

REARRANGEMENTS PHOTOCHIMIQUES D'ETHENYL-FURANNES

FRANÇOISE FOURNIER, SUZANNE ALTENBURGER-COMBRISSON, NGUYEN KIM CUONG,*† et JEAN-JACQUES BASSELIER*

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, (E.R.A. 557), 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 14 June 1978)

Resume—Les aryéthénylfurannes 1 subissent une photocyclisation à 6 électrons. Cette réaction met en jeu la double liaison éthylénique, une liaison furannique et une liaison d'un groupe aromatique puisque après oxydation d'un intermédiaire dihydronaphtofurannique sont obtenus les naphtofurannes 3. La structure de ces composés est établie sur la base des données chimiques et spectroscopiques (RMN ^{13}C et ^1H en particulier).

Abstract—Upon UV irradiation aryethenylfurans 1 cyclise to dihydronaphtofurans 2 through a concerted six π electron process. Intermediates 2 can be oxidized chemically and photochemically to the naphtofurans 3. Chemical and spectroscopic (^{13}C and ^1H NMR) characteristics of these compounds are discussed.

La littérature offre nombre d'exemples de la photocyclisation suivie d'oxydation d'hexatriènes en système aromatiques polynucléaires.

Les résultats que nous présentons concernent les trois éthényl-furannes 1a, b, c qui sont obtenus par dégradation thermique des adduits du tétracyanoéthylène sur les 2 H-pyranes (Fig. 1). A priori trois systèmes hexatriéniques peuvent être concernés par une telle photocyclisation lorsque l'on procède à l'irradiation des éthénylfurannes 1 (Fig. 2). En fait, après photocyclisation suivie d'oxydation des furannes 1, les produits que nous isolons sont les naphtofurannes 3, c'est-à-dire que c'est le système triénique. A qui est responsable de la réaction.

RESULTATS

Les irradiations ont été conduites dans l'éther, sous atmosphère d'azote, à l'aide d'une lampe "Hanovia moyenne pression" équipée d'un filtre

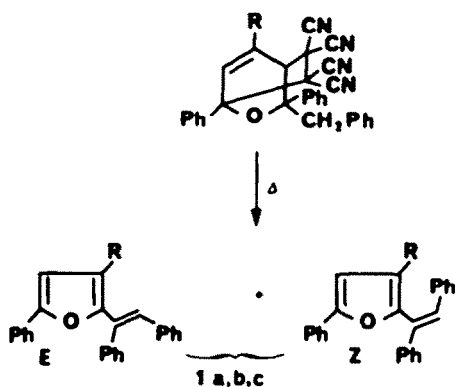


Fig. 1

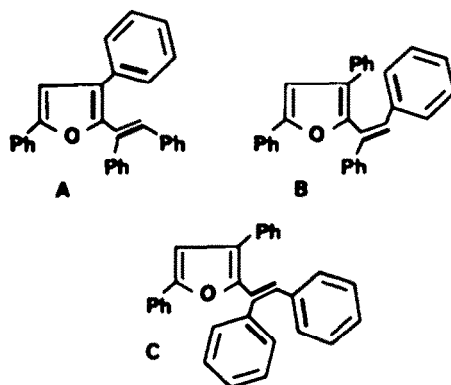


Fig. 2

pyrex ($\lambda > 300 \text{ nm}$). Le mélange E et Z des composés furanniques 1a, b fournit un produit incolore, dont l'analyse centésimale et le spectre de masse s'accordent avec une formule isomère de 1, nous lui avons attribué une structure de dihydronaphtofuranne 2, 2' or 2''.

