

TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES PHOTOOXYDES MÉSO DES ACÈNES—VI

CAS DES PHOTOOXYDES DE PENTACÈNES

D. SPARFEL, F. GOBERT et J. RIGAUDY*

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I. et de l'Université Pierre et Marie Curie (E.R.A. N° 170)
10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 28 November 1979)

Résumé—Par thermolyse en solution les photooxydes pentacéniques *méso*, **1P**, **1dP** et **1tP** subissent des isomérisations variées dont le cours se révèle fortement influencé par l'introduction des substituants phényles. Ainsi avec le photooxyde du pentacène, **1P**, il se forme uniquement l'acétal bicyclique **9P**, à côté d'une forte proportion de pentacènequinone **5P**. Par contre, avec les photooxydes **1dP** du diphenyl-6,13 pentacène et **1tP** du tétraphényl-5,7,12,14 pentacène, les produits majoritaires sont les diéthers naphthocyclobuténiques **8dP** et **8tP**; ils sont accompagnés des acétals bicycliques **9dP** et **9tP** et, dans le premier cas, d'un isomère de type nouveau: le diéther bisnaphthofurannique **13dP**. Ces différences s'interprètent par l'effet des phényles sur les étapes successives du processus général d'isomérisation des photooxydes acéniques de type *méso* établi précédemment.

On montre par ailleurs que l'analyse comparative des déplacements chimiques des carbones du motif central en RMN ¹³C permet d'établir sans ambiguïté la nature de chacun des isomères formés.

Abstract—Thermolysis of the *meso*-pentacenic photooxides **1P**, **1dP** and **1tP**, in solution, brings about various isomerizations which appear strongly affected by the phenyl substituents. Thus the pentacene photooxide-**1P** gives only the bicyclic acetal **9P**, beside pentacenequinone **5P** in high ratio. With the photooxides **1dP** of 6,13-diphenylpentacene and **1tP** of 5,7,12,14-tetraphenylpentacene, the main products are the naphthocyclobutenic diethers **8dP** and **8tP**, which are formed in competition with the bicyclic acetals **9dP** and **9tP** and, in the first case, with an isomer of a new kind, the bis-naphthofuranic diether **13dP**. These discrepancies are interpreted in terms of the effect of phenyl groups on the successive steps of the previously established isomerization process of *meso*-acenic photooxides.

Comparative analysis of the chemical shifts of the central carbon atoms, in ¹³C NMR, allows the unambiguous assignment of the structure of each isomer.

Il est maintenant bien établi que la décomposition thermique des photooxydes acéniques de type *méso* peut s'effectuer selon deux processus concurrents dont l'importance relative dépend des facteurs structuraux. Le premier, connu depuis l'origine,¹ est la dissociation qui régénère le dérivé acénique en libérant de l'oxygène moléculaire. On sait qu'il est favorisé par la présence de substituants aryles en *méso* et sa nature a été récemment discutée par ailleurs.² Le second est l'homolyse de la liaison peroxydique qui conduit à des produits issus de la fragmentation du diradical oxygéné **3**, tels que **4** et **5**, ou à des isomères des photooxydes, de structure **8** ou **9**, qui résultent essentiellement de transformations ultérieures d'un

diépoxyde en *méso*, instable, **6**, formé par attaque d'un noyau latéral par le diradical oxygéné. L'étude de ce processus d'isomérisation effectuée de manière détaillée en série anthracénique³ a été ensuite étendue à la série naphtacénique^{4,5} où, compte tenu de la dissymétrie des photooxydes, on constate une régio-sélectivité marquée pour l'attaque du benzo latéral par le diradical oxygéné.

Dans la série du pentacène, il avait été constaté anciennement que les photooxydes **1dP**,[‡] dérivé du diphenyl-6,13 pentacène, et **1tP**, dérivé du tétraphényl-5,7,12,14 pentacène, fournissaient également par pyrolyse des isomères ("isooxydes"),⁶ mais les structures de diépoxydes-5,14; 6,13,10 envisagées pour ces derniers sur la base d'une analogie supposée avec celle de l'"isooxyde" de rubrène qui a d'ailleurs été rectifiée depuis,⁷ paraissent aujourd'hui fort improbables à la lueur de nos observations précédentes. Le rappel de ces résultats dans la littérature récente⁸ nous a incités à reprendre cette étude en y ajoutant le cas du photooxyde de pentacène lui-même qui n'avait pas été traité antérieurement.

PRÉPARATION DES PHOTOOXYDES

Il est nécessaire tout d'abord d'apporter quelques rectifications ou compléments dans ce domaine.

‡ La numérotation des formules a été systématisée comme suit. Elle comporte:

(i) un numéro qui définit le type de structure (ainsi le numéro **1** est réservé aux photooxydes).

(ii) une lettre majuscule caractéristique de la série (A = anthracène, N = naphtacène, P = pentacène).

(iii) une lettre minuscule qui précise le nombre de substituants phényles (d = diphenyl-, t = tétraphényl-).

Exemples: **1N** = photooxyde de naphtacène; **1dA** = photooxyde de diphenyl-9,10 anthracène.

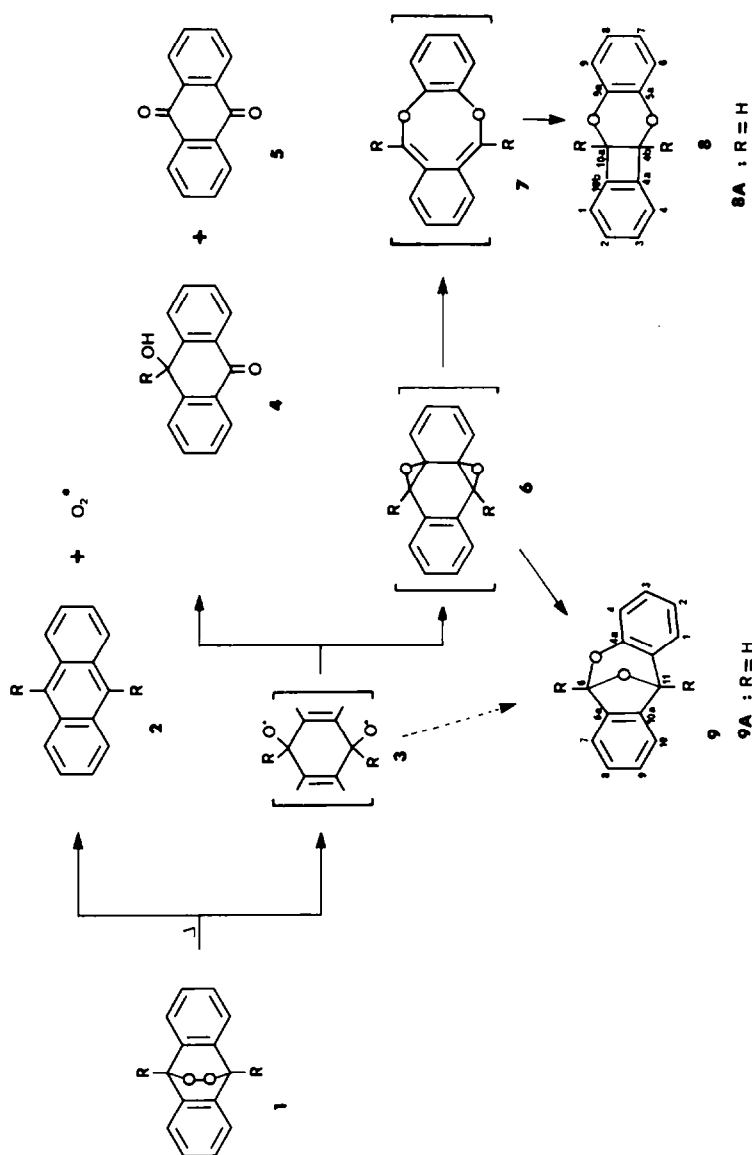


Fig. 1.

