

## PHOTO-OXYGÉNATION D'AMINES AROMATIQUES ENDOPEROXYDES D'AMINO-9 ANTHRACÈNES

JEAN SANTAMARIA et JEAN RIGAUDY\*

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

(Received in France 7 May 1979)

**Résumé**—Les amines tertiaires *méso*-anthracéniques, phénylée **1a** et méthoxylée **1b** en 10, fournissent par photo-oxygénation directe les endoperoxydes *méso* correspondants **2a** et **2b**. Ces derniers se révèlent particulièrement instables du fait de leur extrême sensibilité aux attaques nucléophiles. On décrit diverses réactions d'ouverture et discute le mécanisme de photo-oxygénation.

**Abstract**—The direct photo-oxygenation of 10-phenyl and 10-methoxy-9-dimethylaminoanthracenes **1a** and **1b** gives the corresponding 9,10-endoperoxides **2a** and **2b**. The latter are unstable owing to their high reactivity towards nucleophiles.

Les amines sont susceptibles d'interagir avec l'oxygène singulet par deux processus qui peuvent se dérouler simultanément: une désactivation physique et une réaction chimique.<sup>1-3</sup> Avec les amines aliphatiques ou alicycliques tertiaires, la réaction, quand elle est possible, conduit à des produits de désalkylation ou d'oxydation et la formation transitoire d'un hydroperoxyde  $\alpha$ -aminé, issu selon les auteurs d'un radical-cation<sup>1</sup> ou d'un ion immonium<sup>4</sup> paraît très plausible car elle justifie les transformations observées.

Dans le cas des amines aromatiques, telles que les N,N-diméthylanilines, si l'effet de désactivation physique a été largement étudié,<sup>3</sup> la nature des intermédiaires de la réaction chimique éventuellement constatée demeure plus incertaine. Ainsi, pour expliquer que l'oxygénation photosensibilisée de la diméthyl-4,5-N,N,N',N'-tétraméthyl-*o*-phénylène diamine dans le méthanol conduit en faible proportion à une bis-diméthylamino-époxyénone, il a été supposé qu'il se produisait tout d'abord une cyclo-addition 1-4 d'oxygène fournissant un endoperoxyde transitoire qui subirait ensuite une isomérisation en diépoxyde suivie de migrations d'hydrogène.<sup>5</sup> Toutefois on s'attendrait plutôt à ce qu'un endoperoxyde de type dihydrobenzénique évolue préférentiellement par rétro-dissociation et sa formation dans la réaction précédente reste par suite hypothétique.

Les dérivés anthracéniques se prêtent plus aisément à l'étude des intermédiaires que leurs analogues moins

condensés et pour notre part nous avons montré précédemment que le diméthylamino-1-diphényl-9,10-anthracène fournit par photo-oxygénation directe un endoperoxyde 1-4 isolable mais qui subit très rapidement en solution deux séries concurrentes de transformations impliquant l'une et l'autre la double liaison en 2-3<sup>6</sup> (voir Fig. 1). En vue de mieux connaître les propriétés de tels endoperoxydes, il était indiqué d'examiner la photo-oxygénation d'amino-9-anthracènes chez lesquels les transformations précédentes semblaient impossibles.

### RÉSULTATS

Nous avons choisi comme premier exemple le diméthylamino-9-phényl-10-anthracène **1a**, préparé par méthylation de l'amine primaire correspondante.<sup>7</sup>

Nous avons tout d'abord vérifié que contrairement aux amines primaires et secondaires de cette série,<sup>7,8</sup> l'amine **1a** ne s'autoxyde pas. En solution dans l'éther à l'obscurité elle ne présente aucune modification notable après un barbotage d'oxygène d'une durée de deux jours. Par contre, si l'on soumet à l'irradiation d'un arc au mercure haute pression (Philips SP 500), filtrée par une solution de NaNO<sub>2</sub> ( $\lambda$  transmises  $\geq 400$  nm), une solution étherée de l'amine **1a**, refroidie à  $-70^\circ$ , on observe une décoloration rapide de la solution et la formation d'un précipité incolore. Les cristaux, isolés à basse température, se