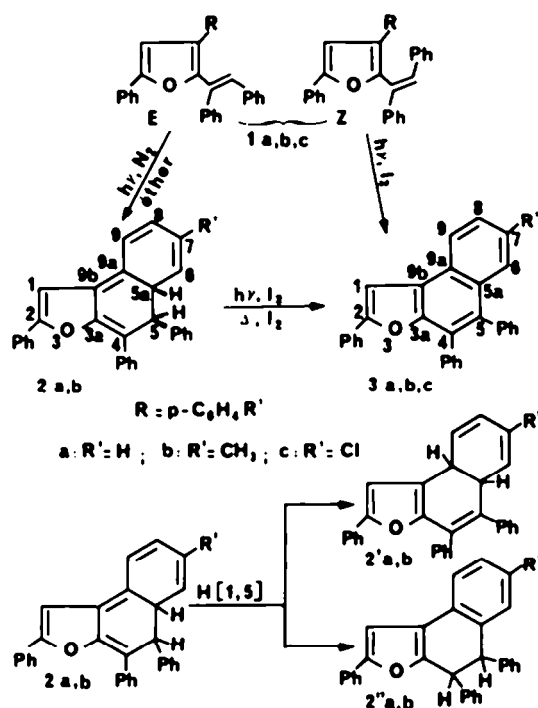
Lorsque l'irradiation des furannes 1a, b, c est effectuée en milieu oxydant (iode) et dans le cyclohexane, il se produit une déshydrogénation et on isole un produit unique de structure naphtofuranique 3a, b, c. Pour le composé 1c, quelles qu'aient été nos conditions d'irradiation, seul le naphtofuranne 3c a été isolé (Fig. 3).

On peut provoquer la déshydrogénation des composés intermédiaires 2a, b en naphtofurannes 3a, b par oxydation photochimique (cyclohexane) ou thermique (reflux du benzène) en présence d'un oxydant (iode).

STRUCTURE DES NAPHTOFURANNES 3

La constitution des naphtofurannes 3a, b, c est établie par l'étude de leurs spectres (essentiellement RMN ^1H et ^{13}C) et de ceux des composés résultant d'une dégradation oxydante de 3. L'analyse élémentaire et le spectre de masse sont en

*†Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I., (E.R.A. 170) 10 rue Vauquelin, 75231, Paris Cedex 05, France.



accord avec une perte de deux unités par rapport aux composés 1. Les spectres électroniques présentent les bandes d'absorption caractéristiques d'un système phénanthréne, ce qui a été observé pour le naphthofuranne.² Les spectres infrarouge ne présentent aucune bande caractéristique.

Dans le cas du composé méthyle 3b, il est facile d'identifier dans le spectre RMN¹H les signaux des protons H₆, H₈, H₉. En effet, l'irradiation du méthyle affine ces signaux et permet l'analyse de la structure fine (Tableau I). On peut ainsi positionner le cycle benzénique trisubstitué.

L'interprétation des spectres ¹³C repose pour partie sur l'étude "hors résonance" et sur la comparaison avec le spectre ¹³C du diphenyl-2, 5 furanne (Tableau II), dont l'analyse est immédiate compte tenu des effets électroniques et mésomères.

L'identification des carbones quaternaires des composés 3 nous a contraints à recourir à l'exploitation des spectres non découplés. En effet, le carbone 3a est légèrement couplé avec le proton porté par C₁ (couplage à trois liaisons) et apparaît sous forme d'un doublet. Quant au carbone 2 couplé avec les protons en ortho sur le phényle porté par le carbone 2 (couplage à trois liaisons) ainsi qu'avec le proton en C₁ (couplage à travers deux liaisons), il apparaît sous une forme plus complexe.

Le spectre ¹³C permet d'affirmer la présence d'un furanne trisubstitué en 2, 3a, 9b ainsi que de trois phényles monosubstitués. Ces conclusions sont confirmées comme on le verra plus loin, par une étude spectrale (essentiellement RMN¹H et ¹³C) de certains dérivés des composés 3.

Il a été ensuite procédé à l'étude des produits résultant de l'oxydation des naphthofurannes 3. Leur oxydation photosensibilisée (bleu de méthylène) en filtrant par une solution de chromate de potassium donne un produit d'ouverture unique 4a, b.³⁻⁵ Par hydrolyse en milieu acide,⁶ dans le dioxane, les solutions de 4a, b portées à 50°C, conduisent aux dérivés naphthaléniques 5a, b (Fig. 4).

La structure des benzoyloxy-2 naphthalène-carbaldéhydes 4 est en accord avec l'analyse élémentaire et le spectre de masse de ces composés.