Photooxyde du pentacène

Ce dérivé n'a été mentionné jusqu'ici que dans un mémoire très ancien de CLAR et JOHN.⁹ Par barbotage d'air ou d'oxygène humides dans une solution xylénique bouillante de pentacène, ces auteurs obtenaient, à l'issue d'une réaction accélérée par la lumière solaire, deux composés considérés l'un comme un peroxyde dimère ($F = 335\text{--}360^\circ\text{C}$), l'autre comme le photooxyde de pentacène ($F = 320\text{--}330^\circ\text{C}$). D'après nos résultats, il semble très peu probable que ce dernier soit l'endoperoxyde **1P**. Nous avons constaté en effet que la photooxygénation du pentacène, en solution dans le chloroforme, sensibilisée par le chlorhydrate d'hématoporphyrine et à température ordinaire, fournit en rendement élevé un composé unique ($F_{\text{décomp.}} = 222\text{--}223^\circ\text{C}$), apparemment différent du précédent, et qui est le photooxyde **1P**. Outre les données spectroscopiques (voir partie expérimentale) qui s'accordent avec sa structure, son hydrogénation catalytique conduit comme prévu à un diol, qui doit être le diol *cis* **14P**. Ce diol est d'ailleurs celui qu'on obtient essentiellement en réduisant la pentacènequinone-6,13, **5P**, par KBH_4 dans le méthanol. De plus, l'action des bases sur le dérivé que nous obtenons aboutit intégralement à la quinone **5P** par la réaction classique de Kornblum-de la Mare,¹⁰ suivie d'autoxydation.

Photooxydes du diphenyl-6,13 pentacène

La lumière ambiante décolore rapidement les solutions violettes de l'hydrocarbure **2dP**, maintenues sous barbotage d'oxygène. Nous avons constaté que la réaction aboutit en fait à un mélange de deux photooxydes isomères qu'on peut séparer par une chromatographie sur colonne de silice. L'isomère majoritaire (87%), le plus facilement élué, est le photooxyde **1dP** ($F_{\text{décomp.}} = 221\text{--}222^\circ\text{C}$) qui correspond au composé décrit par les auteurs précédents.^{6,11} En RMN ^1H tous les protons apparaissent dans la zone des aromatiques; de plus, son hydrogénation catalytique fournit l'un des diols ($F_{\text{inst.}} = 305\text{--}306^\circ\text{C}$) qu'on obtient par phénylation de la pentacènequinone-6,13 **5P**, et qui est par suite le stéréoisomère *cis* **14dP**. Le second isomère, très minoritaire (5%) ($F_{\text{décomp.}} = 271\text{--}272^\circ\text{C}$) est l'endoperoxyde-5,14, **15**, qui se distingue nettement du précédent notamment en U.V. par la présence d'un motif anthracénique et en RMN ^1H par les signaux dus aux deux protons situés sur les sommets oxygénés. Par chauffage dans la pyridine (ou la potasse méthanolique) ce photooxyde conduit à la diphenyl-6,13 pentacènequinone-5,14, **16**, identifiée à un échantillon authentique préparé selon.¹² Ce second isomère avait manifestement échappé aux auteurs précédents du fait de son faible pourcentage dans le mélange et l'on peut remarquer que la compétition entre les couples de positions réactives (5-14 ou 6-13) phénylées ou non, est ici moins marquée que chez le diphenyl-5,12 naphtacène,^{2,7} certainement en raison de la réactivité accrue des positions *méso* (6-13) pour l'addition de l'oxygène singulet.

Photooxyde du tétraphényl-5,7,12,14 pentacène

La photooxygénation de l'hydrocarbure **2tP** apparaît exceptionnellement rapide car ses solutions se décolorent complètement à la lumière solaire en quelques secondes. Elle aboutit à un photooxyde

unique qui possède bien la structure **1tP**, rectifiée par ETIENNE et BEAUVOIS.⁶ Outre la réduction en diol *cis* **14tP**, invoquée par ces auteurs et qui s'effectue avantageusement par hydrogénation catalytique, le spectre de RMN ^1H apporte une confirmation immédiate; on y relève en effet un singulet à 6,20 ppm correspondant aux deux protons situés sur les sommets *méso* porteurs du pont peroxyde. Ces observations s'accordent avec la réactivité élevée du pentacène lui-même pour l'addition de $^1\text{O}_2$ ¹³ et confirment sa localisation préférentielle en *méso*.

RÉSULTATS DE LA THERMOLYSE

Comme précédemment les thermolyses ont été effectuées au reflux de solvants aromatiques de points d'ébullition variés, les mélanges obtenus étant résolus par C.C.M. sur gel de silice.

Thermolyse du photooxyde de pentacène **1P**

Les résultats rassemblés au Tableau 1 montrent que la thermolyse aboutit essentiellement à deux produits isolables: la pentacènequinone **5P**, toujours largement majoritaire, et un isomère unique, l'acétal bicyclique **9P**, sans qu'on puisse déceler, même à température élevée, l'isomère du second type le diéther **8P**. On note aussi dans le mésitylène la présence d'un faible pourcentage de diol *cis* **14P**, très probablement issu d'une capture d'hydrogène par le diradical oxygéné **3P** (voir Fig. 3). Si l'on compare ce comportement à celui des homologues inférieurs et en particulier à celui du photooxyde de naphtacène **1N**,⁴ l'accroissement de la production de quinone et la réduction en nombre et en pourcentage des isomères habituels qu'on constate ici résultent sans doute d'une tendance beaucoup plus faible à former un diépoxyde du fait que celui-ci, **6P**, doit comporter obligatoirement un motif naphtoquinodiméthane-2,3 notablement moins stable que le motif *o*-benzoquinodiméthane présent chez les autres diépoxydes.

Thermolyse du photooxyde de diphenyl-6,13 pentacène **1dP**

Dans ce cas, la résolution des mélanges issus de thermolyses effectuées dans diverses conditions (voir Tableau 2) dénote une aptitude réduite à la dissociation qui régénère l'hydrocarbure **2dP** et une variété des processus d'isomérisation qu'on n'a pas rencontrée chez le photooxyde de diphenyl-5,12 naphtacène **1dN**. Alors que ce dernier fournissait

Tableau 1

Solvants (Eb., °C)	Durée	Rendements en composés isolés			
		9P	5P	14P	Bilan
Benzène (80°C)	84 h	10	56	-	66
Chlorobenzène (132°C)	60 mn	23	41	-	64
Mesitylène (165°C)	60 mn	4	55	2	61
<i>o</i> -Dichlorobenzène (180°C)	40 mn	23	36	-	59

Pourcentages des produits isolés par CCM après reflux du photooxyde **1P** dans le solvant indiqué dans la première colonne. La durée du chauffage est celle nécessaire pour transformer **1P**.

