

TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES PHOTOOXYDES MESO DES ACENES—IV CAS DU PHOTOOXYDE DE NAPHTACENE†

J. RIGAUDY* et D. SPARFEL

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

(Received in France 3 May 1977; Received in the UK for publication 21 June 1977)

Résumé—La thermolyse du photooxyde de naphtacène 10 conduit principalement à la naphtacènequinone 11, à l'acétal bicyclique 12 et, accessoirement, au diéther cyclobuténiq 13. Le processus d'isomérisation implique la formation transitoire d'un diépoxyde en *méso* instable 15, qu'on peut capter par la *N*-méthylmaleimide sous forme d'adduit 18, mais dont l'évolution diffère sensiblement de celle de son analogue 5a. Les constitutions des produits ont été confirmées par des dégradations chimiques; en particulier la réduction de l'adduit diépoxydique 18 a fourni un adduit 1-4, 33, de la *N*-méthylmaleimide sur le naphtacène, isomère des adduits en *méso* 36 (*endo* et *exo*). L'analyse des spectres de RMN a permis en outre de préciser les structures stériques de tous ces dérivés.

Abstract—Thermolysis of the naphthacene photooxide 10 leads to naphthacenequinone 11, to a bicyclic acetal 12, and to the cyclobutane diether 13. The isomerization involves a transient unstable *meso* diepoxide, 15 which can be trapped as the *N*-methylmaleimide adduct 18, but the behaviour of 15 differs appreciably from that of the analogous intermediate 5a. Chemical degradation evidence for structures of products is described; in particular a reduction of the diepoxidic adduct 18, which gives a 1-4 adduct, 33, of *N*-methylmaleimide with naphthacene differing from the *meso* adducts 36 (*endo* and *exo*). Analysis of the NMR spectra gives steric structures of all these derivatives.

Ainsi qu'on l'a montré au cours des études précédentes, les photooxydes 1 d'anthracènes qui ne comportent pas deux substituants aryles en *méso* subissent par chauffage au reflux des solvants diverses transformations qui découlent apparemment d'une homolyse initiale en diradicaux oxygénés 2. Il se forme en effet des produits

de fragmentation des diradicaux 2, hydroxy-anthrones 3 et anthraquinone, et des isomères des photooxydes de départ, les diéthers benzocyclobuténiques 7 et les acétals bicycliques 8,¹ ou les (*o*-hydroxyphényl)isobenzofuranes 9 qui en dérivent lorsque R'=H.² Il a été établi en outre que le passage aux diéthers 7 résulte de la formation successive de deux types d'intermédiaires instables, les diépoxydes *méso* 5 et les diéthers *o*-quinodiméthaniques 6, car ceux-ci peuvent être captés par les philodienes, tels que la *N*-méthylmaleimide.

†Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'Etat de D. Sparfel soutenue le 12/02/1976 à l'Université Pierre et Marie Curie (No. CNRS AO 12220).

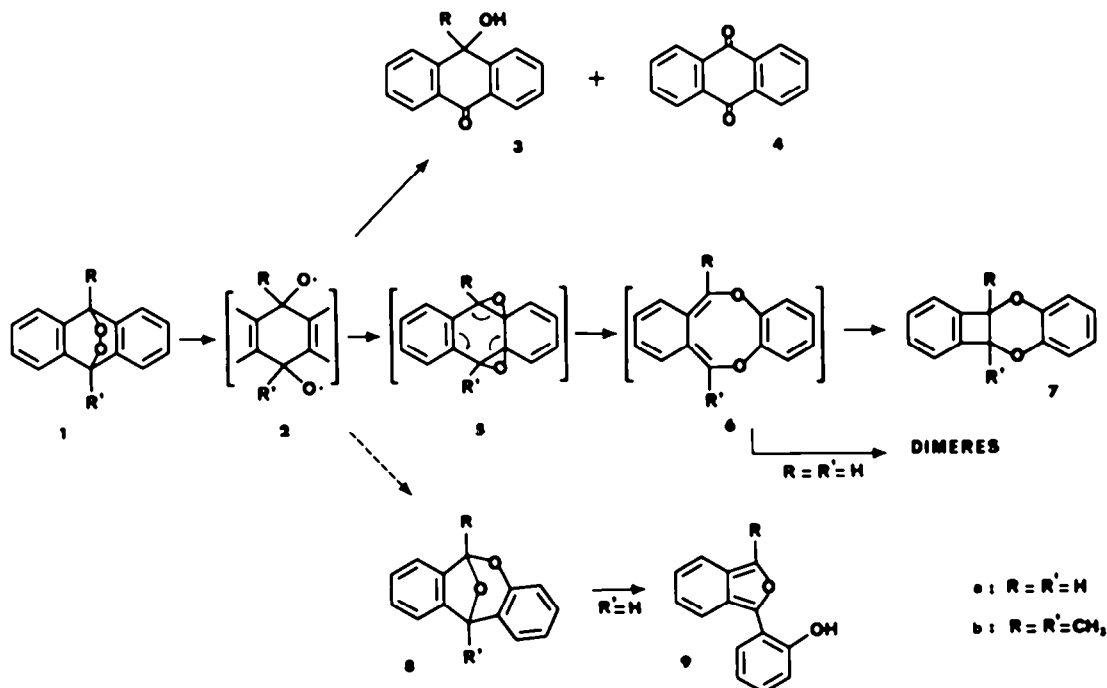


Fig. 1.

Le photooxyde d'anthracène **1a** se différencie des autres par le fait que sa thermolyse dans les mêmes conditions aboutit essentiellement, à côté d'un peu d'antraquinone, à des dimères du diéther *o*-quinodiméthanique **6a**, et que le diéther **7a** ne peut se former dans ce cas qu'en solution diluée et à haute température.³ Ce comportement original du premier terme nous a incités à étendre nos recherches au photooxyde du naphtacène **10**, qui présentait à priori des possibilités d'isomérisation plus nombreuses que **1a** en raison de sa dissymétrie et ouvrait par suite des perspectives sur le comportement thermique des endoperoxydes dérivés d'hydrocarbures polynucléaires plus condensés que l'anthracène.

Conditions et résultats de la thermolyse

Le photooxyde de naphtacène **10** qui, de même que **1a**,

est connu pour ne pas libérer d'oxygène par pyrolyse,⁴ n'évolue que lentement au reflux du benzène et sa décomposition n'apparaissait totale dans ce solvant qu'après un chauffage de 24 h environ. La résolution des mélanges résultants, par CCM sur silice, conduit toujours à trois composés: un produit de fragmentation oxydante, la naphtacènequinone-5,12 **11**, et deux isomères de **10**, l'acétal bicyclique **12** et le diéther naphtocyclobuténiq **13**.

