

## AROMATISATION DES DIHYDRO-3,4 CARBAZOLE(2H)ONES-1 PAR LE CHLORURE DE PYRIDINIUM

EMILE BISAGNI,\* CLAIRE DUCROQC  
 et NGUYEN CHI HUNG

Laboratoire de Synthèse Organique de l'Institut Curie, Bâtiment 110-15, rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay, France

(Received in France 11 July 1979; received in the U.K. for publication 28 September 1979)

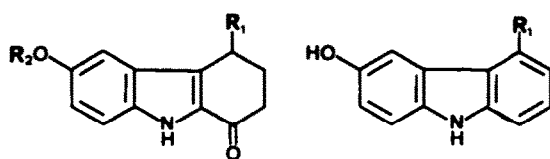
**Résumé**—Les dihydro-3,4 carbazole(2H)ones-1 sont transformées par le chlorure de pyridinium bouillant en donnant directement les carbazoles correspondants.

**Abstract**—3,4-Dihydrocarbazol-(2H)-1-ones are transformed by boiling pyridine hydrochloride into corresponding carbazoles.

Au cours d'un travail concernant la synthèse d'hydroxy-9 ellipticines substituées en 1 par des chaînes dialkyl-aminoalkylaminées,<sup>1</sup> nous avons été amenés à préparer les benzyloxy-6 dihydro-3,4 carbazole(2H)ones-1 **1a** et **1b** à partir de la *p*-benzyloxyaniline. Cependant, pensant pouvoir obtenir ces mêmes composés de manière indirecte à partir de la *p*-anisidine moins onéreuse, nous avons d'abord étudié la déméthylation des méthoxy-6 dihydro-3,4 carbazoles(2H)ones-1 **2** en dérivés hydroxylés **3**, à priori faciles à transformer en dérivés benzyloxylés **1**.

Les premières tentatives de déméthylation de **2a** ayant été effectuées par le chlorure de pyridinium bouillant en suivant la réaction en CCM jusqu'à disparition du produit de départ, nous avons eu la surprise de constater que la formation de la cétone hydroxylée **3a** s'accompagnait de l'apparition du dérivé aromatisé correspondant, le carbazole **4a**.

Dans ce mémoire, nous décrivons nos résultats concernant l'étude complémentaire que nous avons réalisée à propos de la réaction inattendue mise en évidence à cette occasion.



1 : R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

2 : R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>

3 : R<sub>2</sub> = H

4

a : R<sub>1</sub> = H

b : R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>

Schéma 1.

Notre étude concernant l'action du chlorure de pyridinium sur les dihydro-3,4 carbazole(2H)ones-1 a porté sur six composés: **1a** et **1b**, déjà décrits,<sup>1,2</sup> et leurs analogues **5a-d**. Ces derniers ont été préparés en condensant les chlorures d'aryldiazonium voutus sur les *N*-morpholino-1 et méthyl-4 *N*-morpholino-1 cyclohexènes pour donner les arylhydrazones **6** qui ont été transformées par l'acide sulfurique dans l'éthanol bouillant<sup>2-4</sup> en dihydro-3,4 carbazole(2H)ones-1 attendus **5**. Sauf pour les dérivés de l'*o*-anisidine où les rendements

ne dépassent pas 15% dans le meilleur des deux cas étudiés, les rendements sont toujours de l'ordre de 50%.

Dans le chlorure de pyridinium bouillant, **2a** est rapidement transformé en deux nouveaux composés; respectivement **3a** et **4a**. Ainsi, après seulement 1 min 30 secondes, il y a encore 2% du produit de départ, mais on isole déjà 66.3% de la cétone hydroxylée **3a** plus 1.6% du carbazole correspondant **4a**. Si le temps de chauffage est prolongé en isolant les produits de la réaction à l'état pur à divers intervalles de temps, le taux de **3a** formé baisse progressivement tandis que la proportion du composé aromatisé **4a** augmente, comme cela est explicité par le Tableau 1.

Dans ce cas, il est donc évident que la transformation **2a** → **4a** s'effectue par l'intermédiaire de la cétone hydroxylée **3a**, et nous avons d'ailleurs vérifié que le chlorure de pyridinium bouillant transforme bien **3a** en **4a**.