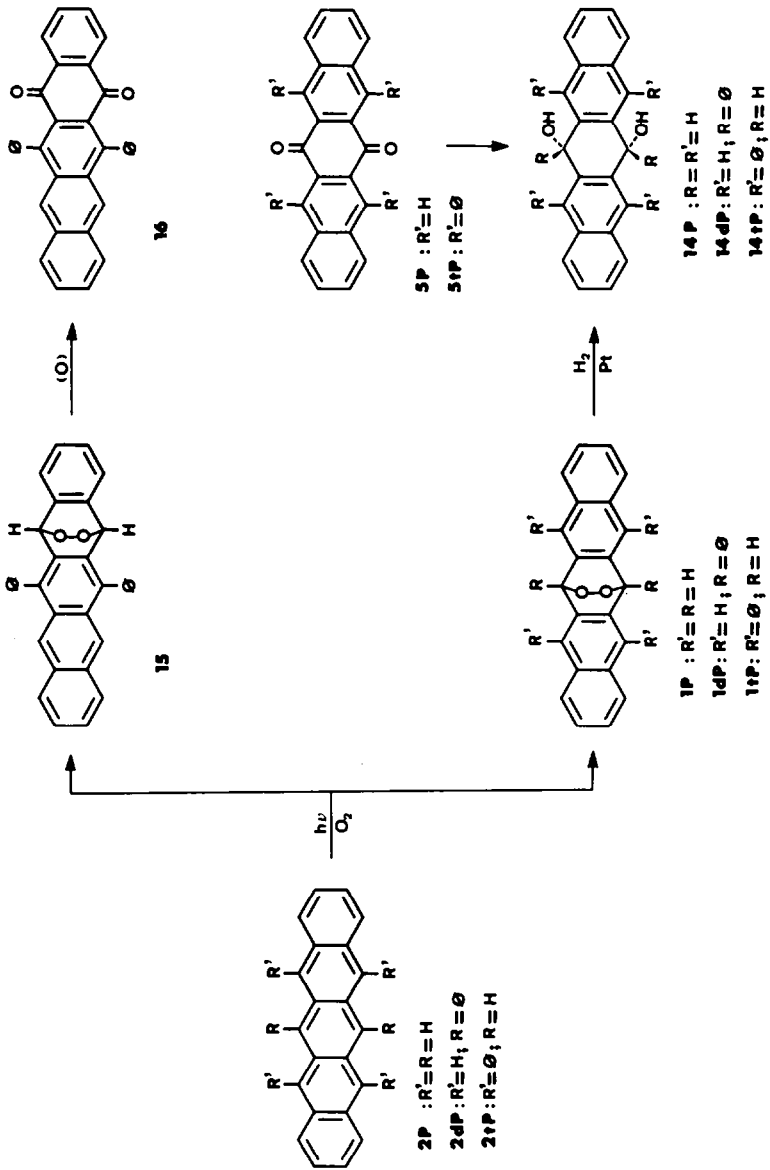


Fig. 2.

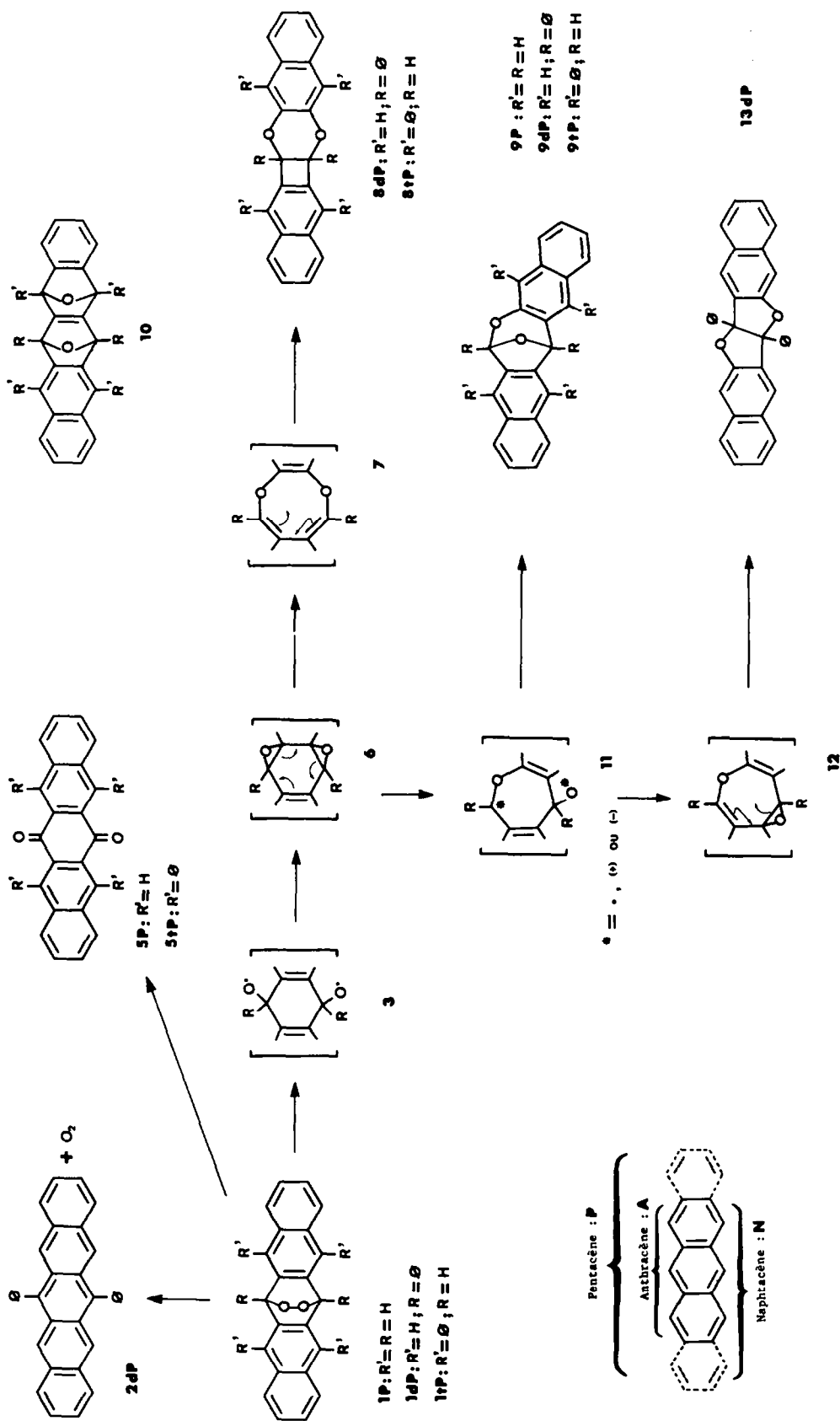


Fig. 3.

Tableau 2

Solvants (Eb, °C)	Durée	Rendements en composés isolés				
		2dP	8dP	9dP	13dP	Bilan
Xylène (135-140°C)	6 h	7	24	3	12	46
Méthylène (165°C)	35 mn	14	35	3	16	68
<i>o</i> -Dichlorobenzène (180°C)	20 mn	10	30	11	17	68
Vératrole (206°C)	15 mn	11	37	10	20	78
Trichloro-1,2,4 benzène (213°C)	15 mn	9	30	6	18	63

Pourcentages des produits isolés par CCM après reflux du photooxyde **1dP** dans le solvant indiqué dans la première colonne. La durée du chauffage est celle nécessaire pour transformer **1dP**.

uniquement, et en proportion importante, le diéther cyclobuténique **8dN**,⁵ on isole toujours ici trois isomères. Le plus abondant est l'analogue du précédent, le diéther **8dP**; il correspond au produit mentionné par nos prédécesseurs.⁶ Le second par l'importance est un diéther de structure bis-naphthofurannique **13dP**; un isomère du même type (**13dA**) a été obtenu précédemment dans la photo-isomérisation du photooxyde de diphenyl-9,10 anthracène **1dA**,¹⁴ mais celui-ci est le premier exemple de formation d'une telle structure par voie thermique. Le troisième isomère, minoritaire, est l'acétal bicyclique **9dP**; de structure plus "classique" il présente par rapport aux analogues l'originalité d'être issu d'un photooxyde comportant deux phényles sur les carbones du cycle *méso* dioxygéné, car une telle isomérisation n'était pas constatée lors des thermolyses avec les analogues diphenylés des autres séries.