La nature de ces isomères montre que la migration de l'oxygène au cours des réarrangements s'effectue intégralement vers le noyau "benzo" latéral et pas du tout vers le noyau naphtalénique. En outre l'examen du Tableau 1, qui résume les essais, révèle une divergence très nette entre le photooxyde **10** et celui d'anthracène **1a**; celle-ci porte essentiellement sur les points suivants: (a) l'importance de la formation de quinone est ici

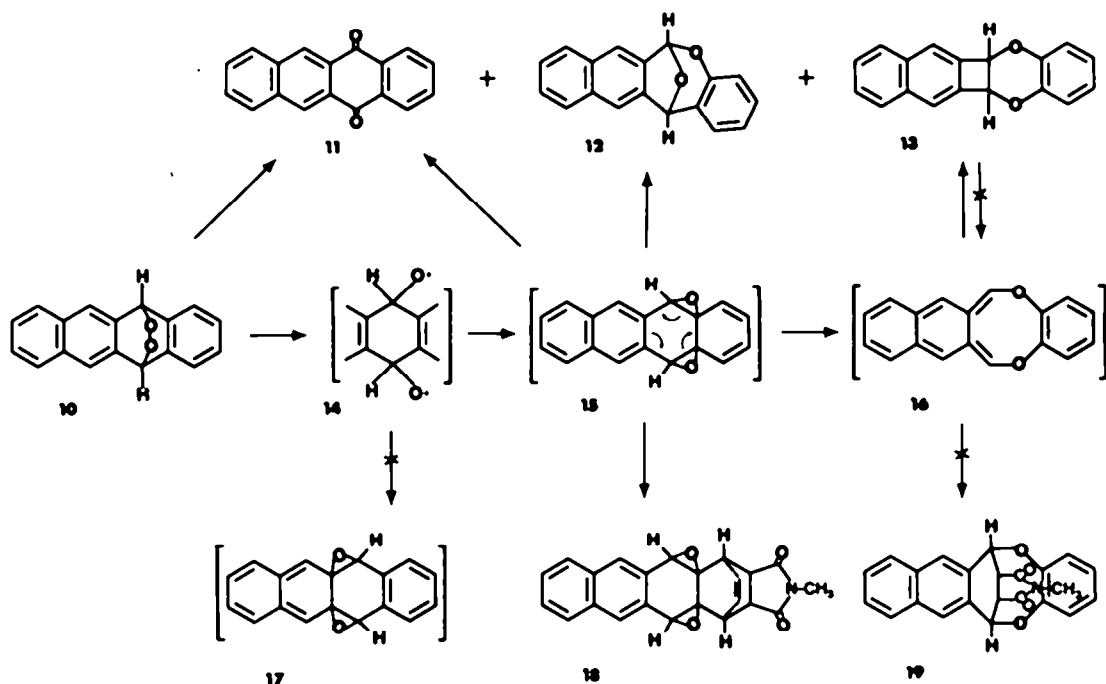


Fig. 2.

Tableau I.

Solvants (Eb, °C)	Durée du (en heures)	Rendements en composés isolés			
		11	12	13	Bilan
Benzène (80°C)	24	45	40	2	87
Toluène (110°C)	8	40	30	2-3	72
Ethylbenzène (136°C)	4	40	32	2	74
Chlorobenzène (132°C)	4	40	13	10	63
<i>o</i> -Dichlorobenzène (180°C)	0,5	35	13	14	62

Pourcentages des produits isolés par CCM après reflux du photooxyde **10** dans le solvant indiqué dans la première colonne. La durée du chauffage est celle nécessaire pour transformer intégralement 0,2g de photooxyde.

beaucoup plus grande, et (b) l'isomérisation mène préférentiellement à l'acétal bicyclique 12, alors que le dérivé correspondant n'a pas été décelé avec 1a (et demeure très minoritaire avec 1b). En revanche, on n'observe aucune dimérisation notable et le diéther cyclobuténique 13, homologue de 7a, se forme bien dans ces conditions mais en proportions infimes.

On constate par ailleurs que l'élévation de la température de thermolyse a un effet favorable sur l'isomérisation de 10 en diéther 13. En effet, la production de ce dernier s'élève sensiblement (de 2 à 14%) lorsqu'on opère au reflux de solvants à points d'ébullition croissants tandis que le rendement en acétal 12 qu'on isole diminue. On a vérifié que l'acétal 12 ne se transforme pas en diéther 13 dans ces conditions et que la forte baisse de son pourcentage tient essentiellement à son altération plus ou moins rapide. Le même effet favorable de l'élévation de température, joint à celui de la dilution, peut encore se vérifier comme suit: si on additionne lentement une solution diluée du photooxyde 10 dans le toluène à du toluène bouillant, on isole le diéther 13 en pourcentage accru (10% au lieu de 2%) par rapport au simple reflux, les proportions des autres produits étant peu perturbées. Avec le xylène, utilisé selon la même technique, le rendement en diéther 13 peut même atteindre 18%. Toutefois l'altération de 13 à haute température vient limiter l'extension de ce procédé; ainsi dans l'*o*-dichlorobenzène le pourcentage recueilli redescend à 15% environ.

Capture des intermédiaires

La nature des produits résultant de la thermolyse étant connue, il était indiqué de chercher à capter les intermédiaires ainsi qu'on l'avait pratiqué en série anthracénique. En fait, le chauffage du photooxyde 10 au reflux du benzène en présence d'un excès variable de *N*-méthylmaléimide conduit toujours à deux produits: la naphtacènequinone 11, qui se forme là encore mais en proportions nettement réduites, et un adduit unique, l'adduit 18 qui résulte de la fixation du philodiène sur le diépoxyde *méso* 15. Cet adduit peut être isolé en rendements élevés comme le montrent les résultats consignés dans le Tableau 2.

Ces essais de piégeage révèlent donc eux aussi une différence nette avec le photooxyde d'anthracène 1a car ce dernier fournit, à côté de l'adduit du diépoxyde 5a, celui du diéther *o*-quinodiméthanique 6a, et même majoritairement quand le philodiène n'est pas en large

Tableau 2.

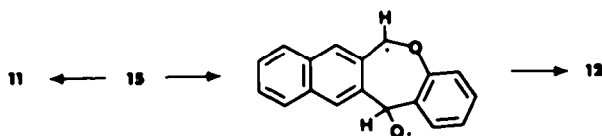
MMH (moles)	Rendements en composés isolés			
	11	12	18	Bilan
0	45	40	-	85
1 à 3	22	-	52	74
10	22	-	73	95

Pourcentages des composés isolés par CCM après reflux (24h) du photooxyde 10 dans le benzène avec des proportions variables de *N*-méthylmaléimide (MMO).

rence au diépoxyde 17, car la production d'une structure *o*-dihydrobenzénique est sensiblement moins désavantageuse du point de vue énergétique que celle d'une structure dihydro-2,3 naphthalénique. La même raison justifie d'ailleurs que l'évolution ultérieure de 15 diffère de celle du diépoxyde d'anthracène 5a.