Cependant, dans le cas de la cétone **2b**, la transformation en carbazole **4b** est beaucoup plus rapide, et après 2 min de réaction, alors que le produit de départ est encore présent à l'état de traces, il y a seulement 13,2% de la cétone hydroxylée **3b** et déjà 39.5% du carbazole **4b**, tandis qu'après 5 min, on retrouve 6.4% de **3b** et 72% de **4b**. Pour ce qui concerne ce second exemple, il est donc difficile de se prononcer sur le déroulement exact de la réaction, mais il n'est pas exclu que l'aromatisation précède la déméthylation.

Quoi qu'il en soit, nous avons étudié la transformation des cétones **5a-d** dans les mêmes conditions expérimentales. Dans tous les cas, nous avons retrouvé les carbazoles correspondants, respectivement **7a-d** en rendements le plus souvent supérieurs à 60%, tout en obtenant également les cétones hydroxylées **8a** et **8b** à partir de **5a** et **5b** (Schéma 2). La structure des carbazoles obtenus étant déduite avec certitude, soit de leur comparaison avec des échantillons authentiques préparés par d'autres

Tableau 1.

Temps en min	1-30	2	4	15	30	45
Cétone hydroxylée						
3a (Rdt%)	66.3	64.1	57.7	25.67	8.8	2.1
Dérivé aromatisé						
4a (Rdt%)	1.6	10.57	14	32.89	49.53	63.4

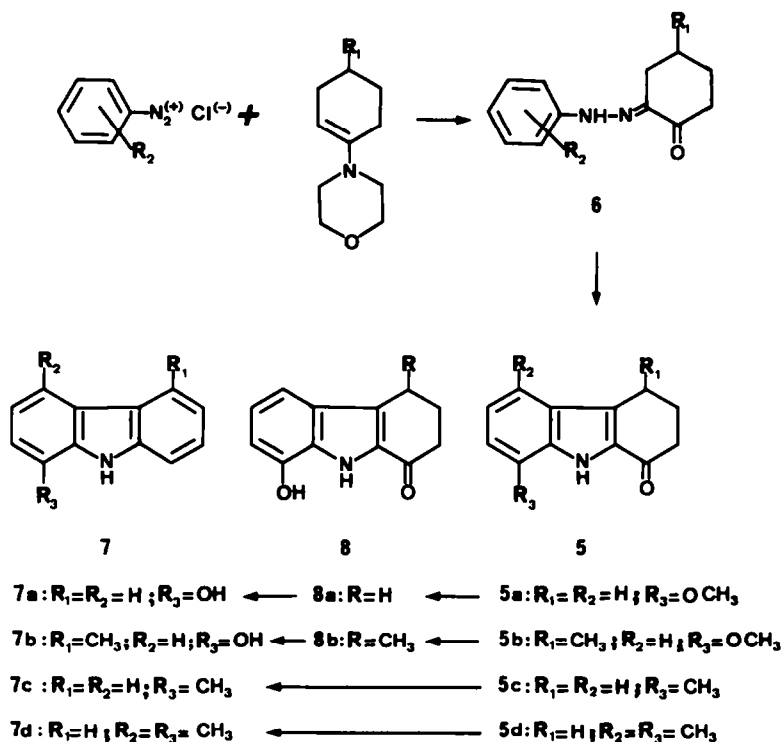


Schéma 2.

méthodes, soit de l'examen de leurs spectres de RMN, il apparaît ainsi que la réaction d'aromatisation en carbazoles des dihydro-3,4 carbazole(2H)ones-1, par le chlorure de pyridinium bouillant, est tout-à-fait générale. Elle est toutefois nettement plus rapide au départ des alkyl-4 dihydro-3,4 carbazole(2H)ones-1 que des dérivés non substitués en 4. En effet, nous avons déjà vu que la vitesse d'aromatisation de 2b est nettement plus grande que celle de 2a, et la même observation est vraie de 5d par rapport à 5a.