La formation de ces trois isomères peut être rationalisée à partir d'un diépoxyde transitoire **6dP**. En effet si le diéther **8dP** provient selon toute vraisemblance de **6dP** via **7** par un réarrangement concerté suivi de cyclisation, il paraît également très probable que le diépoxyde **6dP**, plus fragile que dans les autres séries en raison de sa structure naphthoquinodiméthanique-2,3 subit plus facilement des transformations concurrentes. On peut supposer que les isomérisations en diéthers **9dP** et **13dP** résultent:

- soit de l'intervention de traces d'acide (en particulier dans les solvants chlorés) car on a montré récemment sur le diépoxyde **6A**, provenant de la photo-isomérisation du photooxyde d'anthracène, que des traces d'acide suffisent à déclencher une isomérisation en acétal bicyclique, en l'occurrence **9A**,¹⁵

- soit d'une scission dissymétrique de **6dP** en forme ouverte du type **11**, susceptible de se cycliser directement en **9dP** ou de former **13dP** via **12**. Pour ce qui est de la nature de **11**, bien qu'on ait ménagé les diverses possibilités sur la figure 3, le passage à une forme dipolaire semblerait plus probable que l'ouverture en diradical. Il s'accorderait avec l'augmentation sensible des rendements en **9dP** et

Tableau 3

Solvants (Eb, °C)	Durée	Rendements en composés isolés			
		1tP	8tP	9tP	Bilan
Benzène (80°C)	7 j	78	12	10	100
<i>o</i> -Dichloro- benzène (180°C)	60 mn	-	55	43	98

Pourcentages des produits isolés par CCM après reflux du photooxyde **1tP** dans le solvant indiqué dans la première colonne.

13dP qui est constatée lorsqu'on passe du xylène aux solvants chlorés, c'est-à-dire lorsque la polarité du milieu augmente.

Thermolyse du photooxyde de tétraphényl-5,7,12,14 pentacène **1tP**

Le comportement de ce photooxyde est évidemment à rapprocher de celui du photooxyde de pentacène **1P**, les deux dérivés ayant le pont peroxy fixé sur des carbones porteurs d'hydrogène. En fait, comme le montre le Tableau 3, la seule analogie est la formation de l'acétal **9tP** et c'est au contraire une nette divergence qui apparaît, en particulier sur deux points. Avec **1tP**, on note en effet: (a) l'absence de produits issus de la fragmentation du diradical oxygéné, tels que la quinone **5tP**, et (b) la présence d'un second isomère, le diéther cyclobuténique **8tP**, qui est d'ailleurs prépondérant et correspond à celui qu'avaient isolé les auteurs précédents.⁶ On peut remarquer en outre le bilan exceptionnellement favorable de ces thermolyses (~100%), en dépit de la température élevée mise en jeu lors du reflux dans l'*o*-dichlorobenzène, par exemple. Les substituants phényles en *péri* du pont peroxy favorisent donc le processus d'isomérisation et l'orientent principalement vers le diéther cyclobuténique.

CONCLUSIONS

Les résultats expérimentaux qui précèdent viennent compléter les observations faites en série anthracénique et naphtacénique et permettent quelques conclusions plus générales sur l'évolution thermique des photooxydes de type *méso* non substitués ou symétriquement phénylés. On peut les discuter en se référant au schéma présenté figure 3.

Les deux premiers points résument des tendances prévisibles qui se justifient sans doute par la stabilisation croissante des structures dihydro-acéniques au fur et à mesure que s'accroît le nombre de noyaux condensés. Ils concernent:

i) La dissociation en oxygène moléculaire et hydrocarbure qui n'est rencontrée que chez les photooxydes diphenylés aux extrémités du pont peroxyde **1d**. On note que son importance décroît nettement dans la série **1dA** (98%), **1dN** (~35%) et **1dP** (≤10%);

ii) La fragmentation du diradical oxygéné qui aboutit aux quinones dans le cas des photooxydes non substitués, **1**. Elle progresse dans l'autre sens puisque les photooxydes **1A**, **1N** et **1P** fournissent respectivement 10% de **5A**, 40% de **5N** et 55% de **5P**. A ce propos un résultat inattendu est que la thermolyse du photooxyde **1tP** ne donne pas de quinone **5tP**. Ceci semble indiquer que l'arrachement d'hydrogène au diradical oxygéné **3** implique une seconde molécule du diradical **3** dont l'approche serait gênée dans le cas présent par les quatre phényles fixés en *péri*. Cette gêne stérique est d'ailleurs illustrée par l'inertie du photooxyde **1tP** à l'action des bases telles que la pyridine ou la potasse méthanolique qui ne produisent pas la scission classique du type Kornblum-de la Mare par arrachement de proton.¹⁰

Une autre remarque plus essentielle à laquelle aboutit ce travail concerne le processus d'isomérisation thermique mis en évidence chez les homologues inférieurs. On le retrouve comme prévu en série pentacénique, en particulier avec les photooxydes polyphényles; mais si le premier terme en est sans doute un diépoxyde *méso*, tel que **6dP** ou **6tP**, comme dans les autres séries, la formation de celui-ci apparaît plus difficile, et les transformations accessoires qu'il peut subir à côté de l'ouverture concertée en quinodiméthane, plus importantes. Un point net est l'effet des phényles à la fois sur la stabilisation et sur l'évolution des diépoxydes, qui s'accorde avec ce qu'on avait observé en série naphtacénique.⁵ Placés en *péri* du pont peroxyde dans **1tP**, ils facilitent la formation du diépoxyde **6tP** en stabilisant le motif naphtoquinodiméthanique-2,3 qu'il comporte, ainsi qu'on le constatait avec le photooxyde en 6-11 du diphenyl-5,12 naphtacène **17**;⁵ l'isomère principal est alors le diéther cyclobuténique résultant de l'ouverture électrocyclique du diépoxyde suivie de cyclisation. Situés en *méso* sur les sommets qui portent le pont peroxyde dans le photooxyde **1dP**, ils doivent favoriser l'ouverture électrocyclique du diépoxyde **6dP** en naphtoquinodiméthane **7dP** et la cyclisation de celui-ci en **8dP**.

Il est également probable que les phényles exercent une influence sur la formation exceptionnelle de l'isomère **13dP**, issu de la thermolyse de **1dP**; il peuvent en effet stabiliser aussi une structure telle que **12** qu'on

suppose produite intermédiairement par migration d'un pont époxyde.

ÉTABLISSEMENT DES STRUCTURES

Les divers dérivés nouveaux mentionnés ci-dessus étant apparentés à ceux qui ont été précédemment décrits dans les autres séries, l'établissement de leurs structures pouvait être basé sur la comparaison des données spectroscopiques, notamment en RMN ¹³C. On a d'ailleurs rassemblé dans le présent article ces données par type de structure afin de faciliter d'éventuelles attributions ultérieures. Une confirmation chimique par scission a toutefois été réalisée sur les diéthers **8dP** et **8tP** dont on rectifiait les structures.

Coupage des diéthers naphto-cyclobuténiques

Cas du diéther diphenylé 8dP. L'action d'une mole de brome en solution chloroformique sur **8dP** conduit facilement au dérivé de substitution monobromé **18**, puis un excès de brome au dérivé dibromé **19**. Si l'on soumet ensuite ce dernier à une scission par BBr_3 , suivie d'une méthylation immédiate au diazométhane, on peut séparer et isoler par CCM en rendements élevés le dibenzoyl-2,3 naphthalène **20**¹⁶ et le dibromo-1,4 diméthoxy-2,3 naphthalène **21**.¹⁷

La formation de dibenzoyl-2,3 naphthalène **20** dans cette scission s'explique par l'instabilité prévisible du dibromo-1,2 diphenyl-1,2 naphto[b]cyclobutène qui doit en résulter: il est très probable en effet que celui-ci, ou le diol résultant de son hydrolyse, subit du fait de la présence des phényles une rupture très facile de la liaison 1-2 avec passage éventuel à un naphtoquinodiméthane, suivie d'une autoxydation, processus qui doit aboutir à **20**. Un même type de scission a d'ailleurs été observé chez le diéther **8dA**;¹⁴ dans les deux cas la scission elle-même apparaît facilitée par la présence des phényles et les intermédiaires sont trop instables pour être aisément mis en évidence.