L'ouverture par transfert cyclique concerté en diéther *o*-quinodiméthanique est ici moins facile puisqu'elle nécessite, elle aussi, la perte d'aromaticité du noyau naphthalénique. Le passage au diéther 16 doit donc se trouver ralenti et le diéther 13 qui en dérive n'est recueilli qu'en faibles proportions. Bien qu'on ignore si une dimérisation de 16 est effectivement possible, on peut s'attendre à ce que cet *o*-quinodiméthane présente une aptitude plus grande que 6a à la cyclisation intramoléculaire non concertée, d'après la stabilisation relative des diradicaux correspondants,⁵ et ceci expliquerait déjà l'absence de dimères et la formation préférentielle de 13.

La résistance accrue du diépoxyde 15 à l'ouverture en 16 facilite sa capture par le philodiène et justifie également qu'en son absence, il évolue essentiellement par d'autres processus. Le principal est celui qui conduit à l'acétal bicyclique 12, probablement à la suite d'une rupture radicalaire produisant intermédiairement le diradical 20. Pour le reste, il n'est pas sans intérêt de revenir sur la réduction du pourcentage de naphtacène quinone 11, qui est constatée lorsqu'on opère en présence de *N*-méthylmaléimide; elle semble indiquer que dans la thermolyse simple une partie au moins de la quinone provient du diépoxyde 15. Cette transformation, plus nette ici qu'en série anthracénique, résulte sans doute d'une double isomérisation de 15, accompagnée de déshydrogénation.



20
Fig. 3.

excès,^{3b} alors qu'ici l'adduit correspondant 19 n'est pas trouvé.

Interprétation des résultats

Il est clair d'après ce qui précède que le premier composé intermédiaire issu de la thermolyse de 10 est le diépoxyde 15, et l'on conçoit qu'il se forme de préfé-

Etablissement des structures des composés nouveaux

Des démonstrations de structure rigoureuses ont été effectuées pour tous les composés nouveaux. Elles sont détaillées ci-dessous.

L'acétal bicyclique 12. L'attribution de la structure acétalique 12 au produit majoritaire issu de l'isomérisation thermique du photooxyde 10 s'appuie en premier

lieu sur le spectre de RMN qui au simple examen révèle la dissymétrie de la molécule. Une analyse plus complète a toutefois été effectuée à l'aide de la technique de double irradiation; elle a permis de préciser divers couplages (voir Tableau 3).

On distingue notamment dans ce spectre deux protons aromatiques à champ fort qui, d'après les constantes de couplage observées, doivent appartenir à un noyau benzénique: il ne peut s'agir par suite que des protons H-2 et H-4 blindés par l'atome d'oxygène fixé sur ce noyau. On décèle également des couplages prévisibles pour les deux

protons aliphatiques communs aux cycles oxygénés, en particulier pour H-13 qui est couplé avec les protons H-1, H-3, H-4 et H-7 (couplage $J_{H_7-H_{13}} = 0.4 \text{ Hz}$).

D'autre part, la nature acétalique du composé 12 devait entraîner une hydrolyse facile sous l'effet des acides, ce qui est effectivement le cas, mais l'étude de celle-ci s'est avérée assez délicate du fait d'une dégradation du composé formé. Ainsi, adsorbé sur une couche mince de silice, l'acétal 12 fournit un dérivé nouveau, qui s'altère trop vite pour être soumis à une analyse centésimale, bien qu'il présente des caractéristiques spectrales en

Tableau 3.

H	1	2	3	4	13	6
1	7,31	7,3	1,8	0,4	0,4	-
2	7,3	6,84	7,5	1,3	-	-
3	1,8	7,5	7,12	7,95	0,2	-
4	0,4	1,3	7,95	6,68	0,4	-
13	0,4	-	0,2	0,4	6,17	-
6	-	-	-	-	-	6,88

Spectre de RMN de l'acétal bicyclique 12.
Les valeurs portées sur la diagonale du tableau indiquent les déplacements chimiques des protons en ppm; dans les autres cases est portée la valeur de la constante de couplage en Hertz;
Ex: $J(H_1-H_2) = 7,3 \text{ Hz}$.

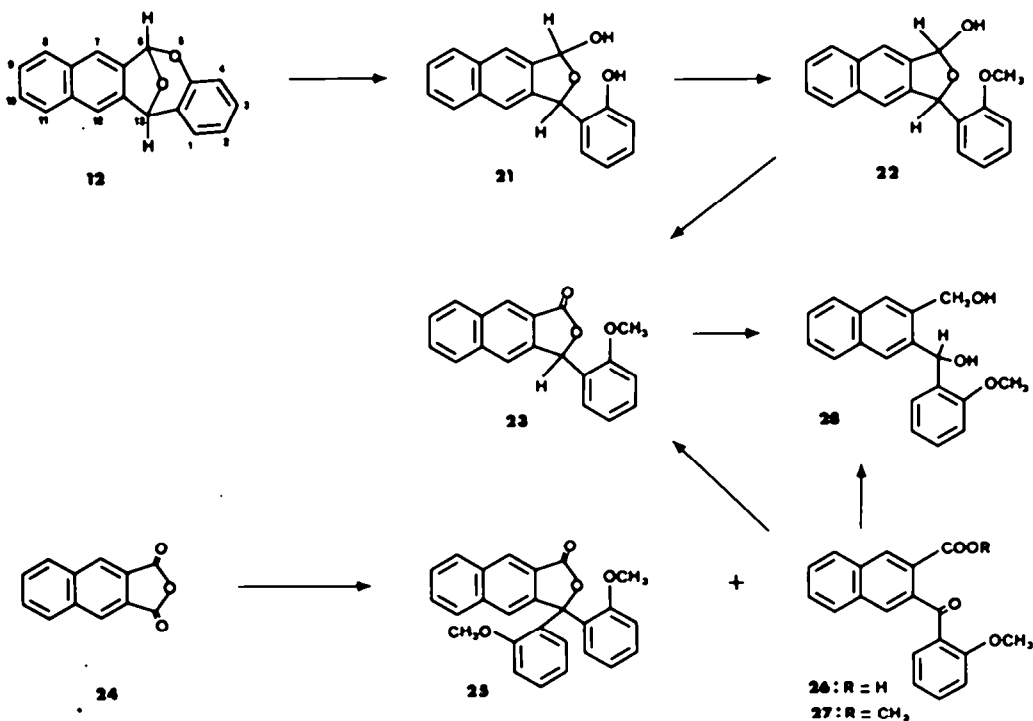


Fig. 4.