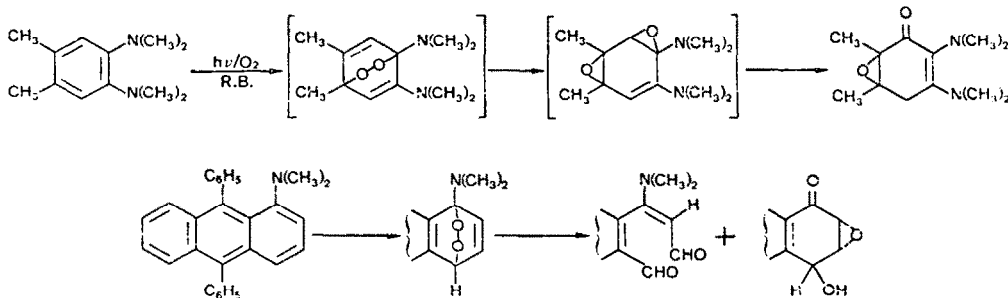


Fig. 1.

dégradent immédiatement à l'air ambiant; ils se décomposent instantanément sur bloc de Maquenne vers 125–130° en produisant un claquement sec.

Les données physiques correspondent bien à la structure d'endoperoxyde *méso* **2a** pour le composé obtenu. En particulier le spectre UV, enregistré dans l'éther, au-dessous de 0°, est très comparable à celui du photooxyde de méthoxy-9 phényl-10 anthracène<sup>9</sup> et le spectre de RMN <sup>1</sup>H, enregistré dans l'acétone (D<sub>6</sub>), à -10°, montre bien à côté du massif des hydrogènes aromatiques, le singulet correspondant aux deux méthyles.

De même que les autres endoperoxydes 9,10 arylés en *méso*, le photooxyde **2a** est susceptible de se dissocier thermiquement; on observe en effet une régénération partielle de l'amine de départ (Rdt 30%) en le projetant dans l'*o*-dichlorobenzène à l'ébullition.

Par ailleurs, ainsi que le laissait prévoir sa structure, le photooxyde **2a** s'hydrolyse quantitativement en céto-hydroperoxyde **3a** lorsqu'on le traite par HCl 10% ou qu'on le dépose à froid (-10° à -20°) sur une couche mince de silice.

Plus remarquable est son extrême sensibilité aux attaques nucléophiles, et en particulier à celle de l'eau, qui découle de sa nature de peroxyamine. Les solutions de photooxyde **2a** dans les solvants usuels, abandonnées durant 48 hr à température ambiante à l'obscurité, conduisent toujours à un mélange de trois composés en proportions très constantes: la phényl-hydroxyanthrone **4a** (Rdt 53 à 70%), l'*o*'-hydroxy *o*-dibenzoylbenzène **5** (Rdt 6 à 11%) et l'antraquinone **6** (Rdt 5–10%) (voir Fig. 2). Ces composés dérivent manifestement du céto-hydroperoxyde **3a** issu de la coupure hydrolytique de **2a** par des traces d'eau; on a montré précédemment<sup>10</sup> qu'ils se forment dans la décomposition photochimique ou acido-catalysée de **3a**. Toutefois, dans le cas présent les proportions relatives ne sont pas les mêmes et le produit largement dominant est la phényl-hydroxyanthrone **4a**. Il est clair que le céto-hydroperoxyde **3a** se trouve essentiellement réduit par la diméthylamine libérée lors de l'hydrolyse du groupement amino-éther.

La réduction d'hydroperoxydes par les amines a déjà été relevée dans divers cas<sup>11</sup> et on vérifie ici que l'addition d'une goutte (≈ 0,05 cm<sup>3</sup>) de diéthylamine ou de triéthylamine anhydres à une solution étherée du céto-hydroperoxyde **3a** le réduit quantitativement en céto **4a** (Rdt = 98%). Le résultat est d'ailleurs le même si l'on ajoute l'amine à une solution, refroidie à -20°, du photooxyde **2a** dans l'éther. De plus, l'action

réductrice de l'amine sur **3a** se trouvant évidemment inhibée en présence d'eau oxygénée, si l'on traite par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% la solution froide de **2a** dans l'éther, on peut ensuite isoler le céto-hydroperoxyde **3a** en rendements élevés (86%).

Une sensibilité analogue se manifeste vis à vis du méthanol qui s'additionne instantanément sur **2a** lorsqu'on l'ajoute au photooxyde en solution dans l'éther. Le spectre de RMN de celle-ci montre qu'il se forme en proportions très inégales (≈ 90/10) les deux stéréoisomères correspondant à la structure **8**. En opérant en présence d'eau oxygénée, on peut même isoler à l'état cristallisé le mélange de ces deux stéréoisomères qui fournit quantitativement le céto-hydroperoxyde **3a** si on l'hydrolyse par HCl 10% (voir Fig. 3). La présence d'eau oxygénée est impérative car elle permet d'inhiber l'action réductrice des traces de diméthylamine libérée lors de l'hydrolyse du groupement amino-éther.