L'absorption ultraviolette est de type naphthalaldéhyde et le spectre infrarouge révèle une fonction benzoyloxy en α d'une double liaison ($\nu_{\text{C=O}} = 1745 \text{ cm}^{-1}$) et une fonction aldéhyde conjuguée ($\nu_{\text{C=O}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$).

Les spectres RMN¹H présentent en dehors du

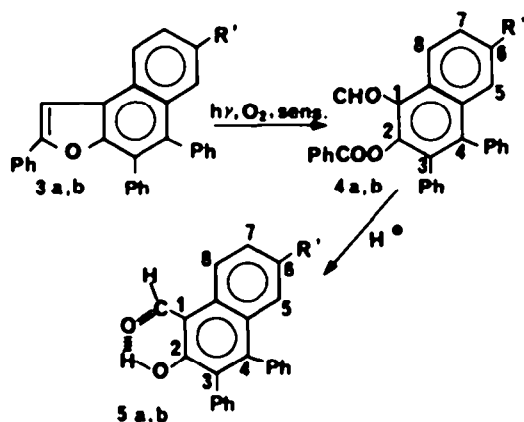
Tableau I. Déplacements chimiques des protons des composés 2 et 3 en solution dans le deutérochloroforme (référence TMS), Cemea, 250 MHz.

	R en ortho sur Φ en 2	H ₁	H ₅ H _{9a}	H ₆	H ₈	H ₉	R'
2 a	7,65	7,34	4,74 4,52	impossibles à identifier		7,56	—
2 b	7,66	7,38	4,45 4,59	7,12*	7,15*	7,47	2,24
3 a	7,82	7,59	—	7,73	7,48	8,25	masqué dans les aromatiques
3 b	7,83	7,58	—	7,49 $J_{\text{H}_6\text{H}_9} = 0,7$	7,44 $J_{\text{H}_8\text{H}_6} = 1,7$	8,15 $J_{\text{H}_9\text{H}_8} = 8,5$	2,43
3 c	7,80	7,53	—	7,70	7,52	8,15	—

* ces valeurs ne sont qu'approximatives car les protons sont dans le massif aromatique

Tableau II. Déplacements chimiques ^{13}C de **2a** et **3a** (TMS, CDCl_3), Varian XL 100.

	C_5 et C_{5a}	C_2	C_1	C_{9b}	C_{3a}	C_4 C_{9a}	C_2 , C_4 , C_5
2 a	53,8 et 47,1	153,9	101,0	121,3	153	130,7 130,1	138,8 137,2 135,1
3 a		155,63	100,43	124,2	150,70	C_4 127,1	138,8 135,6 135,4



a: $\text{R}' = \text{H}$; b: $\text{R}' = \text{CH}_3$

Fig. 4

massif aromatique: un pic à 10,62 ppm attribuable au proton aldéhydique, un pic à 9,22 ppm, très déblindé, assigné au proton H_a et à 7,8 ppm les deux protons en ortho du phényle de la fonction ester.

Le proton H_a qui appartient au cycle benzénique initialement substitué est dans le composé **4b** notablement plus déblindé que dans le naphtofurane **3b**. Il est vraisemblable que ce déplacement résulte principalement d'un effet d'anisotropie du carbonyle. Ceci implique que l'oxygène cétonique est très proche de H_a ce qui confirme la structure proposée.

En ce qui concerne les hydroxy-2 naphthalène-carbaldéhydes **5** on constate un bon accord avec l'analyse élémentaire et le spectre de masse. Le spectre ultraviolet est en faveur d'une structure naphtaldehyde et le spectre infrarouge montre une fonction aldéhyde chélatée ($\nu_{\text{CHO}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$).⁶

Le spectre RMN¹H de **5b** a pu être analysé par double irradiation sur le méthyle puis sur H_a , H_7 et H_3 (cf Tableau III).

L'étude du spectre de **5** dans différents solvants nous a également donné le moyen d'identifier de manière certaine le proton H_a qui appartenait initialement au noyau phényle substitué et d'en démontrer la proximité avec le groupe aldéhyde, c'est-à-dire de positionner le noyau furannique dans le produit de cyclisation.