accord avec la structure d'hémi-acétal phénolique 21. L'hydroxyle phénolique est sans doute responsable de cette dégradation, qui apparaît complexe, car un traitement immédiat au diazométhane transforme quantitativement le dérivé 21 en un éther, 22, qui est stable. Les méthodes physiques (IR et RMN) montrent bien la présence dans l'éther 22 d'un hydroxyle et d'un méthoxyle, dont les trois protons apparaissent sous forme d'un singulet. De plus, l'oxydation chromique de 22 aboutit à une lactone, 23, qui n'était pas décrite mais dont on a confirmé la structure par une synthèse indépendante. Celle-ci a été effectuée en deux étapes à partir de l'anhydride de l'acide naphthalenedicarboxylique-2,3 (Fig. 4). Tout d'abord, on a constaté que, de même qu'en série phthalique,⁶ l'action d'une molécule du magnésium de l'o-bromoanisole sur l'anhydride 24 conduit essentiellement, à côté d'une faible proportion de phthalide 25, au céto-acide 26 dont la constitution était confirmée par son estérification quantitative en 27 par le diazométhane. La lactone 23 a été alors obtenue à l'issue d'une réduction de 26 par NaBH_4 à pH = 6.5 (Rdt 55%). Avec des hydrures plus puissants la réduction va évidemment plus loin; ainsi NaAlH_4 fournit la lactone 23 en mélange avec le diol 28, et ce dernier se forme intégralement quand on traite 26, ou 23, par LiAlH_4 . Tous ces composés, nouveaux, présentaient des caractéristiques spectrales en accord avec leurs structures.

Le diéther naphthocyclobuténique 13. Si le spectre UV de ce composé s'apparente à celui du naphthocyclobutène 31, les données des autres méthodes physiques démontrent l'analogie de constitution avec le diéther 7a, isomère du photooxyde d'anthracène. Ainsi la fragmentation en masse qui suit des processus comparables,⁷ et le spectre de RMN qui traduit la symétrie de la molécule par rapport à un plan bissecteur horizontal. Comme dans 7a^{3a} les quatre protons du noyau benzénique dioxigéné apparaissent blindés sous forme d'un singulet (6.81 ppm) et on trouve un autre singulet correspondant aux deux protons tertiaires en 5a et 11b (6.19 ppm). Pour ce qui est des six protons restants, leurs déplacements chimiques sont caractéristiques d'un motif naphthalénique, deux d'entre eux, situés sur les positions β (H-8 et H-9), sont moins déblindés que les deux autres couples qui se situent fortuitement à une même valeur du champ (voir Partie expérimentale).

La méthode de scission pratiquée sur les diéthers analogues 7, et en particulier sur 7a,^{3a} permet également dans le cas présent de confirmer la structure (Fig. 5). Traité par BBr_3 dans CH_2Cl_2 , le diéther 13 fournit du

pyrocatéchol 30, qu'on caractérise sous forme de véraltrole 32 après méthylation immédiate au diazométhane, et un dérivé dibromé qui doit être l'un des dibromo-1,2 naphtho[2,3]cyclobutènes jusqu'ici non décrits. Ce dérivé dibromé, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2$, dont la fragmentation en masse s'effectue par perte de HBr ($m/e = 230$) ou de Br_2 ($m/e = 152$), est en effet réduit par le tributylstannane, préparé *in situ*, en naphtho[2,3]cyclobutène 31, qu'on a identifié à un échantillon authentique préparé selon Cava *et al.*⁸

Il est de plus probable qu'il s'agit du dibromure *trans* 29 ainsi que le montrent les différences de déplacements chimiques des protons cyclobuténiques tertiaires entre les dérivés mono et dibromés, dans la série du benzocyclobutène où ils sont tous connus⁹ et dans la présente série (voir Tableau 4). En effet, dans la série du benzocyclobutène le passage du dérivé bromé en 1 aux dérivés dibromés 1,2 entraîne pour les protons géminés avec le brome un accroissement du déplacement chimique (déblindage) de $\Delta\delta = 0,1$ ppm dans le cas du *trans* et de $\Delta\delta = 0,5$ ppm dans le cas du *cis*. Ici seul de bromo-1 naphtho[2,3]cyclobutène était connu¹⁰ et l'écart avec le dibromure issu de la coupure, $\Delta\delta = 0,08$ ppm, est voisin de celui qui est observé dans la série précédente avec l'isomère *trans*. On peut remarquer d'ailleurs que dans la série de 7a, la scission par BBr_3 aboutit de même au dibromo-1,2 benzocyclobutène *trans*.^{3a}

Pour ce qui est du diéther 13, la configuration *cis*, sans être rigoureusement établie, paraît très probable du fait de l'analogie avec 7a et avec les autres diéthers de la série, chez lesquels des arguments tirés des spectres de RMN viennent l'étayer.^{2,3c} Le passage de 7a à 13, s'accompagne d'ailleurs pour les protons cyclobuténiques d'un déblindage de 0.36 ppm, voisin de celui qu'on observe en passant du benzo- au naphtho[b] cyclobutène (0.20 ppm) et qui dénote l'effet du noyau latéral supplémentaire.

Il est à noter que la grande résistance à l'ouverture thermique en naphthoquinodiméthane 16 dont fait preuve le diéther 13, s'apparente à celle qui a été constatée chez le naphtho[b]cyclobutène¹¹ et s'explique en premier lieu par le caractère dihydro-2,3 naphthalénique de 16, qui lui confère une énergie élevée, sans fournir un argument très probant à l'appui de la configuration *cis*.