Cette méthanolyse immédiate des endoperoxydes aminés a été observée dans le laboratoire sur le diméthylamino-1 diphenyl-9,10 anthracène.<sup>12</sup> Par ailleurs, ce même comportement a été mis en évidence lors de la photo-oxygénation de pyrroles<sup>13,14</sup> et de diazépines.<sup>15</sup>

Au vu de ces résultats, on peut se demander si dans le cas de la photo-oxygénation de la diamine benzénique mentionnée précédemment<sup>5</sup> la première étape d'un processus d'évolution impliquant un endoperoxyde ne serait pas une solvolysé de celui-ci par le méthanol.

La réactivité du photooxyde **2a** vis à vis des nucléophiles est encore illustrée par l'action de KCN, effectuée dans le méthanol en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On obtient dans ce cas un seul composé **9** dont la structure stérique est indéterminée mais qui correspond bien à la fixation de CN<sup>-</sup> sur le cation immonium **7**.

Si le photooxyde **2a** et ses dérivés d'addition présentent une notable instabilité, qui rend d'ailleurs leur manipulation difficile, cette instabilité est plus grande encore dans le second cas étudié, celui du diméthylamino-9 méthoxy-10 anthracène **1b**.

L'amine **1b** ne s'autoxyde pas elle non plus à l'obscurité, toutefois, sa solution dans l'éther, jaune, se décolore par irradiation UV (Philips SP 500) à l'air à -70°. Le produit formé est certainement l'endoperoxyde **2b** mais sa dégradation très facile en anthraquinone ne permet pas de l'isoler pur à l'état cristallisé, ni même de la caractériser par son spectre de RMN en solution. Une preuve de sa présence dans la solution de photo-oxygénation est apportée en

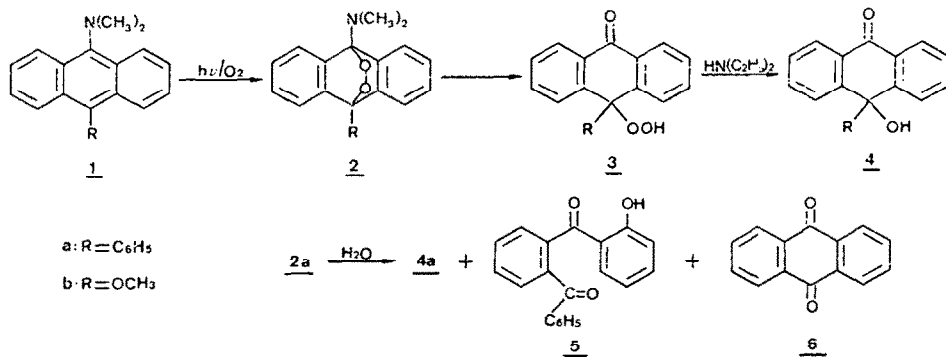


Fig. 2.

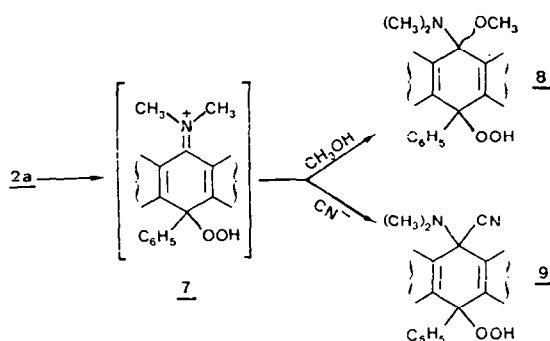


Fig. 3.

hydrolysant celle-ci par HCl à 1% dans le dioxanne en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il se forme alors le méthoxyhydroperoxyde **3b**<sup>16</sup> qu'on peut doser par RMN dans le mélange réactionnel (50 à 60%) et même isoler à l'état cristallisé (Rdt  $\approx$  35%).

#### DISCUSSION

Les résultats précédents montrent qu'en série anthracénique un substituant diméthylamino en *méso*, de même qu'en position 1, favorise l'addition de l'oxygène singulet sur le système conjugué plutôt que de subir pour son propre compte une désalkylation comme c'est le cas en série aliphatique.