Etant donné que ni l' $\alpha$ -tétralone, ni l'hydroxy-6 tétralone ne subissent ce type d'aromatisation, quel que soit le temps de chauffage en présence de chlorure de pyridinium, il est logique d'admettre que le NH "pyrrolique" participe à la réaction. Nous pensons donc que le mécanisme réactionnel suivant rend compte de la transformation observée (Schéma 3).

Cette réaction constitue en fait une nouvelle illustration de multiples transformations susceptibles d'être induites par le chlorure de pyridinium.<sup>5</sup>

Compte tenu de la facilité d'obtention des dihydro-3,4 carbazole(2H)ones-1 de départ, elle représente en tout cas une nouvelle voie d'accès aux carbazoles diversement substitués dont l'intérêt, a priori limité, est néanmoins illustré par la préparation du composé 7d, intermédiaire clé dans la synthèse de l'ellipticine.<sup>6,7</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Remarques générales*

Les points de fusion ont été pris au microscope à platine chauffante et ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer à double faisceau, modèle 21, sur des échantillons de 1 mg de substance pastillée dans 600 mg de KBr.

Nous remercions Madame J. André-Louisfert pour l'enregistrement de ces spectres. Ceux de RMN l'ont été sur un appareil Hitachi-Perkin-Elmer à 60 MHz avec le TMS comme référence interne dans le  $(CD_3)_2SO$ . Nous les devons à Madame A. Mathieu que nous remercions également. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm. Enfin, les rendements indiqués sont toujours exprimés en produit pur et les analyses centésimales élém-

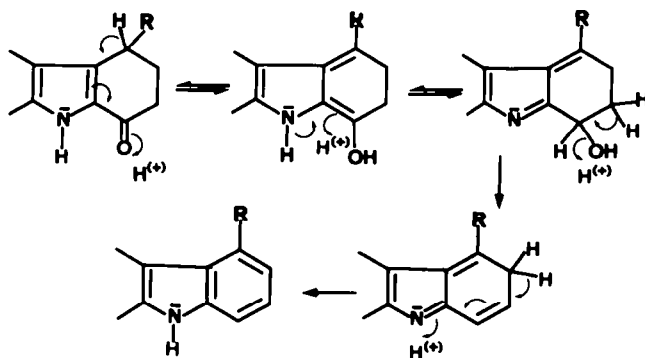


Schéma 3.

entaires, effectuées par le service central du CNRS, ont fourni des résultats satisfaisants (écarts inférieurs à  $\pm 0,3\%$ ) pour les éléments mentionnés.

Les cétones **2a** et **2b** sont déjà décrites,<sup>1,2</sup> leurs isomères **5a** et **5b** et analogues **5c** et **5d** ont été préparés de la même manière, à partir des hydrazones **6** correspondantes.

#### Dihydro-3,4 méthoxy-8 carbazole(2H)-one-1 **5a**

Dans un tricol muni d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un système d'agitation, l'o-anisidine (12,3 g; 0,1 mole) est introduite avec l'acide chlorhydrique concentré (17 ml) et la glace (30 g). Au mélange hétérogène ainsi formé, maintenu sous agitation et refroidi par un bain de glace plus sel, le nitrite de sodium (6,9 g; 0,1 mole) dissous dans le minimum d'eau est ajouté progressivement. 15 min après la fin de l'addition, le N-morpholino-1-cyclohexène (16,7 g; 0,1 mole) dissous dans le dioxane sec (36 ml) est additionné goutte à goutte, en maintenant la température en dessous de 5°. L'agitation est ensuite poursuivie pendant 30 min en laissant revenir à la température ambiante et le précipité formé est filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans le minimum de méthanol à -15° pour donner l'hydrazone attendue (6;  $R_1 = H$ ,  $R_2 = 2-OCH_3$ ; 15,3 g; 66%)  $F = 78^\circ$  (CHN).