L'adduit diépoxydique 18; passage à un adduit 1-4 du naphtacène 33. La constitution de l'adduit 18 a été précisée de même que pour les analogues anthracéniques.^{2,3b} Soumis à l'action du zinc et du mélange $\text{NaI} + \text{KOAc}$ dans l'acide acétique aqueux, à température ambiante, 18 subit une double désoxygénation condui-

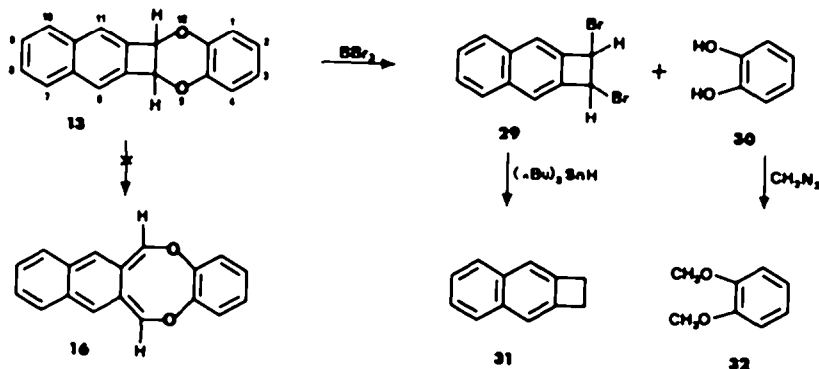


Fig. 5.

sant à un composé nouveau, qu'on doit considérer comme un adduit 1-4 de la *N*-méthylmaléimide sur le naphtacène, 33. En effet ce nouvel adduit présente en UV une absorption nettement anthracénique et régénère quasi-intégralement le naphtacène par pyrolyse à sec en tube scellé. De plus, il est distinct des deux adduits 5-12, 36 (isomères *endo* et *exo* d'après la RMN) qui se forment conjointement par addition directe de la *N*-méthylmaléimide sur le naphtacène.

Les structures stériques des deux adduits 18 et 33 se déduisent également de leurs spectres de RMN (voir Fig. 6). En fait les déplacements chimiques sont pratiquement les mêmes que chez les adduits correspondants 34 et 35, dérivés du photooxyde d'anthracène, et des arguments similaires peuvent être invoqués.^{3b} Le déblindage relatif des protons du N-CH, dans ces deux adduits comparés aux protons analogues des adduits *méso* isomères 36, qui se trouvent obligatoirement dans le cône de blindage d'un noyau aromatique, doit traduire l'orientation *exo* (par rapport au motif anthracénique) du cycle maléimide, et par ailleurs, le fort déblindage qu'on constate sur les protons situés en α des CO en passant de 33 à 18 doit être attribué à la proximité dans l'espace des deux ponts époxydes dans 18.^{2c} On est par suite conduit à admettre pour ces deux adduits les configurations stériques 33 (*exo*) et 18 (*syn*) représentées sur la Fig. 6.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne et au banc chauffant de Koffler. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés en pastilles de KBr sur un spectromètre Perkin-Elmer 257; les fréquences sont évaluées en cm^{-1} . Les spectres d'absorption ultraviolet-visible ont été enregistrés sur un spectromètre Cary modèle 15; ceux de résonance magnétique nucléaire sur des appareils Varian T 60 ou XL 100. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm avec l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) ou le tétraméthylsilane (TMS) comme références internes. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil AEI type MS 30. Les analyses élémentaires ont été réalisées au Laboratoire de Micro-analyse de l'Université Paris VI. Tous les composés pour lesquels le mot "Analyse" est indiqué, suivi d'une formule explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ au plus. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice fluorescente "Merck GF 254" (plaque 20×20 cm, d'épaisseur 0.1 cm). Les solvants chlorés utilisés ont été purifiés par lavage à une solution de Na_2CO_3 puis distillation. Ils ont été conservés sur Na_2CO_3 .

Thermolyse du photooxyde de naphtacène 10

Techniques générales: en absence de *N*-méthylmaléimide. On chauffe 0.2 g de photooxyde 10 au reflux du solvant (50 cm^3) sous atmosphère d'azote pendant le temps indiqué au Tableau 1. Le solvant est chassé et le résidu partiellement cristallisé est lavé au tétrahydrofurane de nombreuses fois. Le produit cristallisé jaune obtenu représente un premier jet de naphtacéquinone 11. Les liqueurs mères sont chromatographiées, et on isole par ordre d'éluion (éluant: benzène) après 3 éluions le diéther naphto-cyclobuténique 13, $F_{\text{max}} = 183-184^\circ\text{C}$, l'acétal bicyclique 12, $F_{\text{max}} = 173-174^\circ\text{C}$ (CH₃OH), et la naphtacéquinone 11, $F_{\text{max}} = 294^\circ\text{C}$ [$F = 294^\circ\text{C}$ d'après¹⁷]. Les rendements en produits isolés sont mentionnés au Tableau 1.

En solution diluée. On chauffe au reflux, sous azote, 50 cm^3 de solvant. On ajoute goutte à goutte en 2 heures une solution de 200 mg de 10 dans 100 cm^3 de solvant. Puis même mode opératoire que ci-dessus. **Epoxy-6,13 dihydro-6,13 benzo[b]naphto[2,3-*e*] oxépine** 12. Cristaux incolores, $F_{\text{max}} = 173-174^\circ\text{C}$ (CH₃OH). Analyse: C₁₈H₁₂O₂ (C, H, O). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 332 (2.82); 308 (2.98); 291 (3.94); 280 (3.99); 275 (3.98); 266 (3.92); 233 (4.91). IR (KBr) ν : 1480 et 1460 cm^{-1} . RMN

(CDCl₃; TMS) (voir Tableau 3). **Dihydro-5a,11b naphto[2',3'-3,4] cyclobuta[1,2-*b*] benzodioxanne[1,4]** 13. Cristaux incolores, $F_{\text{max}} = 183-184^\circ\text{C}$ (CH₃CN). Analyse: C₁₉H₁₂O₂ (C, H, O). UV (éther): λ_{max} nm (log ϵ): 321 (3.51); 314 (3.19); 307 (3.48); 294 (3.86); 284 (4.04); 276 (4.06); 230 (4.36). IR (KBr) ν : 1600, 1495 et 1245 cm^{-1} . RMN (DMSO-D₆; TMS): 2H (H_{2a}, H_{11b}, s) à $\delta = 6.19$; 4H (H₁, H₂, H₃, H₄, s) à $\delta = 6.81$; 2H (H₅, H₉, m) à $\delta = 7.46$; 2H (H₇, H₁₀, m) à $\delta = 7.89$; 2H (H₆, H₁₁, s) à $\delta = 7.89$. SM = M⁺ 260 (100%); *m/e*: 259 (M-H⁺), 231 (M-HCO⁺), 152 (M-o-quinone). Le produit est très résistant à l'ouverture thermique; il est retrouvé inchangé après un chauffage de 2 h à 180°C en mélange avec la *N*-méthylmaléimide.