Cas du diéther tétraphénylé 8tP. La scission de **8tP** par BBr_3 , suivie de la méthylation par CH_3N_2 fournit le diméthoxy-2,3 diphenyl-1,4 naphthalène **23**¹⁸ et le dibromo-1,2 diphenyl-3,8 naphto[b]cyclobutène **22**. Ce composé avait été décrit par deux équipes qui lui attribuaient des caractéristiques physiques différentes

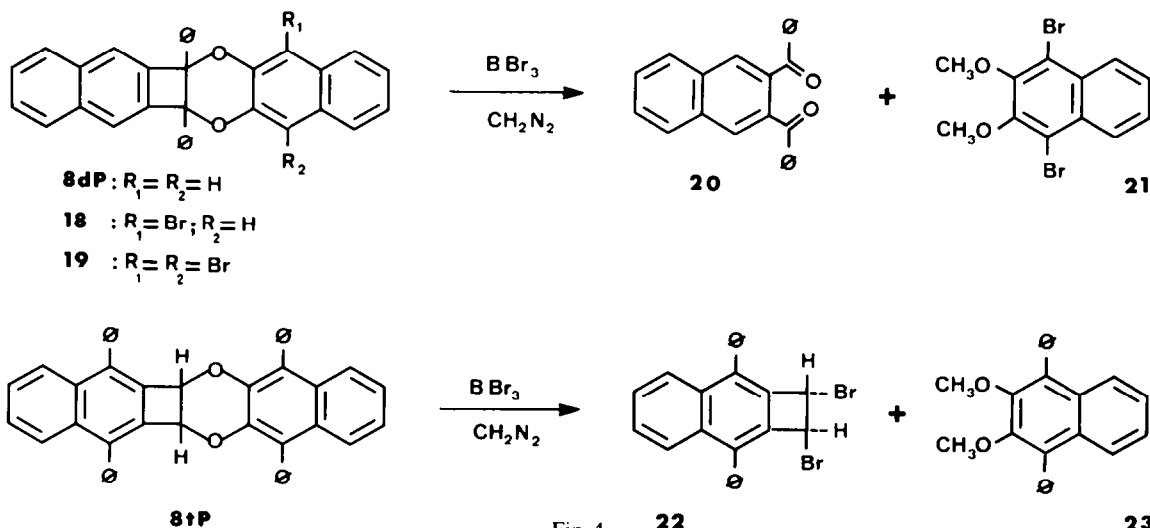


Fig. 4.

22**23**

et n'avaient pas précisé la stéréochimie. Ainsi Cava et al.¹⁹ indiquaient un point de fusion de 198,5°C et Avram et al.²⁰ de 145°C; le composé que nous obtenons fond à 197–198°C. Pour lever toute ambiguïté, nous en avons réalisé une synthèse originale qui a l'avantage de fixer également la stéréochimie. L'addition du *trans* dibromo-3,4 cyclobutène²¹ au diphenylisobenzofuranne fournit l'adduit correspondant, qui est immédiatement déshydraté en **22** de caractéristiques identiques au produit résultant de la scission de **8tP** par BBr_3 . De même que ceux qui se forment par scission de diéthers analogues, le dérivé dibromé **22** possède donc une structure stérique *trans*.

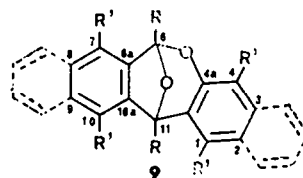
Déterminations en RMN ¹³C

Les différents composés réarrangés ont des spectres de RMN ¹³C caractéristiques; le simple décompte des signaux met en évidence les éléments de symétrie. Par ailleurs, les carbones alicycliques sont aisément reconnaissables. Enfin, l'examen d'analogues appartenant aux séries de l'anthracène et du naphtacène permet de lever toute ambiguïté.

Les attributions caractéristiques des différents motifs structuraux des produits réarrangés qui dérivent des photooxydes anthracéniques,^{3,14,15} naphtacéniques^{4,5} et pentacéniques mentionnés dans cette étude sont consignés dans les Tableaux 4, 5 et 6. Ces attributions sont basées uniquement sur les valeurs de déplacements chimiques; toutefois, les couples de carbones $\text{C}_{5a}\text{C}_{9a}$ et $\text{C}_{4a}\text{C}_{10a}$ qui présentent dans les diéthers cyclobuténiques **8** des déplacements voisins et sont en général indiscernables, ont été distingués chez **8dP** par leur aspect dans le spectre couplé.

De plus, une analyse complète du spectre a été réalisée dans les cas du diéther cyclobuténique **8A** et de l'acétal bicyclique **9A** (voir Tableaux 4 et 5). Elle découle du dépouillement des spectres non découplés par les procédures de Whipple²² ou de Günther²³ (voir partie expérimentale). Les déplacements chimiques observés pour **9A** et **8A** rappellent ceux qui sont

Tableau 5. Déplacements chimiques des carbones du motif central des acétals bicycliques du type **9** (Numérotation de **9A**).



Composés	C ₄	C _{4a}	C ₆	C _{6a}	C ₁₁
9A ^a	117,0 ^b	149,5	101,75	143,9	79,92
9N	116,8	149,3	100,9	143,0	79,4
9P	112,4	149,5	102,0	144,0	80,5
9dA	117,3	151,3	107,2	145,9	88,5
9dP	112,9	150,9	107,4	144,2	89,2
24 ^c	116,8	150,0	101,4	141,3	79,6
9tP	123,8	145,2	100,9	139,7	77,9

^a L'attribution des autres carbones est la suivante :

C₁ = 123,1 ; C₂ = 120,35 ; C₃ = 129,15 ; C₇ = 121,60 ;
C₈ = 127,9 ; C₉ = 129,3 ; C₁₀ = 118,75 ; C_{10a} = 136,4 ;
C_{11a} = 126,45. ^b Solvant : CDCl₃ (δ_{TMS} = 0 ppm).

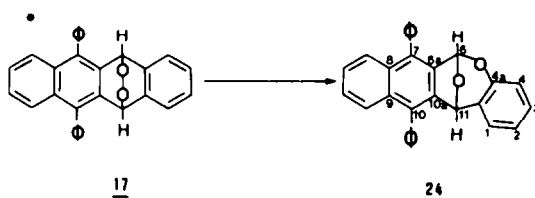
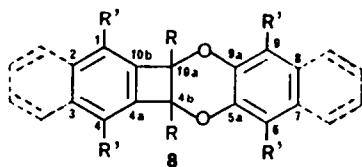


Tableau 4. Déplacements chimiques des carbones du motif central des diéthers cyclobuténiques du type **8**. La base de la numérotation est celle de **8A**.

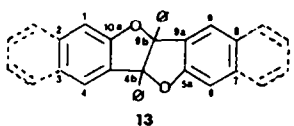


Composés	C ₆ C ₉	C ₇ C ₈	C _{5a} C _{9a}	C _{4b} C _{10a}	C _{4a} C _{10b}	C ₁ C ₄	C ₂ C ₃
8A	118,3 ^d	122,6	143,2 ^a	78,8	143,8 ^a	123,6 ^b	130,9
8dA	118,4	123,0	145 ^a	97,3	144,7 ^a	b	b
8dN	118,4	122,9	145,2	97,4	142,5	b	b
8dP	114,5	130,5	145,3	97,1	142,8	b	b
8tP	c	c	c	77,2	c	c	c

^a Interchangeables. ^b Non caractérisé.

^d Solvant : CDCl₃ (δ_{TMS} = 0 ppm).

^c Non identifiés (voir Partie expérimentale).

Tableau 6. Déplacements chimiques des carbones du motif central des dérivés **13dA** et **13dP** (Numérotation de **13dA**).

