

## REACTIVITE DES DIENES FONCTIONNELS—IX

### REACTION DU TETRACYANOETHYLENE SUR LES DIHYDROANISOLES

JEAN PAUL GOUESNARD

Chimie Organique Physique, E.R.A. CNRS 315, Université de Nantes, 44.027 Nantes, France

(Received in France 20 July 1977; received in the UK for publication 13 February 1978)

**Résumé**—Le tétracyanoéthylène réagit sur les dihydro-5,6 anisoles 3 pour donner des bicyclo[2,2,2]octènes 5. Avec les dihydro-2,5 anisoles 2 qui sont non conjugués, on peut obtenir les composés 5, des anisoles 1 et des cyclobutanes 6 par addition sur la fonction éther d'énol: ces cyclobutanes se transforment spontanément en 1 et 5. Les méthoxy-1 méthylène-3 cyclohexènes 4 donnent de la même façon les composés 1 et 5. Un mécanisme est proposé pour l'obtention et la transformation de ces différents composés.

**Abstract**—Tetracyanoethylene reacts with 5,6-dihydroanisoles 3 to give bicyclo[2.2.2]octenes 5. With 2,5-dihydroanisoles 2, which are non-conjugated, TCNE leads to compounds 5, anisoles 1 and cyclobutanes 6 obtained by addition to the enol ether: these latter compounds are not stable and give compounds 1 and 5. Products 1 and 5 may also be obtained by reaction of 1-methoxy 3-methylene cyclohexenes 4.

La réaction du TCNE sur les diènes cycliques conduit à des additions 2+4 de type Diels-Alder lorsque la conformation diénique est *S cis* cyclopentadiène et cyclohexadiène.<sup>1-3</sup> Si le diène adopte une conformation *S trans*, méthylène et alkylidène cyclohexènes, il se produit une cycloaddition 2+2 donnant un cyclobutane soit sur la liaison cyclique soit sur la liaison exocyclique.<sup>1</sup>

L'étude précédente<sup>4</sup> concernant la réaction des diènes alcoylés avec le TCNE est étendue au cas des composés cycliques dérivant des anisoles. C'est ainsi que les méthoxy-1 cyclohexadiènes-1,4 2 qui sont non conjugués sont opposés au TCNE. Ces différents produits s'obtiennent facilement à partir des anisoles substitués 1.

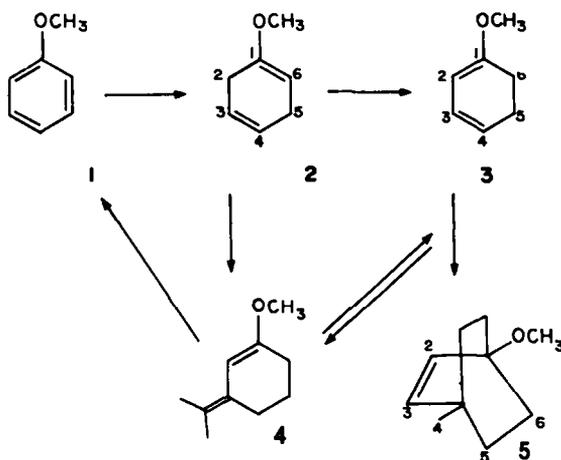
#### RESULTATS

La réduction des anisoles substitués conduit aux diènes-1,4 2<sup>5</sup> qui subissent une isomérisation en diènes conjugués 3 et 4.<sup>6,7</sup> Dans tous les cas, il se forme le méthoxy-1 cyclohexadiène-1,3 3 qui peut être diversement substitué par des groupes méthyles. Cependant lorsque R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, on met en évidence la présence des diènes exocycliques 4, cas de 2c 2e et 2h.

Lors de cette isomérisation en milieu basique, on constate que c'est le proton fixé sur le carbone 2 des dérivés non conjugués 2 qui migre sous l'influence de la base. Cependant, dans le cas 2h, où la double liaison 3-4 se trouve stabilisée par les deux groupements méthyles, la migration du proton 5 a également lieu à 22% (proton 2 = 78%) conduisant au diène 3h'. Le départ préférentiel du proton 2 pourrait s'expliquer par le fait que la charge <sup>⊖</sup> qui apparaît se trouve stabilisée par la charge <sup>⊕</sup>, portée sur le carbone voisin et due à la délocalisation de l'éther d'énol sur la liaison 1-6.