En effet, le spectre dans CDCl_3 fait apparaître H_a vers 8,35 ppm, c'est-à-dire à champ plus fort que dans l'ester **4**. Ceci tient à ce que dans **4** la

conformation stériquement favorisée est la conformation plane dans laquelle l'oxygène est la conformation plane dans laquelle l'oxygène est proche de H_a . En revanche dans **5** la chélation entre l'hydroxyle et l'aldéhyde favorise la conformation dans laquelle H_a est cette fois éloigné du carbonyle. Si on supprime la chélation intramoléculaire,^{7,8} par enregistrement du spectre dans le DMSO, le signal du proton H_a se déplace vers les champs faibles (9,22 ppm). Le déplacement chimique du proton H_a dans les deux solvants (CDCl_3 et DMSO_{d_6}) est donné dans le Tableau IV.

Enfin, l'effet Overhauser en RMN ^1H montre la proximité dans l'espace du proton aldéhydique et du proton H_a dans la molécule chélatée.⁹ Dans le composé **5b**, le groupe aldéhydique est figé par l'existence de la liaison hydrogène entre le OH et le CHO dans le deutérochloroforme. La distance entre le proton aldéhydique et le proton H_a est donc bien définie, en longueur et en direction. Les résultats des expériences Overhauser sont regroupés dans le Tableau V.

Cet ensemble de résultats convergents démontre les structures **5** et par là -même celles de **4** et **3**.

DISCUSSION

Les éthényl-furannes **1** s'obtiennent cristallisés sous forme d'un mélange d'isomères (E + Z).¹

C'est ce mélange qui est soumis à la photodéshydrocyclisation et il fournit alors en rendement élevé (plus de 95%) un composé unique. Il est logique de supposer que dans une première étape se produit une transformation complète du mélange (E + Z) en l'isomère E. En effet seul l'isomère E peut donner une photocyclisation triénique entre une liaison du noyau aromatique R (Fig. 3) une liaison du noyau furannique et la double liaison de la chaîne latérale.

Par ailleurs, on peut considérer au vu des résultats ou des hypothèses de la littérature,^{10,11} qu'à partir de l'isomère 1E, il y a d'abord formation du produit **2**, provenant d'une photocyclisation [$4\pi + 2\pi$]. Cette étape peut être éventuellement poursuivie par une migration [1, 5] d'hydrogène conduisant aux composés **2'** ou **2''**. C'est ainsi que l'irradiation de l'o-diphényl-1 phényl-1 éthylène¹¹ conduit au phényl-9 dihydro-9, 10 phénanthrène (Fig. 5). En général il n'est pas possible d'isoler les intermédiaires dihydro qui sont très oxydables.

Dans notre cas, il est effectivement possible d'isoler un composé intermédiaire entre les éthényl-furannes **1** et les naphtofurannes **3**.

Le spectre ultraviolet de ce composé n'est pas

Tableau III. Déplacements chimiques des protons de **5b** en solution dans le deutérochloroforme (TMS), tube dégazé et scellé, Varian XL 100, onde continue.

OH	CHO	H ₈	H ₇	H ₅
13,18	10,89	8,35	7,46	7,30
pic fin	pic fin	J _{ortho} = 8,6 Hz	J _{ortho} = 8,6 Hz J _{meta} = 1,8 Hz	J _{meta} = 1,8 Hz

Tableau IV

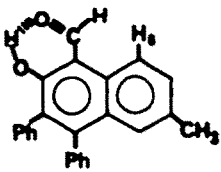
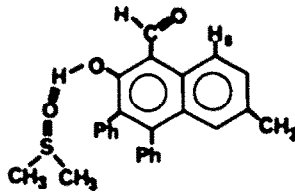
SOLVANT	CDCl ₃	DMSO d ₆
STRUCTURE		
δ H ₈ en ppm	8,35	9,22

Tableau V. Effets Overhauser observés pour le composé **5b** (exprimés en % d'augmentation du signal initial) (CDCl₃, TMS), tube dégazé et scellé, Varian XL 100, FT.