Composé	C_{4b}, C_{9b}	C_{5a}, C_{10a}	C_{1c}, C_{6c}
13dA	103,0 ^a	160,8	110,7
13dP	102,2	158,7	104,7

^a Solvant : $CDCl_3$ ($\delta_{TMS} = 0$ ppm)

rencontrés respectivement chez le dihydro-1,3 isobenzofuranne²⁴ et le benzocyclobutène.²⁵

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne et au banc chauffant de Kofler. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés en pastilles de KBr sur un spectromètre Perkin-Elmer 297; les fréquences sont évaluées en cm^{-1} . Les spectres d'absorption ultraviolet-visible ont été enregistrés sur un spectromètre Cary modèle 15, les spectres de RMN ¹H sur des appareils Varian A 60 et T 60; les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm avec l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) ou le tétraméthylsilane (TMS) comme références internes.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Laboratoire de Microanalyse 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 \times 20 cm, d'épaisseur 0,1 cm). Les solvants ont été purifiés par lavage avec une solution de Na_2CO_3 puis distillation. Ils ont été conservés sur Na_2CO_3 .

Préparation du pentacène

Diol *cis* **14P**

A une suspension de 440 mg de quinone **5P**²⁶ dans 500 cm^3 de méthanol, on additionne KBH_4 à raison de 200 mg tous les jours (10 fois). Puis on hydrolyse et on extrait à l'acétate d'éthyle. Après le traitement habituel, on obtient 312 mg de diol *cis* **14P** (Rdt. = 70%).

Dihydroxy-6,13 dihydro-6,13 pentacène *cis* 14P. Cristaux incolores, $F_{inst} = 261^\circ C$ (éther). Analyse: $C_{22}H_{16}O_2$ (C,H). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 319 (2,84); 314 (2,59); 305 (2,91); 290 (3,59); 278 (3,85); 269 (3,89); 260 (3,86); 238 (5,02). IR (KBr) $\bar{\nu} cm^{-1}$: 3360 (OH), 1480, 1360. RMN (THF D_8 , TMS): 2H (d, OH échangeable à D_2O) à $\delta = 5,55$; 2H (d, H_6-H_{13}) à $\delta = 5,83$; 4H (m) à $\delta = 7,40$; 4H (m) à $\delta = 7,90$; 4H (s) à $\delta = 8,20$. En partant de 20 mg de photooxyde **1P** et 10 mg d'oxyde de platine [technique générale d'hydrogénation voir²⁷] selon Adams, on récupère 17 mg de diol *cis* **14P** (Rdt. = 85%), identique à celui obtenu ci-dessus.

Pentacène **2P**

570 mg de diol **14P** sont mis dans 45 cm^3 d'acide acétique, on ajoute 550 mg d'iode de potassium, 50 mg d'hyposulfite de sodium et on porte au reflux 3 h à l'abri de la lumière. Après refroidissement, on filtre le pentacène; poids obtenu = 310 mg (Rdt. = 67%).

Cristaux bleus, F sublimation à partir de $290^\circ C$ (ΦNO_2) [$F_{sub} = 290-300^\circ C$ d'après²⁸].

Préparations des photooxydes

Photooxyde de pentacène **1P**.

Pour la technique générale voir.²⁷

On irradie en filtrant (solution aqueuse de bichromate de potassium $c = 20$ g/l, $e = 3$ cm, $\lambda_{trans} > 508$ nm), durant 4 h une solution contenant 161 mg de pentacène **2P** dissous dans 700 cm^3 de $CHCl_3$ additionnée de 1 cm^3 d'une solution de chlorhydrate d'hématoporphyrine ($c = 2$ g/l d'éthanol). On élimine l'hématoporphyrine en lavant la phase organique au bicarbonate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Cette solution est séchée sur $MgSO_4$, puis évaporée. On obtient 164 mg de photooxyde **1P** (Rdt. = 92%).

Epidioxy-6,13 dihydro-6,13 pentacène 1P. Cristaux incolores, $F_{dec.comp} = 222-223^\circ C$ (ΦH). Analyse: $C_{22}H_{14}O_2$ (C,H). UV (THF): λ_{max} nm (log ϵ): 327 (3,03); 317 (3,07); 312 (3,12); 308 (3,12); 270 (4,63); 250 (4,89). IR (KBr) $\bar{\nu} cm^{-1}$: 1610, 1500, 1450. RMN ($CDCl_3$, TMS): 2H (H_6-H_{13} , s) à $\delta = 6,28$; 4H (m) à $\delta = 7,55$; 4H (m) à $\delta = 7,82$; 4H (s) à $\delta = 7,89$.

Photooxydes **1dP** et **15** du diphenyl-6,13 pentacène

On irradie en filtrant (solution aqueuse de bichromate de potassium $c = 5$ g/l, $e = 3$ cm, $\lambda_{trans} > 440$ nm) une solution contenant 1 g de diphenyl-6,13 pentacène **2dP**¹¹ dissous dans 500 cm^3 de chloroforme. On arrête l'irradiation lorsque la couleur initiale rouge violacée a disparu (durée de l'ordre de 2 à 3 mn). Après évaporation du solvant, les cristaux sont lavés de nombreuses fois au cyclohexane. On obtient ainsi un premier jet de 0,89 g de photooxyde **1dP**. Les liqueurs mères sont chromatographiées sur colonne de silice d'activité III; on obtient 40 mg de photooxyde **1dP** par une élution cyclohexane- CH_2Cl_2 (70-30) et 50 mg de photooxyde latéral **15** par une élution cyclohexane- CH_2Cl_2 (50-50).

Bilan global de photooxygénation: 980 mg (Rdt. = 92%), 930 mg de **1dP** (Rdt. = 87%), 50 mg de **15** (Rdt. = 5%).

Epidioxy-6,13 diphenyl-6,13 dihydro-6,13 pentacène 1dP. Cristaux incolores, $F_{dec.comp} = 221-222^\circ C$ (cyclohexane). Analyse: $C_{34}H_{22}O_2$ (C,H). UV (éther): λ_{max} nm (log ϵ): 327 (2,63); 322 (2,61); 317 (2,76); 312 (2,96); 308 (3,02); 280 (4,12); 272 (4,23); 244 (4,89). RMN ($CDCl_3$, HMDSO): 4H (m) à $\delta = 7,50$; 10H (s) à $\delta = 7,70$; 8H (m) à $\delta = 7,85$. IR (KBr): $\bar{\nu} cm^{-1}$: 1600, 1495, 1445, 1345.

Epidioxy-5,14 diphenyl-6,13 dihydro-5,14 pentacène 15. Cristaux incolores, $F_{dec.comp} = 271-272^\circ C$ (éther). Analyse: $C_{34}H_{22}O_2$ (C,H). UV (THF): 386 (3,54); 366 (3,64); 349 (3,48); 332 (3,22); 316 (2,91); 279 (4,71); 236 (4,14). IR (KBr): $\bar{\nu} cm^{-1}$: 1600, 1595, 1440. RMN ($CDCl_3$, HMDSO): 2H (H_4-H_{14} , s) à $\delta = 6,00$; 10H (s) à $\delta = 7,32$; 8H (m) à $\delta = 7,72$; 2H (s) à $\delta = 8,22$.

Quinone **16**

10 mg de photooxyde **15** sont portés au reflux 20 mn dans 20 cm^3 de potasse alcoolique à 10%. On neutralise par HCl à 10% et extrait à l'acétate d'éthyle. Après le traitement usuel, on recueille 10 mg de quinone **16**, $F_{inst} = 331-332^\circ C$ (Rdt. = 100%) identifiée à un échantillon authentique (F, IR) préparé selon.¹² Un chauffage de **15** dans la pyridine aboutit quantitativement à la quinone **16**.

Diol **14dP**

En partant de 14 mg de photooxyde **1dP** et 7 mg de Palladium sur charbon, sous hydrogène, on obtient 12 mg de diol *cis* **14dP** (Rdt. = 86%), $F_{inst} = 305-306^\circ C$ (xylène) identique à un échantillon préparé selon.⁶

Photooxyde **1tP** du tétraphényl-5,7,12,14 pentacène

On expose à la lumière solaire une solution de 1,368 g de tétraphényl-5,7,12,14 pentacène **2tP** dissous dans 250 cm^3 de chloroforme. Après décoloration, la solution est concentrée. On recueille 1,395 g de photooxyde **1tP** après lavage des cristaux à l'éther (Rdt. = 97%).