Les différents produits formés au cours de ces réactions ont été identifiés par leur spectre RMN en solution dans l'acétone (Tableaux 1 et 2).

La réaction des méthoxy-1 cyclohexadiènes-1,3 3 sur le TCNE permet l'obtention de bicyclo(2,2,2)hexènes 5 par une cycloaddition 1-4. Cependant les dérivés 3c, 3e et 3h sont en équilibre avec les formes diéniques exocycliques 4<sup>8</sup> et l'action du TCNE sur ces diènes transoides



#### Produits formés

a: tous H	3
b: R <sub>6</sub> = CH <sub>3</sub>	3
c: R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>	3 (50%) + 4 (50%)
d: R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub>	3
e: R <sub>3</sub> = R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>	3 (50%) + 4 (50%)
f: R <sub>2</sub> = R <sub>6</sub> = CH <sub>3</sub>	3
g: R <sub>4</sub> = R <sub>6</sub> = CH <sub>3</sub>	3
h: R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub>	3 (62%) + 4 (16%)
i: R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = R <sub>6</sub> = CH <sub>3</sub>	3h' (22%) avec R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>
	3

met en évidence la formation des cyclohexènes 5 (50%) à côté de celle des anisoles de départ 1.

La réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et le mélange 3c-4c permet d'obtenir le dérivé transoïde pur mais la mise en solution dans CCl<sub>4</sub> redonne très rapidement le mélange initial (50-50) ce qui montre la stabilité relativement faible du diène exocyclique.

Avec le TCNE, les mélanges 3-4 montrent que la réactivité des cyclohexadiènes 3 est plus grande que celle des diènes exocycliques 4.

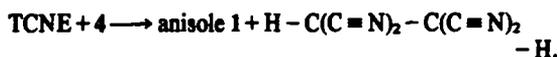
Tableau 1. Déplacements chimiques (solvant acétone) des dihydro-2,5 anisoles 2

	Substituant R					$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$\delta_6$	$\delta_{CH_3-O}$
	2	3	4	5	6						
2a	H	H	H	H	H	2.68	5.60	5.60	2.68	4.50	3.47
2b	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	2.68	5.62	5.62	2.68	1.59	3.47
2c	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	2.62	1.67	5.34	2.62	4.62	3.48
2d	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	2.63	5.33	1.65	2.63	4.60	3.48
2e	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	2.55	1.67	5.28	1.02	4.58	3.50
2f	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	1.07	5.57	5.57	2.68	1.62	3.47
2g	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2.62	5.35	1.66	2.62	1.60	3.45
2h	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	2.60	1.62	1.62	2.60	4.58	3.47
2i	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1.02	5.28	1.62	2.60	1.62	3.45

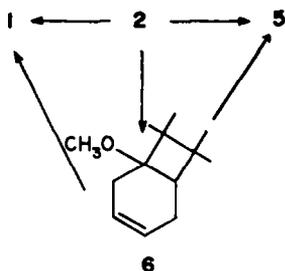
Tableau 2. Paramètres RMN des dihydro-5,6 anisoles 3 et des méthoxy-méthylène cyclohexènes 4 (solvant acétone).