SITE IRRADIÉ	NOE
H ₈ = 8,35 ppm	23% H aldéhydique 0% OH
CHO = 10,89 ppm	31% H ₈ 0% OH

significatif faute évidemment d'un modèle proche. Les spectres RMN¹H présentent un système AB dissymétrique (signe d'un couplage lointain pour l'un des deux protons) pour les deux protons dihydro avec J_{AB} = 7,25 Hz et un massif aromatique complexe (composé 2 Tableau I).

L'existence d'un grand couplage entre les deux protons dihydro pour ces composés, l'examen des modèles Dreiding et l'application des règles de Karplus s'accordent avec les formules 2, 2' ou 2". Dans le spectre enregistré à 250 MHz, de nombreuses attributions de protons initialement masqués dans le massif aromatique complexe, ont

pu être proposées, après irradiation du groupe méthyle dans le cas où R' = CH₃ et par comparaison avec le spectre de **3b** plus facile à analyser. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

Pour les spectres ¹³C, les attributions des signaux aux différents carbones ont pu être réalisées grâce essentiellement à deux méthodes. D'une part, nous avons comparé les déplacements à ceux des carbones du diphenyl-2, 5 furanne et d'autre part, nous avons utilisé la méthode "hors résonance" pour relier les déplacements à ceux des protons. Par ailleurs, dans un enregistrement quantitatif du spectre ¹³C de **2a**, une première distinction peut

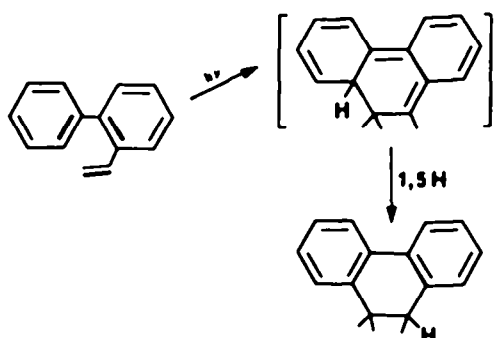


Fig. 5

être faite parmi les signaux des carbones protonés: six d'entre eux, comptant chacun pour deux carbones, sont attribuables aux carbones ortho et méta des trois phényles monosubstitués;¹² sept autres, ne comptant que pour un seul carbone correspondent aux trois carbones para et aux carbones 6, 7, 8, 9. Les résultats des déplacements chimiques des carbones qui ont pu être analysés sont rassemblés dans le Tableau II.

Parmi les trois formules envisageables pour le composé intermédiaire, seule la formule 2' (Fig. 3) peut être exclue au vu des données RMN en ¹³C et ¹H (Tableaux I et II), sur la base des déplacements chimiques et des couplages qui sont accessibles. Par exemple, les protons en 6, 8 et 9 résonneraient à champ plus fort que la zone 7,1 à 7,5 ppm qui est observée.

En revanche, la distinction entre 2 et 2'' est plus délicate. Néanmoins, sans chercher à trancher entre ces deux hypothèses, un renseignement important apparaît sur le plan mécanistique. En effet, le couplage observé entre les protons tertiaires est grand (7,25 Hz) et il ne peut correspondre aussi bien pour 2 que pour 2'' qu'à une structure trans. Dans le cas de 2 cette configuration trans répond bien à une photoréaction électrocyclique concertée à six électrons, donc conrotatoire selon les règles de Woodward-Hoffmann. Dans le cas de 2'', qui ne peut être le produit primaire de photocyclisation, mais qui doit provenir de 2 selon un processus thermique par migration-1, 5 d'hydrogène, le couplage indique également une configuration trans. Or le passage 2 à 2'' ne peut être évidemment que suprafacial, ce qui implique que si dans 2'' les deux hydrogènes ont la configuration trans, c'est aussi la configuration trans que possède le composé 2, amenant à la même conclusion mécanistique que celle annoncée plus haut.