A l'hydrazone précédente (143,8 g; 0,62 mole) en solution dans l'éthanol absolu (1,4 l) on ajoute avec précaution, sous agitation, l'acide sulfurique (120 ml) et l'ensemble est chauffé à reflux pendant 3 hr 30. Après évaporation de l'éthanol (1 l) l'huile résiduelle est versée dans l'eau (1,5 l) et le mélange est extrait au chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau, à la soude N, de nouveau à l'eau et évaporée. La distillation du résidu fournit une fraction  $E_{b21} = 220-240^\circ$  qui cristallise progressivement et recristallise dans l'éthanol pour donner la cétone **5a** (19,4 g, 14,6%)  $F = 126^\circ$  (CHN). IR:  $\nu_{NH} 3260\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=O} 1655\text{ cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta-OCH_3$ : 3,87 (s);  $\delta H$  (Ar): 6,7 à 7,4;  $\delta CH_2$ : 2,15; 2,5 et 2,9;  $\delta NH$ : 11,4.

#### Méthyl-4 méthoxy-8 dihydro-3,4 carbazole(2H)-one-1 **5b**

On procède comme dans le cas précédent à partir de l'o-anisidine (61,5 g; 0,5 mole) et des quantités correspondantes d'acide chlorhydrique, de nitrite de sodium et de méthyl-4 N-morpholino-1 cyclohexène (90 g; 0,5 mole). L'hydrazone intermédiaire (6;  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = 2-OCH_3$ ) ne cristallisant pas, elle a été extraite au chloroforme et lavée à l'eau. L'évaporation du solvant donne une huile rouge résiduelle qui a été transformée directement en la chauffant pendant 30 min à reflux dans l'éthanol (500 ml) contenant l'acide sulfurique (50 ml). Après un traitement identique à celui utilisé pour préparer la cétone **5a**, la distillation fournit une fraction  $E_{b3}$ : 190-240° contenant la cétone **5b**. Transformée par ébullition pendant 45 min avec 30 g de semicarbazide libérée de son chlorhydrate, cette fraction fournit la semicarbazone de **5b**  $F = 270^\circ$ . Cette dernière est chauffée à reflux pendant 30 min dans le mélange éthanol (400 ml), eau (100 ml) et acide chlorhydrique (50 ml), l'éthanol est évaporé et le résidu est extrait au chloroforme puis traité selon l'usage pour donner un résidu qui recristallise dans le cyclohexane en donnant la cétone **5b** (9,1 g; 8% par rapport à l'o-anisidine,  $F = 98^\circ$  (CHN). IR:  $\nu_{NH} 3250\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=O} 1655\text{ cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta CH_3$ : 1,46 (d);  $J_{CH_3-H_4} = 7\text{ Hz}$ ;  $\delta OCH_3$ : 3,9 (s);  $\delta H$  (Ar): 6,8-7,45;  $\delta H$  1,7 à 3,3 (m);  $\delta NH$ : 11,5.

#### Méthyl-8 dihydro-3,4 carbazole(2H)-one-1 **5c**

L'hydrazone intermédiaire (6;  $R_1 = H$ ;  $R_2 = 2-CH_3$ ) a été obtenue comme son analogue méthoxylé, à partir de l'o-toluidine (rendement 45%). Elle forme des aiguilles orangé-rouge (éthanol)  $F = 95^\circ$  (CHN). La cétone **5c**, formée suivant la même technique que celle utilisée pour obtenir **5a**, avec un rendement de 50%, recristallise dans le méthanol en présence de charbon animal pour donner des paillettes incolores,  $F = 180^\circ$  (CHN). IR:  $\nu_{NH} 3240\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=O} 1645\text{ cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta CH_3$ : 2,5;  $\delta H$  (Ar): 6,95 à 7,55;  $\delta H(CH_2)$ : 2,17-2,95;  $\delta NH$ : 11,45.

#### Diméthyl-5,8 dihydro-3,4 carbazole(2H)-one-1 **5d**

L'hydrazone (6;  $R_1 = H$ ;  $R_2 = (CH_3)_2$ ) s'obtient à partir de la p-xyldine en rendement de 47%. Elle forme des microcristaux rouge-brûlé,  $F = 74^\circ$  (CHN). La cétone **5d**, obtenue comme **5a** et

**5c** (Rdt: 43,5%) recristallise dans l'éthanol en présence de charbon animal en donnant des aiguilles crème,  $F = 230^\circ$  (CHN). IR:  $\nu_{NH} 3280\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=O} 1648\text{ cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta CH_3$ : 5,8: 2,48 et 2,66 (s);  $\delta H$ : 6-7: 6,85 et 7,13 (d) ( $J_{6-7} = 7\text{ Hz}$ );  $\delta NH$ : 9,3;  $\delta H(CH_2)$ : 2,2 à 3,26.