	Substituant R					$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$J_{2-3}$	$J_{3-4}$	$\delta_{CH_3-O}$
	2	3	4	5	6						
3a	H	H	H	H	H	4.92	5.83	5.32	6 Hz	9 Hz	3.53
3b	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	4.92	5.83	5.31	6 Hz	9 Hz	3.52
3c	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	4.87	1.72	5.10	—	—	3.57
3d	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	4.85	5.53	1.72	6 Hz	—	3.50
3e	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	4.80	1.68	4.95	—	—	3.54
3f	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	1.62	5.57	5.57	—	—	3.53
3g	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4.80	5.50	1.70	6 Hz	1.8 Hz	3.51
3h'	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4.82	5.48	1.67	6 Hz	—	3.52
3h	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	4.76	1.67	1.67	—	—	3.52
3i	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1.62	5.38	1.72	—	1.8 Hz	3.52
4c	H	H	H	H	H	5.40	4.55	—	—	—	3.57
4e	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	5.35	4.53	—	—	—	3.54
4h	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	5.32	4.55	—	—	—	3.52

En même temps que la formation d'anisole, la RMN détecte un signal à 345 Hz (5.75 ppm) correspondant au tétracyanoéthane. Un échantillon de ce produit a été préparé en faisant réagir le TCNE sur l'éthane thiol.<sup>9</sup>



La réaction des dihydro-2,5 anisoles 2, qui sont des diènes non conjugués, permet d'identifier, à côté des bicyclo[4,2,0]octènes 6 résultant de l'addition normale du TCNE sur les éthers d'énol,<sup>10</sup> les anisoles de départ 1 et le tétracyanoéthane, ainsi que les cyclohexènes 5.



La formation de ces différents produits dépend de la substitution des dihydro anisoles 2. Dans le cas des composés 2a, 2c, 2d et 2h dans lesquels les carbones 5 et 6 portent des hydrogènes, les produits 5, 6 et 1 se forment de façon concurrente. Si les substituants des carbones 5 ou 6 sont des groupes méthyles, seuls les anisoles 1 sont détectés: la présence d'un CH<sub>3</sub> en  $\beta$  ou en  $\gamma$  de la fonction éther d'un éther d'énol diminue la

vitesse de la cycloaddition 2+2.<sup>11</sup> D'autre part, on constate que les cyclobutanes 6 ne sont pas stables dans le milieu réactionnel et évoluent spontanément en cyclohexènes 5 et anisoles 1. Les déplacements chimiques RMN des bicyclo[4,2,0]octènes 6 sont indiqués dans le Tableau 4.

#### DISCUSSION

##### (a) Stéréochimie des bicyclo[2,2,2]octènes 5

Ces composés possèdent une structure rigide dans laquelle le cycle cyclohexénique se trouve dans la conformation "bateau" et les substituants des carbones 1 et 4 sont en position équatoriale. La considération du déplacement chimique du CH<sub>3</sub> du méthoxy fait apparaître un léger déplacement vers les champs faibles (~0.05 ppm) comparativement aux cyclohexadiènes précurseurs 3 (Tableaux 2 et 3), dans le cas où R<sub>6</sub> est un hydrogène. Si le substituant R<sub>6</sub> est un groupe méthyle, ce déblindage atteint 0.25 ppm. Cette variation de déplacement chimique pourrait être attribuée à une différence de conformation autour de la liaison C-O de l'éther. L'examen des modèles moléculaires montre que la rotation autour de la liaison C-O sera particulièrement gênée si le substituant R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub> est axial: le CH<sub>3</sub> du méthoxy vient alors se placer au voisinage des groupes C=N (I) alors que ce même CH<sub>3</sub> prendra une position moyenne éloignée des C=N si R<sub>6</sub> = H (conformation II).

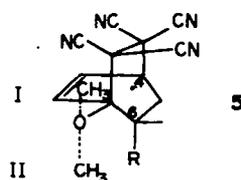


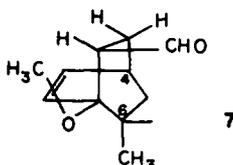
Tableau 3. Paramètres RMN des bicyclo[2,2,2]octènes 5 et 7 (solvant acétone).

	Substituant R					$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_{\text{CH}_3\text{-O}}$	$J_{2-3}$	$J_{2-4}$
	2	3	4	5	6						
5a	H	H	H	H	H	6.78	6.78	—	3.57		
5b	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	6.78	6.78		3.77		
5c	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	6.38	2.08*		3.57	1.6	1.6
5d	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	6.38	6.77	1.67	3.58	9	
5e	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	6.42	2.08*		3.57	1.7	1.2
5f	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	1.93	6.32		3.78	1.6	
5g	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	6.47	6.87	1.65	3.81	9	
5b'	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	6.32	6.83	1.65	3.57	9	
5h	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	6.48	2.00*	1.65	3.57	1.6	
5i	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1.92	6.02	1.57	3.77	1.7	
7	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	5.93	5.93	1.12	3.30		

\*Déterminé dans acétone D<sub>6</sub>.