En présence de *N*-méthylmaléimide. (a) **Chauffage avec 3 moles de NMM.** On porte au reflux (24 h) sous azote 347 mg de photooxyde 10, et 427 mg de NMM (2.9 fois la théorie) dans 75 cm^3 de benzène anhydre. Après concentration, on obtient une masse solide que l'on lave avec du méthanol pour éliminer l'excès de NMM, puis avec 4 cm^3 de tétrahydrofurane (4 fois). Il reste un produit cristallin incolore qui représente 164 mg d'adduit diépoxydique 18. Les liqueurs mères sont concentrées de moitié; elles laissent ainsi cristalliser un deuxième jet de 121 mg d'adduit 18. Enfin, les liqueurs mères restantes sont chromatographiées (éluant: CH₂Cl₂); on isole par ordre d'éluion 75 mg de naphtacéquinone 11 (Rdt: 22%), $F_{\text{max}} = 294^\circ\text{C}$, et 32 mg d'adduit 18 (Rdt des 3 jets: 52%), $F_{\text{max}} = 365-367^\circ\text{C}$ (THF).

(b) **Chauffage avec 10 moles de NMM.** La réaction est effectuée avec 204 mg de photooxyde 10 et 895 mg de NMM (10 fois la théorie) dans 60 ml de benzène anhydre. Après un traitement identique au précédent, on recueille de la même façon 44 mg de naphtacéquinone (Rdt = 22%), et 208 mg d'adduit 18 (Rdt = 73%), *N*-méthyl diépoxy-4a,5; 12,12a éthano-1,4 hexahydro-1,4,4a,5,12,12a naphtoacéticarboximide-13,14. Cristaux incolores, $F_{\text{max}} = 365-367^\circ\text{C}$ (THF). Analyse: C₂₃H₁₁NO₄ (C, H, N, O). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 327 (2.75); 319 (2.82); 312 (2.85); 293 (3.62); 281 (3.80); 271 (3.76); 262 (3.73); 252 (3.65); 236 (4.70). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1775$ et 1690 cm^{-1} . RMN (CDCl₃; TMS): 3H (N-CH₃, s) à $\delta = 2.96$; 2H (H₁-H₄, m) à $\delta = 3.22$; 2H (H₁₁, H₁₂, t) à $\delta = 3.64$; 2H (H₅-H₁₂, s) à $\delta = 4.15$; 2H (H₇-H₉, q) à $\delta = 6.31$; 2H (H₇-H₉, m) à $\delta = 7.52$; 2H (H₇-H₁₀, m) à $\delta = 7.81$; 2H (H₅-H₁₁, s) à $\delta = 8.05$.

Etablissement des structures des composés nouveaux

Acétal bicyclique 12. (a) **Hydrolyse et passage à la lactone 23:** **Hémi-acétal phénolique 21.** 75 mg d'acétal bicyclique 12 sont dissous dans 2 cm^3 de chloroforme et cette solution est déposée sur une plaque de verre recouverte de silice Merck GF 254. On abandonne pendant 20 h, puis éluie (éther: 5-CH₂Cl₂; 95); on isole la bande de $R_f = 0.1$ et obtient ainsi 48 mg d'hémi-acétal phénolique 21 (Rdt = 60%). **Hydroxy-1 (o-hydroxyphényl)-3 dihydro-1,3 naphto[2,3-*c*]furanne 21.** Cristaux incolores, $F_{\text{max}} = 104-105^\circ\text{C}$ (éther de pétrole 30-45). IR (KBr): $\nu_{\text{OH}} = 3400$; 1610, 1500 et 1460 cm^{-1} . UV (éther): λ_{max} nm (log ϵ): 319 (2.76); 312 (2.57); 305 (2.81); 280 (3.79); 274 (3.75); 252 (3.54); 228 (4.88). RMN (CD₂COCD₂; HMDSO): 1H (OH mobile avec D₂O, d, J = 8 Hz) à $\delta = 5.90$; 1H (tertiaire H₁, d, J = 8 Hz) à $\delta = 6.55$; 11H (10 aromatiques + 1 tertiaire H₁, m) à $\delta = 7.40$; 1H (OH phénolique, mobile avec D₂O) à $\delta = 8.73$.

Ether méthylique 22. 40 mg d'hémi-acétal phénolique 21 sont dissous dans 2 cm^3 d'éther anhydre puis on ajoute 2 cm^3 d'une solution étherée de diazométhane. Après 48 h à 4°C , on évapore l'éther; le produit méthoxylé 22 cristallise; poids = 35 mg (Rdt = 83%). **Hydroxy-1 (o-méthoxyphényl)-3 dihydro-1,3 naphto[2,3-*c*]furanne 22.** Cristaux incolores, $F_{\text{max}} = 158-159^\circ\text{C}$ (isopropanol). Analyse: C₁₉H₁₆O₃ (C, H, O). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 319 (2.90); 317 (2.62); 305 (2.96); 290 (3.61); 279 (3.91); 272 (3.90); 230 (4.96). IR (KBr): $\nu_{\text{OH}} = 3370 \text{ cm}^{-1}$. RMN (DMSO-D₆; HMDSO): 3H (OCH₃, s) à $\delta = 5.50$; 1H (OH, mobile avec D₂O, d, J = 7 Hz) à $\delta = 5.36$; 1H (tertiaire H₁, d, J = 7 Hz) à $\delta = 6.71$; 11H (10 aromatiques + 1 tertiaire H₁, m) à $\delta = 7.50$.

Oxydation chromique de 22: lactone 23. On dissout 50 mg d'éther méthylique 22 dans 4 cm^3 de pyridine puis on ajoute 10 mg de CrO₃ et abandonne sous agitation magnétique pendant une heure à température ambiante. On hydrolyse par HCl 10%, puis effectue le traitement usuel. Après évaporation du solvant,

on recueille 41 mg de lactone 23 (Rdt = 83%). (*o*-Méthoxyphényl)-3 3H-naphto[2,3-*c*]furanone-1 23, cristaux incolores, $F_{\text{melt}} = 205-206^{\circ}\text{C}$ (CH_2CN). Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (C, H, O). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 337 (3.32); 322 (3.19); 297 (3.69); 283 (3.89); 274 (3.86); 240 (4.92). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1770\text{ cm}^{-1}$. RMN (DMSO- D_6 ; HMDSO): 3H (OCH₃, s) à $\delta = 3.68$; 10H (9H aromatiques + 1H tertiaire H₃) à $\delta = 7.60$; 1H (H en α du CO) à $\delta = 8.63$.