#### Déméthylations et aromatisations

*Transformation de 2a en hydroxy-6 dihydro-3,4 carbazole(2H)-one-1 3a et hydroxy-3 carbazole 4a.* Le composé **2a** (5 g) est ajouté en une seule fois au chlorure de pyridinium (25 g) préalablement chauffé à l'ébullition. Le chauffage à reflux sur réfrigérant à air est ensuite poursuivi en agitant manuellement le mélange réactionnel et après le temps voulu, celui-ci est versé dans l'acide chlorhydrique N (200 ml). Le solide formé est filtré à froid, les eaux mères sont extraites avec trois fois 100 ml de chlorure de méthylène et le résidu de l'évaporation du solvant, joint au précipité précédent, est traité par le réactif de Girard T (6,7 g) dans le mélange éthanol (90 ml) et acide acétique (10 ml), au reflux pendant 45 min. Le mélange est versé dans l'eau (600 ml), neutralisé par l'ammoniaque et extrait au chlorure de méthylène en 3 fois.

(a) L'évaporation du solvant fournit un résidu qui recristallise dans le toluène en donnant l'hydroxy-3 carbazole **4a**,  $F = 259-260^\circ$ , en accord avec la littérature.<sup>8a</sup> IR:  $\nu_{OH} 3220\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{NH} 3400\text{ cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta OH$  et  $NH$  (échangeables) respectivement à 8,9 et 10,85;  $\delta H$ : 1-6: 6,95;  $\delta H_2$ : 8,05;  $J_{1,2}$ : 9 Hz;  $J_{1,4}$ : 3 Hz;  $\delta H$  (Ar): massif à 7,2-7,5.

(b) La phase aqueuse, acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré (200 ml) est laissée une nuit à la température du laboratoire et le solide formé est filtré. Les eaux mères sont extraites 3 fois avec 100 ml de chlorure de méthylène et le résidu de l'évaporation du solvant, joint au solide séché, est recristallisé dans le xylène pour donner la cétone **3a**,  $F = 212$  (CHN). IR:  $\nu_{NH} 3260\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{OH} 3250\text{ cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta H$ : 7,3 (d);  $\delta H$ : 6,85 (q); ( $J_{7,8}$ : 9,6 Hz;  $J = 5-8 = 3\text{ Hz}$ );  $\delta OH$ : 8,9;  $\delta NH$ : 11,12;  $\delta CH_2$ : 2,13 à 2,9.

(c) Dans l'essai réalisé en chauffant seulement 1 min 30 sec, le filtre retient une petite fraction insoluble. Par recristallisation dans l'éthanol en présence de charbon animal, elle fournit le produit de départ inchangé,  $F = 217-9$ ,<sup>1</sup> ( $F$  non abaissé en mélange avec un échantillon authentique, et spectre IR superposable).

Le Tableau I résume les résultats enregistrés en appliquant cette technique standardisée après différents intervalles de temps de réaction.

*Transformation de 3a en 4a.* Le mélange formé par la cétone **3a** et le chlorure de pyridinium est chauffé à reflux pendant 30 min et versé dans l'eau. Le précipité formé est essoré, les eaux mères sont extraites au chlorure de méthylène et le solvant est évaporé. Le solide séché, joint au résidu de l'évaporation du solvant, est recristallisé dans le xylène pour donner 1 g (55%) du carbazole **4a**,  $F = 260^\circ$ , identique à celui obtenu précédemment.

