ$ ($F = 109-110^\circ$ d'après⁶). RMN (CDCl_3 , réf. interne HMDSO, δ en ppm.): H aromatiques (a) $\delta = 7.00$ (8H), H-5, H-6, H-11, H-12 (a) $\delta = 3.03$ (8H); $R_f \sim 0.8$ 18% de dibenzocyclooctatriène 22.²⁴

Remerciements—Nous remercions Mme le Prof. M. Avram (Université de Bucarest) pour l'envoi de dibenzocyclooctatétraène, Mme M. Ricard pour l'anthracène deutérié qu'elle a mis à notre disposition ainsi que M. le Prof. A. Devaquet pour ses précieux conseils et le Dr. Nguyen Kim Cuong pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Que soient remerciés également Mme S. Altenburger-Combrisson pour l'enregistrement des spectres de RMN faits au Centre de Spectrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie et au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, ainsi que Mr. Dorme, Directeur du Service de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Article précédent.
- ²J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci., Série C* 276, 1607 (1973); ³J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci., Série C* 280, 527 (1975).
- ³J. Rigaudy, M.-Cl. Perlat, D. Simon et Nguyen Kim Cuong, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 493 (1976).
- ⁴X-S: R. Meyer, H. Kleinert, S. Richter et K. Gewald, *J. prakt. Chem.* 20, 244 (1963); M. P. Cava et N. M. Poßack, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4112 (1966); M. P. Cava, N. M. Pollack, O. E. Mamer et M. J. Mitchell, *J. Org. Chem.* 36, 3932 (1971); ⁵X-N-R: R. Bonnett, R. F. C. Brown et R. G. Smith, *J. C. S. Perkin I* 1432 (1973); B. Jaques et R. G. Wallace, *J. C. S. Chem. Comm.* 397 (1972); G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch et G. Koenig, *Liebigs Ann. Chem.* 572, 1 (1951); W. Theilacker et H. Kalenda, *Liebigs Ann. Chem.* 584, 87 (1953).
- ⁵Voir entre autres: G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz et Fr.-G. von der Haar, *Chem. Ber.* 101, 2302 (1968); K. H. Grellmann, J. Palmowski et G. Quinkert, *Angew. Chem., Int. Ed.* 10, 196 (1971); W. P. Lay, K. Mackenzie et J. R. Telford, *J. Chem. Soc., [C]* 3199 (1971); D. W. Jones et G. Koenig, *J.C.S. Perkin I* 171 (1975); D. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2550 (1975).
- ⁶M. P. Cava et J. McGrady, *J. Org. Chem.* 40, 72 (1975); ⁷K. Alder et M. Fremery, *Tetrahedron* 14, 190 (1961); ⁸D. W. Jones et G. Koenig, *J. C. S. Perkin I* 175 (1975); ⁹E. Chacko, D. J. Sardella et J. Bornstein, *Tetrahedron Letters* 2507 (1976).
- ¹⁰I. G. Dinulescu, M. Avram et C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 93, 1795 (1960); ¹¹D. Wege, *Tetrahedron Letters* 2337 (1971); R. N. Warrenner, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2346 (1971); U. E. Wiersum et W. J. Mijs, *J.C.S. Chem. Comm.* 347 (1972); ¹²G. M. Priestley et R. N. Warrenner, *Tetrahedron Letters* 4295 (1972); J. Bornstein, D. E. Remy et J. E. Shields, *J.C.S. Chem. Comm.* 1149 (1972); ¹³L. E. Saris et M. P. Cava, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 867 (1976).
- ¹⁴M. P. Cava et A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4266 (1959); ¹⁵W. Baker, J. F. W. McOmie et D. R. Preston, *Chem. & Ind.* 1305 (1960); *J. Chem. Soc.* 2971 (1961).
- ¹⁶L. A. Errede, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 949 (1961); ¹⁷L. A. Carpino, *Ibid.* 84, 2196 (1962); ¹⁸C. R. Flynn et J. Michl, *Ibid.* 95, 5802 (1973); ¹⁹6, 3280 (1974); ²⁰D. A. Ben-Efraim et F. Sondheimer, *Tetrahedron Letters* 313 (1963); ²¹A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, C. G. Bottomley et P. W. Martin, *Ibid.* 13 (1960).