Synthèse de la lactone 23. Condensation du magnésien sur l'anhydride 24: cétone-acide 26. On prépare le magnésien de l'*o*-bromoanisole à partir de 1.225 g de magnésium, 20 cm³ d'éther anhydre et 5 cm³ d'*o*-bromoanisole. A une solution de 1.5 g d'anhydride 24 dans 20 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte 6 ml de la solution magnésienne préalablement dosée (soit un excès de 6%). On laisse réagir 17 h à température ambiante puis hydrolyse par NH₄Cl et extrait à l'acétate d'éthyle. On sépare l'acide 26 par lavage avec Na₂CO₃ à 10% suivie d'acidification (HCl 10%). On recueille ainsi 1.392 g (Rdt = 60%) d'acide 26. La partie neutre est lavée jusqu'à neutralité, séchée sur MgSO₄, puis concentrée. On recueille ainsi le phthalide 25 cristallisé, poids = 0.225 g (Rdt = 8%). Acide (*o*-méthoxybenzoyl)-3 naphtoïque-2 26, cristaux incolores, $F_{\text{melt}} = 204^{\circ}\text{C}$ (CH_2COOH). Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (C, H, O). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 335 (3.33); 307 (3.59); 232 (4.70). IR (KBr): $\nu_{\text{OH}} = 3000, 2680, 2560\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}} = 1690, 1670\text{ cm}^{-1}$. RMN (CDCl₃; HMDSO): 3H (OCH₃, s) à $\delta = 3.48$; 1H (OH, mobile avec D₂O) à $\delta = 6.70$; 2H (aromatiques, m) à $\delta = 6.91$; 7H (aromatiques, m) à $\delta = 7.50$; 1H (H en α CO, s) à $\delta = 8.40$. bis (*o*-méthoxyphényl)-3,3 3H-naphto[2,3-*c*]furanone-1 25, cristaux incolores, $F_{\text{melt}} = 208-209^{\circ}\text{C}$ (CH_2CN). Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (C, H, O). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 339 (3.28); 324 (3.17); 297 (3.73); 282 (4.07); 275 (4.07); 241 (4.84). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1765\text{ cm}^{-1}$. RMN (DMSO- D_6 ; HMDSO): 3H (OCH₃, s) à $\delta = 3.33$; 3H (OCH₃, s) à $\delta = 3.46$; 12H (aromatiques, m) à $\delta = 7.20$; 1H (s) à $\delta = 8.25$; 1H (s) à $\delta = 8.63$.

Céto-ester 27. 150 mg de cétoacide 26 sont dissous dans 10 ml de THF anhydre et on ajoute 3 cm³ d'une solution éthérée de diazométhane. Après 12 h à 4°C, on concentre; l'ester 27 cristallise, poids = 150 mg (Rdt = 96%). (*o*-Méthoxybenzoyl)-3 méthoxybenzoyl-2 naphtalène 27, cristaux incolores, $F_{\text{melt}} = 99-100^{\circ}\text{C}$ (CH_3OH). Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (C, H, O). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 230 (4.66); 310 (3.67). IR (KBr): $\nu_{\text{COOCH}_3} = 1720\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}} = 1665\text{ cm}^{-1}$. RMN (CDCl₃; HMDSO): 3H (OCH₃, s) à $\delta = 3.41$; 3H (OCH₃, s) à $\delta = 3.46$; 9H (aromatiques, m) à $\delta = 7.56$; 1H (H₄, s) à $\delta = 8.33$.

Réduction de l'acide 26 en lactone 23. On prépare le sel de potassium de 45 mg de cétoacide 26, puis on ajoute 200 mg de NaBH₄ (en plusieurs portions) pendant 48 h, le pH de la solution étant maintenu à 6.5. On acidifie, extrait à l'acétate d'éthyle, neutralise la phase organique. On lave avec une solution de bicarbonate de sodium; cette phase aqueuse est ensuite acidifiée par HCl dilué; l'acide 26 n'ayant pas réagi précipite, poids = 20 mg (Rdt = 44%). De la partie neutre, on isole 13 mg de lactone 23 (Rdt = 30%, ou 55% par rapport au produit ayant effectivement réagi).

Réduction de l'acide 26 en diol 28. 412 mg de cétoacide 26 sont dissous dans 50 cm³ de THF anhydre; on ajoute 100 mg de NaAlH₄ (en 2 fois, durée: 48 h). On acidifie, extrait à l'éther et fait subir le traitement usuel. La résine obtenue après évaporation du solvant est résolue par CCM (éluant: CH₂Cl₂, 95-éther 5). On isole par ordre d'éluion: 105 mg de lactone 23, fluorescence bleue (Rdt = 27%), $F_{\text{melt}} = 205-206^{\circ}\text{C}$, et 263 mg de diol 28 (Rdt = 67%), $F_{\text{melt}} = 154-155^{\circ}\text{C}$.

Réduction de la lactone 23 en diol 28. A une solution de 45 mg de lactone 23 dans 5 cm³ de THF anhydre on ajoute 15 mg de LiAlH₄. Après 4 h à température ambiante, on hydrolyse par HCl 10%, extrait à l'acétate d'éthyle et traite usuellement. Par évaporation le diol 28 cristallise, poids = 43 mg (Rdt = 95%). Hydroxyméthyl-2 [hydroxy(*o*-méthoxyphényl)-méthyl]-3 naphthalène 28. Cristaux incolores, $F_{\text{melt}} = 154-155^{\circ}\text{C}$ (isopropanol). Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (C, H, O). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 320 (2.31); 315 (2.39); 306 (2.61); 278 (3.88); 271 (3.88); 230 (5.03). IR (KBr): $\nu_{\text{OH}} = 3300\text{ cm}^{-1}$. RMN (DMSO- D_6 ; HMDSO): 3H (OCH₃, s) à $\delta = 3.70$; 2H (CH₂ en 2, dd, J = 15 + 5.5 Hz) à $\delta = 4.65$; 1H (OH, t, mobile avec D₂O, J = 5.5 Hz) à $\delta = 5.21$; 1H (OH, d, J = 5 Hz, mobile avec D₂O) à $\delta = 5.58$; 1H (CH en 3, d, J = 5 Hz) à $\delta = 6.26$; 10H (aromatiques, m) à $\delta = 7.50$.

Diéther naphto-cyclobuténique 13. Coupure de 13 par BBr₃. 27 mg de diéther naphto-cyclobuténique 13 sont dissous dans 15 cm³ de CH₂Cl₂ anhydre; la solution est refroidie à 0°C puis on ajoute 1 cm³ de BBr₃. Après 1 h on hydrolyse sur de la glace, puis extrait à l'éther. Traitement usuel, puis on effectue une CPV de la résine qui montre la présence de vérotrole; après séparation sur CCM (éluant: cyclohexane), on isole 28 mg de dérivé dibromé 29 (Rdt = 86%). Dibromo-1,2 naphto[2,3]cyclobutène trans 29, cristaux incolores, $F_{\text{melt}} = 130-131^{\circ}\text{C}$ (hexane). Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2$ (C, H, Br). UV (éther): λ_{max} nm (log ϵ): 328 (3.13); 313 (3.21); 298 (3.32); 294 (3.33); 242 (4.48). IR (KBr): pas de bandes avant 1200 cm⁻¹. RMN (CDCl₃; HMDSO): 2H (H₁-H₂, s) à $\delta = 5.56$; 2H (H₇-H₈, m) à $\delta = 7.46$; 2H (H₉-H₁₀, s) à $\delta = 7.66$; 2H (H₄-H₅, m) à $\delta = 7.88$. SM: M⁺ 314, 312, 310; m/e: 232, 230 (M-HBr), 152 (M-Br₂, 100%).