Epidioxy-6,13 tétraphényl-5,7,12,14 dihydro-6,13 pentacène 1tP. Cristaux incolores, $F_{dec.comp} = 309-310^\circ C$ (pyridine)

[F = 310°C d'après⁶ et F = 250°C d'après¹¹]. UV (THF): λ_{\max} nm (log ϵ): 293 (4,43); 264 (4,85). IR (KBr): $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1600, 1495, 1440, 1370. RMN (CDCl₃, TMS): 2H (H₆-H₁₃, s) à δ = 6,20; 20H (m) à δ = 7,38; 4H (m) à δ = 7,65.

Thermolyses des photooxydes

Cas du photooxyde de pentacène 1P

On chauffe au reflux, sous azote, 50 cm³ de solvant. On ajoute goutte à goutte en 15 mn une solution de 164 mg de 1P dans 50 cm³ de solvant. 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 pentacènequinone 5P. Les liqueurs mères sont chromatographiées, et on isole par ordre d'éluant (éluant chloroforme) l'acétal bicyclique 9P, F_{inst} = 236–237°C, et la pentacènequinone 5P, F_{subl} = 394°C. [F = 394°C d'après²⁶]. La durée du chauffage et les rendements en produits isolés sont mentionnés au Tableau 1.

Epoxy-7,14 dihydro-7,14 dinaphto [2,3-b:2',3'-e] oxépinne 9P. Cristaux incolores, F_{inst} = 236–237°C (ΦH). Analyse: C₂₂H₁₄O₂ (C, H). UV (THF): λ_{\max} nm (log ϵ): 337 (3,55); 322 (3,49); 308 (3,30); 279 (4,11); 268 (4,18); 248 (4,81); 243 (4,76). IR (KBr) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1645, 1610, 1500, 1460. RMN (CDCl₃, TMS): 1H (s) à δ = 6,13; 1H (s) à δ = 6,80; 12H (m) à δ = 7,50.

Cas du photooxyde 1dP du diphenyl-6,13 pentacène

On chauffe au reflux, sous azote, 50 cm³ de solvant. On ajoute goutte à goutte en 15 mn une solution de 200 mg de 1dP dans 100 cm³ de solvant. Après élimination du solvant, le résidu est chromatographié (éluant: cyclohexane/éther: 99/1) et on isole par ordre d'éluant: l'hydrocarbure 2dP, F_{inst} = 328°C [F = 328°C d'après⁶], le furo-furanne 13dP, F_{inst} = 222–223°C, le diéther 8dP, F_{inst} = 251–252°C, et l'acétal bicyclique 9dP, F_{inst} = 275–276°C. La durée du chauffage et les rendements en produits isolés sont mentionnés au Tableau 2.

Diphenyl-5b,12b dihydro-5b,12b dinaphto [2',3'-d:2'',3''-4,5] furo [3,2-b] furanne 13dP. Cristaux incolores, F_{inst} = 222–223°C (CH₃COOC₂H₅-CH₃OH). Analyse: C₃₄H₂₂O₂ (C, H). UV (éther): λ_{\max} nm (log ϵ): 340 (3,87); 326 (3,79); 291 (3,91); 279 (4,16); 268 (4,21); 247 (4,84); 241 (4,95); 227 (4,98). IR (KBr) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1640, 1510, 1465. RMN (CDCl₃, HMDSO): 10 H (s) à δ = 7,10; 6H (m) à δ 7,43; 6H (m) à δ 7,81.

Diphenyl-5b,13a dihydro-5b,13a dinaphto [2',3'-e:2'',3''-3,4] cyclobuta [1,2-b] [dioxinne-1,4] 8dP. Cristaux incolores, F_{inst} = 251–252°C (CH₃COOC₂H₅-CH₃OH) [F_{inst} = 248–250°C d'après⁶]. Analyse: C₃₄H₂₂O₂ (C, H). UV (éther): λ_{\max} nm (log ϵ): 327 (3,59); 322 (3,62); 312 (3,58); 308 (3,60); 295 (3,87); 275 (4,03). IR (KBr) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1595, 1510, 1470. RMN (CDCl₃, HMDSO): 10 H (s) à δ = 7,03; 10 H (m) à δ = 7,45; 2H (s) à δ = 7,96.

Diphenyl-7,14 epoxy-7,14 dihydro-7,14 dinaphto [2,3-b:2',3'-e] oxépinne 9dP. Cristaux incolores, F_{inst} = 275–276°C (CH₃COOC₂H₅-CH₃OH). Analyse: C₃₄H₂₂O₂ (C, H). UV (éther): λ_{\max} nm (log ϵ): 339 (3,53); 323 (3,46); 305 (3,31); 280 (3,73); 268 (3,82); 250 (4,95). IR (KBr) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1640, 1610, 1500, 1460, 1440. RMN (CDCl₃, HMDSO): 22H (m) à δ = 7,50.

Cas du photooxyde 1tP du tétraphényl-5,7,12,14 pentacène

On chauffe au reflux, sous azote, 50 cm³ de solvant. On ajoute goutte à goutte une solution de 150 mg de 1tP dans 100 cm³ de solvant. Puis même mode opératoire que cidessus. On isole par ordre d'éluant (cyclohexane/CH₂Cl₂: 60/40) le diéther 8tP, F_{inst} = 313°C et l'acétal bicyclique 9tP, F_{inst} = 223°C. Les rendements en produits isolés sont mentionnés au Tableau 3.

Tétraphényl-5,7,12,14 dihydro-5b,13a dinaphto [2',3'-e:2'',3''-3,4] cyclobuta [1,2-b] [dioxinne-1,4] 8tP. Cristaux incolores, F_{inst} = 313°C (ΦH) [F_{inst} = 316–317°C d'après⁶]. Analyse: C₄₄H₃₀O₂ (C, H). UV (THF): λ_{\max} nm (log ϵ): 333 (4,29); 320 (4,32); 308 (4,34); 253 (4,90); 248 (4,88) IR (KBr)

$\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1600, 1515, 1495, 1450. RMN (C₅D₅N, HMDSO): 2H (s) à δ = 5,86; 28H (m) à δ = 7,50.

Tétraphényl-5,8,13,15 epoxy-7,14 dihydro-7,14 dinaphto [2,3-b:2',3'-e] oxépinne 9tP. Cristaux incolores, F_{inst} = 223°C (ΦH). Analyse: C₄₆H₃₀O₂ (C, H). UV (THF): λ_{\max} nm (log ϵ): 349 (3,75); 332 (3,74) 291 (4,25); 236 (4,77). IR (KBr) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1600, 1495, 1440, 1375. RMN (CDCl₃, HMDSO): 1H (s) à δ = 6,36; 1H (s) à δ = 6,53; 28H (m) à δ = 7,50.

Etablissement des structures des composés nouveaux

Transformations chimiques

Bromation du diéther 8dP

A une solution de 50 mg de 8dP dans 5 cm³ de CHCl₃ on ajoute 200 mg de Na₂CO₃ en poudre puis 10 cm³ de solution de brome dans CHCl₃ (c = 20 g/l). On suit par CCM analytique (éluant: cyclohexane/acétate d'éthyle: 95/5) la disparition du produit de départ (environ 4h). Ensuite on lave la phase organique par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Enfin le traitement usuel fournit 52 mg de dérivé 18 (Rdt. = 89%).

Bromo-7 diphenyl-5b,13a dihydro-5b,13a dinaphto [2',3'-e:2'',3''-3,4] cyclobuta [1,2-b] [dioxinne-1,4] 18. Cristaux incolores, F_{inst} = 269–270°C (THF-C₂H₅OH). Analyse: C₃₄H₂₁O₂Br (C, H, Br). UV (THF): λ_{\max} nm (log ϵ): 330 (3,51); 322 (3,64); 314 (3,57); 290 (4,13); 280 (4,12); 269 (4,06). IR (KBr) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1600, 1495, 1440. RMN (CDCl₃, HMDSO): 16H (m) à δ = 7,20; 5H (m) à δ = 7,95.