*Méthyl-4 hydroxy-6 carbazole(2H)-one-1 (3b) et méthyl-4 hydroxy-6 carbazole 4b.* Les quantités de réactifs et la technique de traitement utilisées étant identiques à celles mentionnées pour transformer le composé **2a**, le produit **2b** donne, respectivement après 2 et 5 min de chauffage à reflux du chlorure de pyridinium: (a) 39,5 et 72,1% du carbazole **4b** qui recristallise dans le xylène en paillettes incolores,  $F = 200^\circ$  (CHN). IR:  $\nu_{NH} 3390\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{OH} 3510\text{ cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta CH_3$ : 2,8 (s);  $\delta H$  (Ar): 6,9-7,6;  $\delta OH$ : 8,9;  $\delta NH$ : 10,9. (b) 13,2 et 6,4% de la cétone hydroxylée **3b**, purifiée par chromatographie sur colonne de gel de silice, en éluant avec le mélange acétate d'éthyle-éthanol 3-1 puis recristallisation dans l'acétate d'éthyle. Elle forme des microcristaux crème,  $F = 150^\circ$  (CHN). IR:  $\nu_{NH}$  et  $OH$ : 3400-2800  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=O} 1645\text{ cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta CH_3$ : 1,85 (d);  $\delta H$ : 7,26 (d);  $\delta H$ : 6,86 (q);  $J_{7,8}$ : 9 Hz;  $J = 5-8 = 3\text{ Hz}$ ;  $J_{CH_2}$ : 1,65-3;  $\delta OH$ : 8,95;  $\delta NH$ : 11,25.

*Hydroxy-8 dihydro-3,4 carbazole(2H)-one-1 8a et hydroxy-1 carbazole 7a.* La cétone **5a** (3 g) est traitée par le chlorure de pyridinium bouillant (15 g) pendant 4 et 30 min et le mélange réactionnel est versé dans l'acide chlorhydrique N (130 ml). (a) Le solide formé au cours de l'essai à 4 min est filtré et recristallisé

dans l'éthanol en présence de charbon animal pour donner 1.7 g (60.6%) de microcristaux crème, correspondant à la cétone **8a**, infusible à 270° (CHN). IR =  $\nu$ NH et OH: 3340 à 2800  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$ C=O 1645  $\text{cm}^{-1}$ . RMN =  $\delta$ H(Ar) 6.75-7.2;  $\delta$ CH<sub>2</sub>: 2.18 à 2.95;  $\delta$ OH: 9.45;  $\delta$ NH: 11.06.

(b) En ce qui concerne l'essai à 30 min, le produit formé est extrait au chlorure de méthylène en plusieurs fois et le résidu de l'évaporation du solvant est repris dans l'éthanol (20 ml). Le solide filtré est traité comme en (a) pour donner **8a** (90 mg; 3.2%). La solution alcoolique est évaporée et le résidu est épuisé au cyclohexane bouillant pour donner le carbazole **7a** (37.2%) F = 161-163° (CHN), en accord avec littérature.<sup>10</sup> IR:  $\nu$ OH 3340;  $\nu$ NH 3150  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hydroxy-8 méthyl-4 dihydro-3,4 carbazole(2H)one-1 8b et hydroxy-1 méthyl-5 carbazole 7b.** La réaction a été effectuée comme dans les cas précédents, à partir de la cétone **5b** (2.5 g) et du chlorure de pyridinium (12.5 g) avec des temps de chauffage de 2 et 5 min. Le mélange réactionnel est extrait au chloroforme et après le traitement habituel, le solvant est évaporé.

(a) Le résidu est épuisé au cyclohexane bouillant, filtré, traité au charbon animal et filtré de nouveau. Les extraits cyclohexaniques réunis, concentrés à 150 ml et refroidis, fournissent respectivement 646 mg et 1.66 g (soit 30 et 77%) du carbazole **7b**, F = 140° (CHN). IR =  $\nu$ NH: 3280  $\text{cm}^{-1}$ . RMN =  $\delta$ CH<sub>3</sub>: 2.85 (s);  $\delta$ H(Ar): 6.7-7.85;  $\delta$ NH: 8.3.

(b) La fraction insoluble dans le cyclohexane est reprise dans le minimum d'éthanol et filtrée à froid. Après recristallisation dans l'éthanol en présence de charbon animal, on isole ainsi respectivement 440 et 40 mg (18.7 et 1.7%) de la cétone **8b** en microcristaux crèmes, F = 270° (CHN). IR =  $\nu$ OH et NH: 3300-2800  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$ C=O: 1645  $\text{cm}^{-1}$ . RMN =  $\delta$ CH<sub>3</sub>: 1.45 (d);  $\delta$ H(Ar): 6.7-7.4;  $\delta$ OH: 9.45;  $\delta$ NH: 11.