Dans les diènes conjugués de départ 3, sous forme demi-chaise, les interactions entre le OCH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub> en 6 équatorial favorise une conformation axiale pour le CH<sub>3</sub>. Si, pour des raisons stériques, le TCNE attaque la molécule 3 du côté opposé au CH<sub>3</sub> axial, cette conformation sera conservée dans le bicyclo-[2,2,2] octène 5 correspondant.

Afin de comparer les effets des groupes nitriles sur les déplacements chimiques  $\delta$  des différents protons de la molécule, le diméthyl-4,6 méthoxy-1 cyclohexadiène 3g a été opposé à l'acroléine de façon à obtenir le composé 7. On constate (Tableau 3) un déplacement moyen  $\Delta\delta$  de 0.5 ppm vers les champs forts pour 7 comparativement à l'homologue substitué par quatre C=N 5g. De la même façon, le CH<sub>3</sub> en 6 passe de 1 ppm pour 5g à 0.74 ppm dans le composé 7.



#### (b) Cycloaddition des diènes conjugués 3 et 4

Dans le cas des méthoxy-1 cyclohexadiènes-1,3, 3 qui possèdent une configuration *S cis*, la réaction du TCNE pourrait se faire de façon concertée.<sup>1</sup> Cependant par analogie avec la cycloaddition des alcoxydiènes linéaires, un intermédiaire ionique ne saurait être exclu.<sup>2,4</sup> Etant donné la polarité des réactifs, l'état de transition serait caractérisé par une liaison entre le carbone C<sub>4</sub> et un des groupes dicyanométhyle tandis que le système dipolaire entre C<sub>1</sub> et le second dicyanométhyle formerait progressivement la deuxième liaison.

La réaction du TCNE sur les mélanges 3-4 montre que les cyclohexadiènes 3 réagissent plus rapidement que les diènes exocycliques 4 car ces derniers ne réagissent pas directement mais subissent soit une isomérisation en cyclohexadiènes 3 conduisant aux bicyclo[2,2,2] octènes 5 soit une aromatisation en anisoles 1. Lorsque la réaction est effectuée dans l'acétone d<sub>6</sub>, les pourcentages de cycloaddition en 5 et d'aromatisation sont voisins (50%-50%). Cependant l'emploi du CCl<sub>4</sub> comme solvant diminue sensiblement la formation du composé 5c (30%) par rapport à l'anisole (70%). Il semble donc que la basicité du solvant favorise l'isomérisation au détriment de l'aromatisation. D'autre part, la variation de la tempéra-

Tableau 4. Déplacements chimiques (solvant acétone) des bicyclo[4,2,0]octènes 6.

	Substituant R					$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$\delta_{\text{CH}_3\text{-O}}$
	2	3	4	5	6					
6a	H	H	H	H	H	2.67	6.01	6.01	2.67	3.50
6c	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	2.60	1.93	5.75	2.60	3.52
6d	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	2.62	5.67	1.90	2.62	3.50
6b	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	2.62	1.67	1.67	2.62	3.52

ture de 203 K à 313 K n'apporte pas de différence significative sur les pourcentages du mélange 1c 50%-5e 50% obtenu à partir de 4c dans l'acétone d<sub>6</sub>.

#### (c) Réaction des dihydro-2,5 anisoles 2 non conjugués

**Isomérisation.** L'isomérisation des diènes cycliques non conjugués 2 peut se faire par l'amidure de sodium<sup>6,7</sup> ou plus simplement par un mélange de tertio-butylate de potassium dans le DMSO ou le HMPT. Dans le cas général, l'isomérisation se fait très facilement et donne quantitativement les diènes conjugués 3 et 4. Cependant lorsque R<sub>6</sub> est un groupe CH<sub>3</sub>, la réaction se fait beaucoup plus difficilement et met en évidence dans le cas de 2b (R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>) et de 2l (R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>) la formation de 75% environ d'anisole à côté des diènes conjugués attendus.