Ce résultat constitue, avec ceux de Toda et Todo¹⁰ et de Lapouyade,¹¹ l'un des rares exemples où, lors d'une réaction de photocyclisation d'un triène, ait été isolé un intermédiaire dihydro dont la stéréochimie puisse être précisée et fournir ainsi des indications sur le déroulement de la réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques générales

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au banc chauffant de Köfler. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer 257 et 357, les spectres d'absorption UV-visible sur des appareils Cary modèle 11, ou Varian

modèle 635, les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été effectués sur des appareils T 60, HA 100, XL 100 ou Cameca 250 dans des solvants deutériés variés avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS) ou l'hexaméthylsiloxane (HMDS). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm et les constantes de couplage (J) en Hertz, $\delta_{TMS} = \delta_{HMDS} + 0.06$ ppm. Les conventions sont les suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet ou massif. Les spectres de masse (SM) ont été effectués sur un appareil AEI type MS 30. Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de l'Université de Paris VI que nous tenons à remercier vivement. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur gel de silice fluorescente "Merck GF 254" (plaque 20 x 20, e = 0.1 cm).

Rearrangements photochimiques des éthényl-furannes 1

Formation des dihydro-5, 5a naphto [b-2, 1] furannes 2. Les éthényl-furannes 1a, b en solution dans 60 ml d'éther anhydre (solutions bien dégazées sous azote), sont irradiés par une lampe Philips à vapeur de mercure du type HPLN 400. L'évaporation du solvant conduit à l'obtention du dihydro naphto furanne 2 correspondant.

Après 2 h d'irradiation, 0,160 g d'éthényl-furanne 1a fournissent 0,136 g de dihydro naphto furanne 2a (Rdt = 85%), cristaux blancs, F = 218°C. Analyse C₂₀H₂₂O: Calc C, 90,42; H, 5,57; Tr C, 90,49; H, 5,61%. SM (70 eV): m/e 398 (M)⁺; m/e 396, 72%, (M-2)⁺; m/e 105, 57%, (PhCO)⁺. UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 350 (3,15); 308 (4,36); 288 (4,34); épaulements 255 (4,26); 245 (4,39). IR (KBr): $\nu_{C-C} = 1635$ cm⁻¹. RMN (cf Tableau I).

Après 2 h d'irradiation, 0,080 g d'éthényl furanne 1b, conduisent à 0,068 g de dihydro-naphtofuranne 2b (Rdt = 85%) cristaux blancs. F = 202°C. Analyse C₃₁H₂₄O: Calc C, 90,26; H, 5,86; Tr C, 90,06; H, 5,91%. SM (70 eV): m/e 412, 47%, (M)⁺; pic de base à m/e 410, (M-2)⁺; m/e 105, 40%, (PhCO)⁺. UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 310 (4,39); 290 (4,41); 248 (4,45); épaulement: 258 (4,37). IR (KBr): $\nu_{C-C} = 1640$ cm⁻¹. RMN (cf Tableau I).

Formation des naphto [b-2, 1] furannes 3

Les éthényl-furannes 1 en solution dans 80 ml de cyclohexane, en présence de traces d'iode, sont irradiés par une lampe Philips à vapeur de mercure de type HPLN 400. La solution est ensuite lavée au thiosulfate de sodium et séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation du solvant conduit à l'obtention du naphto [b-2, 1] furanne correspondant 3.

Après 1 h d'irradiation, 0,200 g d'éthényl-furanne 1a fournissent 0,120 g de naphtofuranne 3a (Rdt = 61%), cristaux blancs, F = 158°C. Analyse C₃₀H₂₀O: Calc C, 90,88; H, 5,09; Tr C, 90,68; H, 5,23%. SM (70 eV): pic de base à m/e 396 (M)⁺. UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 346 (4,52); 259 (4,63); épaulements: 324 (4,41), 240 (4,60). IR (KBr): $\nu_{C-C} = 1630$ cm⁻¹. RMN (CDCl₃; HMDS): 22 H (21 H aromatiques + 1 H furannique) de 7 à 8,3 ppm.

Après 2 h d'irradiation 0,200 g d'éthényl-furanne 1b donnent 0,118 g de naphto-furanne 3b (Rdt = 60%), cristaux blancs, F = 160°C. Analyse C₃₁H₂₂O: Calc C, 90,70; H, 5,40; Tr C, 90,42; H, 5,60%. SM (70 eV): pic de base à m/e 410 (M)⁺. UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 355 (4,49), 342 (4,42); 322 (4,36); 258 (4,52); épaulements: 310 (4,32); 266 (4,45). IR (KBr): absence de bandes fonctionnelles. RMN (CDCl₃, HMDS): 3 H (s) à $\delta = 2,45$ ppm; 19 H (18 H aromatiques + 1 H furannique, m) de 7,2 à 8,2 ppm.