Réduction en naphto-cyclobutène 31. 32 mg de dibromé 29 sont dissous dans 4 cm³ de THF anhydre, on ajoute 1 cm³ de (nBu)₄SnCl et 150 mg de LiAlH₄, puis on porte au reflux 30 min. On hydrolyse par NaOH 10% pendant 1 h, puis extrait et soumet au traitement usuel. On effectue une CCM (éluant: cyclohexane) et isole la bande de R_f = 0.7. Celle-ci représente 12 mg de naphto[2,3]cyclobutène (Rdt = 76%). $F_{\text{melt}} = 83-84^{\circ}\text{C}$ [F = 86°C], sans dépression en mélange avec un échantillon authentique.

Adduit diépoxydique 18. Désoxygénation de 18: adduit 1-4 du naphtacène 33. 80 mg d'adduit diépoxydique 18, sont mis dans 40 cm³ d'acide acétique sous agitation magnétique pendant 2 h à température ordinaire. On ajoute une solution aqueuse de 1.068 g d'iodeure de sodium, 0.51 g d'acétate de potassium et 2 cm³ d'eau, puis 1 g de zinc en poudre par petites portions, durée: 3 h. On fait subir le traitement usuel; l'huile obtenue est chromatographiée sur CCM (CH₂Cl₂) et on isole la bande fluorescente bleue. On obtient ainsi 65 mg d'adduit 1-4 33 (Rdt = 89%). *N*-méthyl éthano-1,4 dihydro-1,4 naphtacènedicarboximide-13,14 33. Cristaux incolores, $F_{\text{melt}} = 323-325^{\circ}\text{C}$ (THF). Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (C, H, O, N). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 375 (3.77); 355 (3.85); 338 (3.80); 323 (3.46); 308 (3.14); 295 (2.8); 263 (4.27). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1780$ et 1700 cm^{-1} . RMN (CDCl₃; TMS): 3H (N-CH₃, s) à $\delta = 2.97$; 2H (H₁₃-H₁₄, t) à $\delta = 3.10$; 2H (H₁-H₄, m) à $\delta = 4.57$; 2H (H₇-H₈, q) à $\delta = 6.56$; 2H (H₉-H₁₀, q) à $\delta = 7.50$; 2H (H₁₁-H₁₂, s) à $\delta = 7.82$; 2H (H₇-H₁₀, t) à $\delta = 7.99$; 2H (H₁-H₄, s) à $\delta = 8.35$.

Dissociation de l'adduit 1-4 du naphtacène 33. 25 mg d'adduit 1-4 33 sont placés dans un tube scellé que l'on chauffe 15 min par un four électrique 440°C < T < 450°C. Puis on fait une CCM (CH₂Cl₂); on isole la bande rouge orangé correspondant au naphtacène, poids = 16 mg (Rdt = 95%), $F_{\text{melt}} = 357^{\circ}\text{C}$ [Lit.⁴ 357°C].

Adduits méso du naphtacène 36. 63 mg de naphtacène, 133 mg de *N*-méthylmaléimide et 6 cm³ de chloroforme sont portés au reflux 15 min. On évapore le solvant, lave le résidu solide avec l'oxyde d'isopropyle pour éliminer l'excès de phildidiène. On obtient alors 90 mg (Rdt = 97%) d'un composé cristallisé qui apparaît comme un adduit unique 36; toutefois le spectre RMN qui révèle la présence de deux signaux *N*-méthyles différents montre qu'il s'agit du mélange des deux stéréoaduits (*endo/exo*) dans les proportions (26/74). La faible différence de déplacement chimique entre les deux signaux N-CH_3 ne permet pas

d'attribuer avec certitude les configurations stériques respectives aux deux constituants du mélange. *N*-méthyl éthano-5,12 dihydro-5,12 naphtacènedicarboximide-13,14 36, cristaux incolores, $F_{\text{melt}} = 306-307^{\circ}\text{C}$ (THF/CH₂CN: 1/1). Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (C, H, O, N). UV (éther): λ_{max} nm (log ϵ): 319 (2.71); 313 (2.45); 305 (2.75); 287 (3.64); 276 (3.88); 266 (3.92); 257 (3.85); 234 (4.10). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1785$ et 1705 cm^{-1} . RMN (CDCl₃; HMDSO): 3H (N-CH₃, s) à $\delta = 2.38$; 3H (N-CH₃, s) à $\delta = 2.50$; 2H (H₁₃-H₁₄, t) à $\delta = 3.23$; 2H (H₇-H₁₀, t) à $\delta = 4.88$; 10H (aromatiques, m) à $\delta = 7.50$.

BIBLIOGRAPHIE

- J. Rigaudy, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong. *C.R. Acad. Sci., Série C* 274, 1589 (1972).
- J. Rigaudy, M. C. Perlat, D. Simon et Nguyen Kim Cuong. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 493 (1976).
- J. 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.* 200, 527 (1975); ⁹J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *Tetrahedron*, sous presse; ¹⁰A. Defoin, J. Baranne-Lafont, J. Rigaudy et J. Guilhem, *Ibid.* sous presse.
- ¹¹C. Dufraisse et R. Horclois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1880 (1936); J. Rigaudy et D. Sparfel, *Ibid.* 742 (1977).
- ¹²G. J. Bleicher, D. D. Newkirk et J. C. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2526 (1973).
- ¹³B. P. Geyer, *Ibid.* 64, 2226 (1942).
- ¹⁴M. Ricard, P. Dizabo et J. Dugaut, *Org. Mass Spectrometry* 247 (1974).
- ¹⁵M. P. Cava et R. L. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 654 (1960).
- ¹⁶G. Fraenkel, Y. Asahi, M. J. Mitchell et M. P. Cava, *Tetrahedron* 20, 1179 (1964).
- ¹⁷M. P. Cava et A. F. C. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6441 (1972).
- ¹⁸M. P. Cava, R. L. Shirley et B. W. Erickson, *J. Org. Chem.* 27, 755 (1962).
- ¹⁹S. Gabriel et E. Leupold, *Chem. Ber.* 31, 1272 (1898).