**Réaction avec le TCNE.** Les dihydro-2,5 anisoles 2 dans lesquels les substituants R<sub>6</sub> sont des CH<sub>3</sub>, réagissent avec le TCNE pour donner les anisoles et le tétracyanoéthane par élimination de deux atomes d'hydrogène. Cette réaction se produit également avec 2e (R<sub>3</sub> = R<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>). Dans ces exemples, la cycloaddition 2 + 2 sur l'éther d'énol est défavorisée du fait des substituants<sup>11</sup> et une éventuelle isomérisation conduisant au bicyclo[2,2,2] octène 5 par addition de TCNE se ferait difficilement.

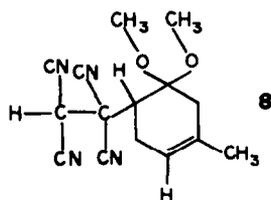
Avec les autres dihydroanisoles 2a, 2c, 2d et 2h, le mélange réactionnel obtenu par action du TCNE et étudié par RMN au bout de quelques heures montre la présence des cyclohexènes 5 en plus des anisoles 1 et du tétracyanoéthane. Le même mélange observé aussitôt l'addition des réactifs révèle également la présence des bicyclo[4,2,0] octènes 6: ces derniers se transforment lentement en 5 et 1 (Tableau 5). Lorsque la réaction est effectuée dans l'acétone à 203 K, le mélange initial 5d 10% 1d 10% et 6d 80% évolue très lentement ce qui suppose que les produits formés proviennent de réactions concurrentes et non du réarrangement des cyclobutanes 6.

Tableau 5. Evolution des cyclobutanes 6 en fonction du rapport des concentrations initiales TCNE/ dihydro-2,5 anisoles

	Equivalent de TCNE pour 1 mole d'énol	Mélange					$k \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$	Equivalent de TCNE pour 1 émol	Mélange					$k \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$
		initial		final		initial			final					
		5	1	6	5	1		5	1	6	5	1		
2a	0.5	23	15	62	23	77	6.2	0.5	10	70	20	10	90	9.2
	0.8	15	32	53	31	69	10.7	0.85	6	80	14	6	94	7.7
	0.9	21	18	61	82	18	13.8	0.95	0	65	35	0	100	6.8
	1	12	27	61	40	60	5.7	1.05	0	64	36	0	100	13.4
	1.2	18	23	59	27	73	3.0	1.2	0	69	31	0	100	17
	0.60	4	20	76	4	96	2.0	0.70	4	60	36	40	60	13.4
2d	0.90	5	18	77	70	30	5.0	0.85	5	62	33	32	68	11
	0.95	22	13	65	87	13	6.7	1	10	59	31	17	83	8
	1	29	13	58	75	25	5.0	1.05	10	65	25	10	90	8
	1.20	12	19	69	23	77	3.9	1.2	0	66	34	0	100	8

**Mécanisme.** Ces derniers 6 se forment réversiblement à partir du zwitterion, lui-même en équilibre avec l'éther d'énol et le TCNE; le zwitterion se cyclise ou redonne les produits de départ avec des vitesses identiques.<sup>13</sup> L'existence du zwitterion peut être mise en évidence en effectuant la réaction TCNE + diène-1,4 2c dans le méthanol à 203 K. Les produits formés sont le méthyl-3 anisole 1c et un composé dont les caractéristiques RMN sont en accord avec une structure 8 résultant de l'addition du méthanol sur le zwitterion.