Après 1 h d'irradiation 0,100 g d'éthényl-furanne 1c donnent 0,070 g de naphto furanne 3c, (Rdt = 70%), cristaux blancs, F = 212°C. Analyse C₃₀H₁₉OCl: Calc C,

83,60; H, 4,45; Cl, 8,23; Tr C, 83,65; H, 4,48; Cl, 8,35%. SM (70 eV): m/e 432 et 430, 40% et 100%, (M)⁺. UV (Et₂O): λ_{\max} nm (log ϵ_{\max}): 350 (4,32); 305 (4,27); 261 (4,50); épaulements 320 (4,25); 270 (4,46). IR (KBr): absence de bandes fonctionnelles. RMN (CDCl₃, HMDS): 19H (18 H aromatiques + 1 H furannique, m) de 7 à 8,2 ppm.

Oxydation photochimique et thermique des dihydro-5, 8a naphtho [b-2, 1] furannes 2

Oxydation photochimique. Les dihydro-naphtofurannes 2a, b en solution dans 80 ml de cyclohexane en présence de traces d'iode, sont irradiés par une lampe Philips à vapeur de mercure du type HPLN 400. La solution est ensuite lavée au thiosulfate de sodium et séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation du solvant conduit aux naphtofurannes correspondants, 3 a, b. A partir de 0,030 g de dihydro naphtofuranne 2a, on obtient 0,025 g de naphtofuranne 3a (Rdt = 84%). A partir de 0,050 g de dihydro naphtofuranne 2b, on recueille 0,040 g de naphtofuranne 3b (Rdt = 80%).

Oxydation thermique. Au reflux dans le benzène anhydre, en présence d'iode, les dihydronaphtofurannes 2 a, b conduisent après traitement habituel aux naphtofurannes 3 a, b. Les rendements sont quantitatifs.

Dégradation oxydante des composés 3

Photooxydation des naphtofurannes 3. Les naphtofurannes 3 a, b en solution dans 40 ml de benzène anhydre sont photooxydés en présence de bleu de méthylène à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure Philips du type HPLN 400 dont les radiations de longueur d'onde inférieure à 520 nm sont absorbées par une solution 6 M de chromate de potassium. La solution est ensuite lavée à l'eau et la phase organique extraite à l'éther.

A partir de 0,060 g de naphtofuranne 3a et après 7 h d'irradiation, on obtient par évaporation de la phase organique 0,055 g de benzoyloxy-2-diphényl-3, 4-naphtalène-carbaldéhyde 4a (Rdt = 85%), cristaux jaune pâle, F = 190°C. Analyse C₂₀H₂₀O₂: Calc C, 84,08; H, 4,71; Tr C, 83,97; H, 4,74%. SM (70 eV): m/e 428, 4%, (M)⁺; pic de base à m/e 105, (PhCO)⁺. UV (Et₂O): λ_{\max} nm (log ϵ_{\max}): 325 (4,03); 255 (4,56); 230 (4,60). IR (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ = 1745 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1680 cm⁻¹. RMN (CDCl₃, HMDS): 18 H (m) de 7 à 8 ppm; 1 H (naphtalénique, m) de 9,3 ppm à 9,5 ppm; 1 H (aldéhydique, s) à 10,7 ppm.

A partir de 0,100 g de naphtofuranne 3b et après 4 h d'irradiation, on recueille par évaporation de la phase organique 0,095 g de benzoyloxy-2-diphényl-3, 4-méthyl-6 naphtalène-carbaldéhyde, 4b, (Rdt = 88%), cristaux jaune pâle, F = 204°C. Analyse C₂₁H₂₂O₂: Calc C, 84,13; H, 5,02; Tr C, 84,18; H, 5,06%. SM (70 eV): pic à m/e 442, 4%, (M)⁺; pic de base à m/e 105, (PhCO)⁺. UV (Et₂O): λ_{\max} nm (log ϵ_{\max}): 385 (3,45); 330 (4,07); 235 (4,70); épaulement: 255 (4,57). IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ = 1745 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1685 cm⁻¹. RMN (CDCl₃, HMDS):

3 H (s) à 2,3 ppm; 18 H (aromatiques, m) de 6,8 à 7,8 ppm; 1 H (naphtalénique, m) de 9,1 à 9,3 ppm; 1 H (aldéhydique, s) à 10,5 ppm.