**Méthyl-1 carbazole 7c.** Le mélange réactionnel résultant du traitement de **5c** (3 g) par le chlorure de pyridinium (15 g) est extrait au chlorure de méthylène, le solvant est évaporé et le résidu est traité par le réactif de Girard T (3.4 g) suivant la technique décrite pour séparer **3a** de **4a**. Après 20 et 45 min il subsiste respectivement 5.7% et des traces de cétone **5c** de départ. Le carbazole **7c** recristallise dans la ligroïne en présence de charbon animal en paillettes incolores (respectivement 1 g et 1.5 g; soit 36.6 et 55%) pour les temps de chauffage mentionnés, F = 121°, comme décrit.<sup>10</sup>

#### **Diméthyl-1,4 carbazole 7d**

On procède comme dans le cas précédent avec la cétone **7d** et les mêmes proportions de réactifs, mais en chauffant 45 min et

1 hr. Dans le premier cas, il subsiste des traces de cétone **5d** et on isole 43.6% du dérivé aromatisé tandis qu'après 1 hr, on retrouve uniquement le carbazole **7d** (62%) qui recristallise en paillettes incolores, F = 95-97°, en tous points identique (IR et RMN) à un échantillon préparé suivant une méthode décrite.<sup>7,9</sup>

#### **Essais d'aromatization des $\alpha$ -tétralones**

(a) Le mélange formé par l' $\alpha$ -tétralone (5 g) et le chlorure de pyridinium (25 g) est chauffé à 220° pendant 30 min et versé dans l'acide chlorhydrique N (200 ml). Après extraction au chloroforme et séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé et la distillation du résidu fournit 3.5 g (70%) de produit de départ inchangé.

(b) Avec les mêmes proportions des réactifs et dans les mêmes conditions, la méthoxy-6  $\alpha$ -tétralone fournit un solide qui recristallise dans le toluène en aiguilles incolores (3 g; 65%) correspondant à l'hydroxy-6  $\alpha$ -tétralone, F = 148-152°, en accord avec la littérature.<sup>10</sup>

Dans les deux cas, la chromatographie sur plaque de gel de silice ne révèle aucune trace du composé aromatisé (naphtalène ou  $\beta$ -naphtol).

#### **BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1</sup>E. Bisagni, C. Ducrocq, J. M. Lhoste, C. Rivalle et A. Civier, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1706 (1979).
- <sup>2a</sup>V. I. Shvedov, L. B. Altukhova et A. N. Grinev, *J. Org. Chem. USSR* 882 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 6893h (1965); <sup>b</sup>V. I. Shvedov, L. B. Altukhova, E. K. Komissarova et A. N. Grinev, *Khim. Geterotsikl. Akad. Nauk. Latv. SSR* 365 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 14800d (1965).
- <sup>3</sup>G. K. Hughes, F. Lions et E. Ritchie, *Proc. Roy. Soc. New South Wales* 66, 516 (1939); *Chem. Abstr.* 33, 6837 (1939).
- <sup>4</sup>B. Douglas, J. L. Kirkpatrick, B. P. Moore et A. Weisbach, *Aust. J. Chem.* 17, 246 (1964).
- <sup>5</sup>R. Royer et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim.* 2633 (1968).
- <sup>6</sup>P. A. Cranwell et J. E. Saxton, *J. Chem. Soc.* 3842 (1962).
- <sup>7</sup>L. K. Dalton, S. Demerac, B. C. Elmes, J. W. Loder, J. M. Swan et T. Teitei, *Aust. J. Chem.* 20, 2715 (1967).
- <sup>8</sup>Beilstein, *Handbuch der Organischen Chemie*, 4e Edn.: \*21, 128; <sup>b</sup>21, 1er suppl. 228; <sup>c</sup>20, 445.
- <sup>9</sup>L. K. Dalton, S. Demerac et T. Teitei, *Aust. J. Chem.* 22, 185 (1969).
- <sup>10</sup>J. W. Cornforth, O. Kauder, J. E. Pike et R. Robinson, *J. Chem. Soc.* 3348 (1955).