Paramètres RMN du composé 8 en ppm/TMS dans l'acétone deutériée



1.73-3 protons—doublet  
J = 1.5 Hz  
2.60-5 protons—multiplet  
3.39-6 protons—singlet  
5.45-1 proton—multiplet  
6.07-1 proton—singlet

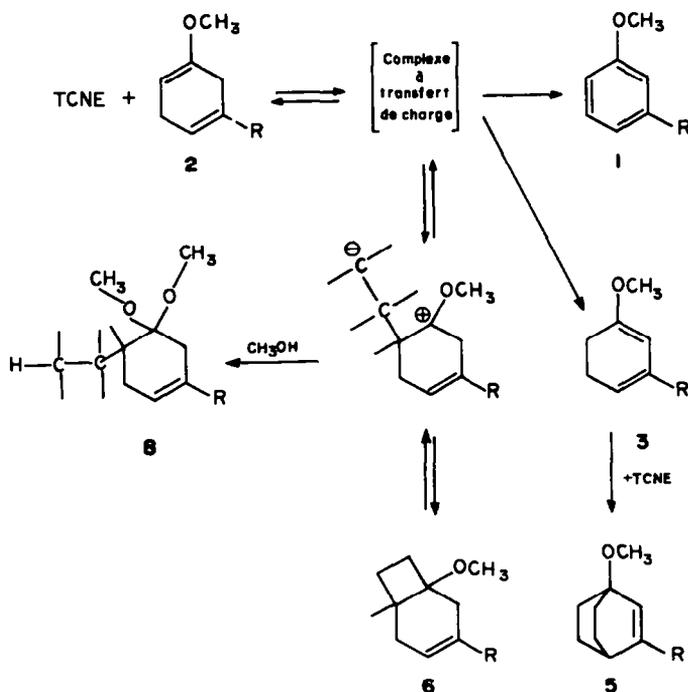
On constate que les 2 groupements OCH<sub>3</sub> sont magnétiquement équivalents.

La formation simultanée du méthyl-3 anisole 1c et du composé 8 semble indiquer que l'obtention d'anisole n'a pas lieu par l'intermédiaire du zwitterion puisque celui-ci est capté par CH<sub>3</sub>OH mais se fait vraisemblablement à partir du complexe à transfert de charge.<sup>14</sup>

Il semble donc que l'étape initiale de la réaction soit la formation d'un complexe à transfert de charge responsable de la coloration du mélange. A partir de cette interaction dihydro anisole 2-TCNE, on pourrait envisager un réarrangement du diène non conjugué sous l'influence du TCNE conduisant:

—soit au diène conjugué 3 par une transposition de type allylique puis fixation d'une molécule de TCNE.

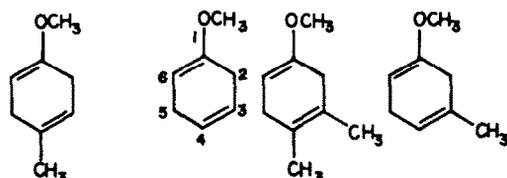
—soit à l'aromatisation du cycle à 6 carbones par enlèvement de 2 atomes d'hydrogène et formation de tétracyanoéthane et d'anisole. Quant aux bicyclo-[4,2,0] octènes 6, ils redonneraient en solution le complexe à transfert de charge par l'intermédiaire du zwitterion.



(d) *Obtention et transformation des cyclobutanes 6*

L'examen du Tableau 5 montre que la composition initiale du mélange varie peu avec la concentration relative TCNE/ dihydro-2,5 anisole. Par contre, l'évolution ultérieure du cyclobutane 6 dépend de la substitution du cycle et du rapport des concentrations.

L'obtention des cyclobutanes 6 se fait par un mécanisme ionique et l'étape déterminante de la réaction est la formation du zwitterion par attaque du TCNE sur le carbone négatif de l'éther d'énol.<sup>13</sup> Dans les quatre cas envisagés, la substitution de l'éther d'énol ne varie pas et les variations observées concernant le pourcentage initial de cyclobutane 6 seraient dues à l'influence de la seconde double liaison. Si l'on considère la charge  $\pi$  portée sur le carbone 4, en position homoallylique par rapport à la double liaison de l'éther d'énol, on constate que le pourcentage de cyclobutane formé est d'autant plus important que la charge  $\pi$  est positive. On pourrait alors supposer que la charge  $\pi$  positive en 4 stabilise la charge négative sur le carbone 6 de l'éther d'énol et favorise la formation du zwitterion et celle du cyclobutane.