Hydrolyse acide des benzoyloxy-2-naphtalène-carbaldéhydes 4. Les composés 4 a, b sont dissous dans 10 ml de dioxane. Après avoir ajouté 4 ml d'acide sulfurique 9 M, la solution est maintenue à 50°C pendant 3 h. On extrait à l'éther, lave à l'eau jusque pH neutre, sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, les composés 5 a, b cristallisent.

A partir de 0,040 g de composé 4a, on obtient 0,026 g de hydroxy-2 diphényl-3, 4-naphtalène-carbaldéhyde 5a, (Rdt = 87%) cristaux jaune, F = 117°C. Analyse: C₂₂H₁₆O₂: Calc C, 85,14; H, 4,98; Tr C, 85,21; H, 4,99%. SM (70 eV): pic à m/e 324 (M)⁺. UV (Et₂O): λ_{\max} nm (log ϵ_{\max}): 360 (3,86); 328 (3,96); 232 (4,58). IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ = 1630 cm⁻¹. RMN (CDCl₃, HMDS): 1 H (naphtalénique, m) de 8,3 à 8,5 ppm; 1 H (aldéhydique, s) à 10,8 ppm; 1 H (hydroxyle, s) à 13,6 ppm; 13 H (aromatiques, m) de 7 à 7,6 ppm.

A partir de 0,036 g de composé 4b, on obtient 0,025 g de hydroxy-2 diphényl-3, 4-méthyl-6 naphtalène-carbaldéhyde, 5b (Rdt = 89%), cristaux jaune, F = 164°C. Analyse C₂₄H₁₈O₂: Calc C, 85,17; H, 5,6; Tr C, 85,25; H, 5,41%. SM (70 eV): pic à m/e 338 (M)⁺. UV (Et₂O): λ_{\max} nm (log ϵ_{\max}): 370 (3,86); 330 (3,98); 235 (4,63). IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ = 1630 cm⁻¹. RMN (CDCl₃, HMDS): 3 H (s) à 2,3 ppm; 1 H (naphtalénique, m) de 8,3 à 8,5 ppm; 1 H (aldéhydique, s) à 10,8 ppm; 1 H (hydroxyle, s) à 13,5 ppm; 12 H (aromatiques, m) de 7 à 7,6 ppm.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹F. Fournier, résultats en cours de publication.
- ²D. S. Noyce, Gar Lok Woo et M. J. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1160 (1961).
- ³H. H. Wasserman et A. Liberles, *Ibid* **82**, 2086 (1960).
- ⁴C. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *C. R. Acad. Sci., Série C* **271**, 1626 (1970), ⁵G. Rio et J. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1705 (1971).
- ⁵J. Caille, Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, Paris VI (1973).
- ⁶P. Courtot, L. Le Saint et R. Pichon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2538 (1975).
- ⁷J. W. Emsley, J. C. Linden et S. R. Salman, *J. Chem. Soc. Perkin II* 611 (1973).
- ⁸J. W. Emsley, S. R. Salman et R. A. Storey, *J. Chem. Soc. B* 1513 (1970).
- ⁹R. A. Bell et J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **48**, 114 (1970).
- ¹⁰F. Toda et Y. Todo, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 848 (1976); ¹¹F. Toda et Y. Todo, *Bull. Chem. Soc. Japan* **50**, 3000 (1977).
- ¹¹R. Koussini, R. Lapouyade et P. Fournier de Violet, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6679 (1978); ¹²P. Fournier de Violet, R. Bonneau, R. Lapouyade, R. Koussini et W. R. Ware, *Ibid* **100**, 6683 (1978).
- ¹²A. Caspar, S. Altenburger-Combrisson et F. Gobert, *Org. Mag. Res.* sous presse (1978).