Bromation de 18

A une solution de 41 mg de 18 dans 5 cm³ de chloroforme on ajoute 200 mg de Na₂CO₃ en poudre puis 8 cm³ de solution de brome dans (CHCl₃ (c = 20 g/l). La disparition de 18 (suivie par CCM) est complète en 4 jours. La phase organique est lavée par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après le traitement habituel, on obtient 43 mg de 19 (Rdt. = 88%).

Dibromo-7,12 diphenyl-5b,13a dihydro-5b,13a dinaphto [2',3'-e:2'',3''-3,4] cyclobuta [1,2-b] [dioxinne-1,4] 19. Cristaux incolores, F_{inst} = 281–282°C (THF-C₂H₅OH). Analyse: C₃₄H₂₀O₂Br₂ (C, H, Br). UV (éther): λ_{\max} nm (log ϵ): 333 (3,35); 322 (3,68); 308 (3,99); 296 (4,13); 287 (4,15); 278 (4,11); 228 (5,03). IR (KBr) $\bar{\nu}$ cm⁻¹: 1495, 1450, 1425. RMN (CDCl₃, HMDSO): 14H (m) à δ = 7,25; 2H (s) à δ = 7,95; 4H (m) à δ = 8,00.

Scission de 19 par BBr₃

A une solution de 43 mg de 19 dans 8 cm³ de CHCl₃ anhydre on ajoute 0,5 cm³ de BBr₃. Après 15 mn on verse sur un mélange eau/glace puis extrait à l'éther. La phase organique, lavée à l'eau, est séchée sur MgSO₄. Après filtration on ajoute 10 cm³ d'une solution étherée de diazométhane. On sépare par CCM (éluant: CH₂Cl₂/cyclohexane: 30/70) 22 mg de dibenzoyl-2,3 naphthalène 20, F_{inst} = 145°C (Rdt. = 95%) [F = 145°C d'après¹⁶] (R_f = 0,3) et 8 mg de dibromo-1,4 diméthoxy-2,3 naphthalène 21, F_{inst} = 78°C (Rdt. = 33%) [F = 76–78°C d'après¹⁷] (R_f = 0,7).

Scission de 8tP par BBr₃

A une solution de 84 mg de 8tP dans 35 cm³ de CH₂Cl₂ anhydre on ajoute 0,5 cm³ de BBr₃. Après 1 h on verse sur un mélange eau/glace puis extrait à l'éther. La phase organique, lavée à l'eau est séchée sur MgSO₄. Après filtration on ajoute 10 cm³ d'une solution étherée de diazométhane. On sépare par CCM (éluant: CH₂Cl₂/cyclohexane: 40/60) 48 mg de dibromé trans 22, F_{inst} = 197–198°C (Rdt. = 76%) [F = 198,5°C d'après¹⁹ et F = 145°C d'après²⁰] (R_f = 0,8) et 15 mg de diméthoxy-2,3 diphenyl-1,4 naphthalène 23. F_{inst} = 184–185°C (Rdt. = 33%) [F = 179–180°C d'après¹⁸] (R_f = 0,3).

Etudes en RMN ¹³C

Les spectres ont été enregistrés sur des appareils Varian CFT 20 et XL 100. Les composés ont été étudiés généralement en solution $c \leq 0,2$ M dans CDCl₃, TMS; les solvants utilisés pour **9dP** et **8tP** sont respectivement THF (D₆) et C₆D₆. **8tP** étant très peu soluble, le seul signal identifiable est celui des carbones alicycliques.

Analyse des spectres non découplés selon Whipple:²² les déplacements chimiques en RMN ¹H et ¹³C sont dans un premier temps corrélés par une série d'enregistrements hors résonance. Les spectres non découplés expérimentaux et théoriques sont ensuite comparés. Les spectres théoriques sont simulés et tracés par un programme LAOCOON III adapté à un ordinateur IBM 1130. Les valeurs des constantes de couplage J_c sont dues à Günther.²³

Références des composés précédemment décrits:

- Série de l'anthracène: **8A**, **9A**.^{3,15}
- Série du diphenyl-9,10 anthracène: **8dA**, **9dA**, **13dA**.¹⁴
- Série du naphtacène: **9N**.⁴
- Série du diphenyl-5,12 naphtacène: **8dN**, **24**.⁵

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Ch. Dufraisse, Ch. Moureu et P. M. Dean, *C. R. Acad. Sci.* **182**, 1584 (1926).
- ²N. J. Turro, M. F. Chow et J. Rigaudy, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1300 (1979).
- ³J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *Tetrahedron* **34**, 73 (1978); A. Defoin, J. Baranne-Lafont et J. Rigaudy, *Ibid.* **34**, 83 (1978).
- ⁴J. Rigaudy et D. Sparfel, *Tetrahedron* **34**, 113 (1978).
- ⁵J. Rigaudy et D. Sparfel, *Tetrahedron* **34**, 2263 (1978).
- ⁶A. Etienne et C. Beauvois, *C. R. Acad. Sci.* **239**, 64 (1954).
- ⁷G. Badger, R. Pearcc, H. Rodda et T. Walker, *J. Chem. Soc.* 3151 (1954).
- ⁸W. Adam, *Angew. Chem., Int. Ed.* **13**, 619 (1974). Voir aussi: I. Saito et T. Matsuura "The Oxidations of Electron-Rich Aromatic Compounds" dans "Singlet Oxygen", Ed. M. H. Wasserman et R. W. Murray, Acad. Press. Inc., New York, 1979, p. 528.
- ⁹E. Clar et Fr. John, *Chem. Ber.* **63**, 2967 (1930).
- ¹⁰N. Kornblum et H. E. de la Mare, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 880 (1951).
- ¹¹C. F. H. Allen et A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1253 (1942).
- ¹²M. P. Cava et J. P. Van Meter, *J. Org. Chem.* **34**, 538 (1969).
- ¹³B. Stevens, S. R. Perez et J. A. Ors, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6846 (1974).
- ¹⁴J. Rigaudy, C. Brelière et P. Scribe, *Tetrahedron Letters* 687 (1978).
- ¹⁵J. Rigaudy, A. Defoin et J. Baranne-Lafont, *Angew. Chem., Int. Ed.* **18**, 413 (1979).
- ¹⁶J. D. Loudon et A. D. B. Sloan, *J. Chem. Soc.* 3262 (1962).
- ¹⁷F. Bell et K. R. Buck, *J. Chem. Soc.* 4626 (1963).
- ¹⁸D. W. Jones et R. L. Wife, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1 (1974).
- ¹⁹M. P. Cava et B. Hwang, *Tetrahedron Letters* 2297 (1965).
- ²⁰C. D. Nenitzescu, M. Avram, I. G. Dinulescu et G. Mateescu, *Annalen* **653**, 79 (1962).
- ²¹E. K. G. Schmidt, L. Brenner et R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3240 (1970).
- ²²E. B. Whipple, *Org. Mag. Res.* **10**, 23 (1977).
- ²³H. Günther, H. Schmickler et G. Jikeli, *J. Mag. Res.* **11**, 344 (1973).
- ²⁴W. Adcock, B. Gupta et W. Kitching, *J. Org. Chem.* **41**, 1498 (1976).
- ²⁵H. Günther, G. Jikeli, H. Schmickler et J. Prestieu, *Ang. Chem., Int. Ed.* **12**, 762 (1973).
- ²⁶W. Ried et F. Anthöfer, *Angew. Chem.* **65**, 601 (1953).
- ²⁷J. Rigaudy et D. Sparfel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 742 (1977).
- ²⁸E. Clar et Fr. John, *Chem. Ber.* **62**, 3021 (1929).