	2d	2a	2b	2c
%initial 6	75-60	60-53	35-25	35-15
Q $\pi$ en 4	0,972	1,000	= 1,015	1,043

Les charges  $\pi$  de l'éthylène et du propène calculées par la méthode CNDO 2 sont celles de la réf. 15.

La composition initiale et finale du mélange déterminée par RMN est indiquée dans le Tableau 5 en fonction du rapport des concentrations TCNE/ Ether d'énol; ont également été mentionnées les vitesses de disparition des cyclobutanes 6. La transformation des cyclobutanes peut conduire aux anisoles 1 et aux cyclohexènes 5. Ce phénomène dépend de la substitution du cycle cyclohexénique et de la concentration en TCNE. Ainsi le composé 6c ne donne que de l'anisole tandis que le cyclobutane 6h se transforme en cyclohexène avec un défaut de TCNE (20-30%) et en anisole lorsque le TCNE est en excès. Les bicyclo(4,2,0)octènes 6a et 6d présen-

tent un comportement parallèle favorisant la formation des cyclohexènes 5 dans le cas où TCNE et dihydro-2,5 anisole de départ sont en quantité équimoléculaire.

L'étude de la disparition des cyclobutanes 5 indique que la cinétique obéit à une loi d'ordre 1. On peut constater que les vitesses varient peu, quels que soient le produit considéré et le rapport des concentrations. Ces résultats pourraient s'interpréter en considérant que l'étape déterminante dans la transformation des cyclobutanes est la formation du zwitterion.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les dihydro-2,5 anisoles sont obtenus par réduction des anisoles correspondants suivant.<sup>5</sup> L'isomérisation de ces diènes non conjugués en méthoxy-1 cyclohexadiènes-1,3 peut se faire par l'amidure de sodium dans NH<sub>3</sub> liquide<sup>7</sup> ou au moyen d'une solution de tertibutylate de potassium dans le DMSO ou le HMPT.<sup>16</sup> L'addition du TCNE et les études cinétiques ont été effectuées comme précédemment.<sup>4</sup>

Les différents produits sont identifiés par leur spectre RMN en solution dans l'acétone (déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS interne et couplages J en Hz) (Tableaux 1-4).

La formation du tétracyano éthane est obtenue suivant.<sup>9</sup> Les constantes de vitesse indiquées dans le Tableau 5 pour des réactions effectuées à 313 K sont obtenues par un calcul de moindres carrés. Le coefficient de régression R<sup>2</sup> est en général  $\geq 0,99$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- P. D. Bartlett, *Quart. Rev.* **24**, 473 (1970).
- C. A. Stewart, Jr., *J. Org. Chem.* **28**, 3320 (1963).
- J. Sauer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **6**, 16 (1967).
- J. P. Gouesnard, *Tetrahedron* **34**, 2083 (1978).
- A. L. Wilds et N. A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5360 (1953).
- N. A. J. Rogers et A. Sattar, *Tetrahedron Letters* 1311 (1964).
- A. J. Birch, M. A. Shoukry et F. Stansfield, *J. Chem. Soc.* 5376 (1961).
- N. A. J. Rogers et A. Sattar, *Tetrahedron Letters* 1471 (1965).
- W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little et C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2783 (1958).
- J. K. Williams, D. W. Wiley et B. C. McKusick, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2210 (1962).
- R. Huisgen et G. Steiner, *Tetrahedron Letters* 3763 (1973).
- M. L. Martin et G. J. Martin, *Manuel de RMN*, pp. 43-44. Ed. Azoulay, Paris (1970).
- R. Huisgen et G. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5054, 5055, 5056 (1973).
- A. Ledwith et H. J. Woods, *J. Chem. Soc. B* 310 (1970).
- F. Tonnard, Thèse, Rennes (1970); J. A. Pople et M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).
- G. J. Martin et J. P. Gouesnard, *Bull. Soc. Chim.* 2501 (1969).