- ²²G. Freslon et Y. Lepage, *C.R. Acad. Sci., Série C* 280, 961 (1975); T. H. Chan et K. T. Nwe, *Tetrahedron* 31, 2537 (1975).
- ²³P. D. Gardner et H. Sarrafzadeh, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4287 (1960); J. P. Anhalt, E. W. Friend et E. H. White, *J. Org. Chem.* 37, 1015 (1972); A. J. Lin et A. C. Sartorelli, *Ibid.* 38, 813 (1973); H. Martens et G. Hoornaert, *Tetrahedron* 30, 3641 (1974).
- ²⁴J. M. Holland et D. W. Jones, *J.C.S. Perkin I* 927 (1973).
- ²⁵R. Crossley, A. P. Downing, M. Nógrádi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis et I. O. Sutherland, *J.C.S. Perkin I* 205 (1973); N. L. Allinger et J. T. Sprague, *Tetrahedron* 31, 21 (1975).
- ²⁶W. T. de Koch, P. R. Enshin, K. B. Norton, D. H. R. Barton, B. Sklarz et A. A. Bothner-By, *Tetrahedron Letters* 309 (1962); G. Büchi, J. D. White et G. N. Wogan, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3484 (1965).
- ²⁷Le déplacement chimique $\delta(\text{-CH-OR})$ est de l'ordre de 6.5 ppm: W. Brügel, Th. Ankel et F. Krückeberg, *Z. Elektrochem.* 64, 1121 (1960).
- ²⁸C. R. Hauser et D. N. van Eenam, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5512 (1957).
- ²⁹P. Crews, *Ibid.* 95, 636 (1973); M. A. Cooper, D. D. Elleman, C. D. Pearce et St. L. Manatt, *J. Chem. Phys.* 53, 2343 (1970).
- ³⁰K. Alder, R. Braden et Fr. H. Flock, *Chem. Ber.* 94, 456 (1961); W. J. Bailey et R. A. Baylouny, *J. Org. Chem.* 27, 3476 (1962).
- ³¹M. Avram, D. Dinu, G. Mateescu et C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 93, 1789 (1960).
- ³²T. J. Katz, M. Yoshida et L. C. Siew, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4516 (1965).
- ³³W. R. Roth et G. Erker, *Angew. Chem., Internat. Ed.* 12, 503 (1973).
- ³⁴R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*. Verlag Chemie, Weinheim (1970); Nguyen Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*. Ediscience, Paris (1970).
- ³⁵M. N. Paddon-Row, *Austral. J. Chem.* 27, 299 (1974).
- ³⁶T. Sasaki, K. Kamematsu, K. Hayakawa et M. Sugura, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 355 (1975).
- ³⁷M. N. Paddon-Row et R. N. Warrenner, *Tetrahedron Letters* 43, 3797 (1974); D. W. Jones et G. Koenig, *J.C.S. Perkin I* 1647 (1976).
- ³⁸W. Friedrichsen et H. G. Oeser, *Tetrahedron Letters* 4373 (1974); ³⁹R. Allmann, T. Debaerdemaeker, W. Friedrichsen, H. J. Jürgens et M. Betz, *Tetrahedron* 32, 147 (1976).
- ⁴⁰J. E. Baldwin et J. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3647 (1969).
- ⁴¹Ch. R. Hauser et D. N. van Eenam, *J. Org. Chem.* 23, 865 (1958); H. Watanabe, Fr. N. Jones et Ch. R. Hauser, *Ibid.* 34, 2393 (1969); D. A. Jaeger, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6216 (1974); B. Miller et M. Reza Saidi, *Ibid.* 98, 2544 (1976).
- ⁴²C. A. Coulson et R. Daudel, *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules*, Fasc. III, p. 1. CNRS et ICI Ltd. (1955).
- ⁴³L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 543, 553 (1968).
- ⁴⁴L. A. Paquette, J. H. Barrett et D. E. Kuhla, *Ibid.* 91, 3616 (1969).
- ⁴⁵G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.* A27, 368 (1971).
- ⁴⁶P. A. Doyle et P. S. Turner, *Ibid.* A24, 390 (1968).
- ⁴⁷R. F. Stewart, E. R. Davidson et W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 42, 3175 (1965).
- ⁴⁸C. Madelmont et R. Perron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3442 (1967).
- ⁴⁹A. C. Cope et R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4596 (1955).