L'addition de l'oxygène qui conduit aux endoperoxydes du type **2** peut résulter d'une cyclo-addition concertée de  $^1\text{O}_2$  ou d'une réaction en deux temps qui implique la formation transitoire d'une forme zwitterionique se cyclisant ultérieurement. Il a été supposé que des peroxydes zwitterioniques analogues pouvaient se former dans la photo-oxygénation d'autres systèmes enrichis en électrons tels que les énamines<sup>17</sup> ou les indoles N-substitués.<sup>18-20</sup> Toutefois, on n'a comme dans le cas présent aucune preuve de leur formation. Il a même été établi récemment<sup>21</sup> que le peroxyde instable issu de la photo-oxygénation à basse température d'un indole tertibutylé possède la structure d'un dioxétanne et non pas celle d'un zwitterion. La forme peroxyde cyclique semble donc plus stable que la forme

zwitterionique ouverte même dans le cas d'un dioxétanne et on ne peut par suite trancher entre les deux types d'addition.

De plus un autre mécanisme est à considérer car selon divers auteurs<sup>2,4,22-24</sup> avec les substrats riches en électrons, tels que les amines, la photo-oxygénation peut impliquer comme première étape un transfert d'électron entre l'amine et l'oxygène singulet plutôt qu'une addition directe de ce dernier. Ici le transfert conduirait au radical cation de l'amine **10** et à l'anion superoxyde  $\text{O}_2^-$  susceptibles de se recombiner ensuite pour donner le photooxyde **2a** (voir Fig. 4).

A ce propos nous avons constaté que l'amine **1a**, photo-oxygénée en présence de dicyano-9,10 anthracène (DCA) dans l'acétonitrile selon la méthode récente de Foote,<sup>25</sup> conduit également et de manière quasi instantanée au photooxyde **2a**. Par rapport à la photo-oxygénation directe l'accélération dans ces conditions serait au moins d'un facteur 10. Compte tenu de l'oxydabilité de **1a**, ce résultat paraît s'accorder avec le mécanisme proposé qui suppose dans un premier temps un transfert d'électron entre l'amine et le DCA excité. La formation de l'endoperoxyde résulterait ensuite d'une fixation sur le radical-cation de l'amine **10**, de l'anion superoxyde ( $\text{O}_2^-$ ) issu cette fois-ci d'une réduction de l'oxygène fondamental triplet ( $^3\text{O}_2$ ) par le radical-anion DCA<sup>-</sup>.

L'identité du produit formé par les deux méthodes conduit à se demander si un transfert d'électron ne

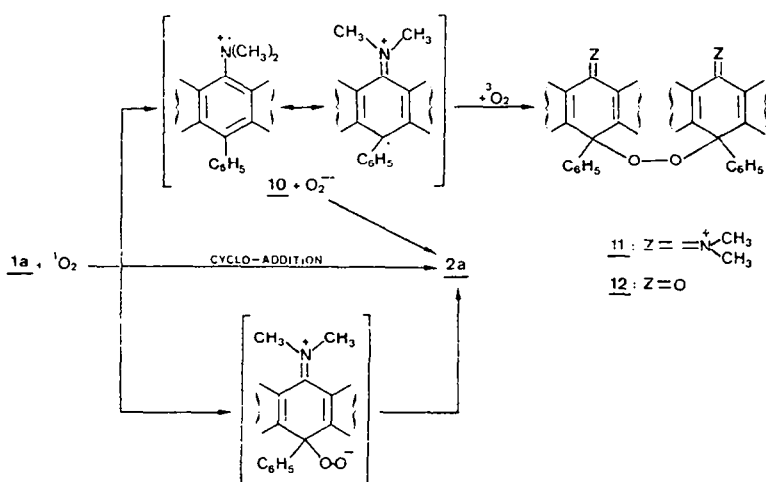


Fig. 4.

constitue pas également la première étape de la photo-oxygénation directe.

Il est difficile de trancher entre les deux processus et nos observations ne le permettent pas, toutefois il est à remarquer qu'au cours de la photo-oxygénation de l'amine **1a** on n'observe pas de produit correspondant à la réaction du radical-cation **10** sur l'oxygène fondamental, en l'occurrence le peroxyde dicationique symétrique **11** ou plutôt son produit d'hydrolyse, le peroxyde **12**.<sup>26</sup> Par ailleurs, on a vérifié qu'une oxydation électrochimique à électron effectuée dans l'acétonitrile et à l'air, sur électrode de Pt ( $E = 0,50$  V) conduit bien quantitativement, au peroxyde **12**, comme c'est le cas pour les amines primaires et secondaires de la série.<sup>27</sup> Le radical-cation **10**, s'il est formé au cours de la photo-oxygénation ne saurait donc avoir qu'une existence très transitoire, au sein d'une paire d'ions par exemple.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 257, les spectres UV sur un spectromètre Cary modèle 15, les spectres de RMN <sup>1</sup>H sur des appareils Varian A 60 et T 60 (CDCl<sub>3</sub>, TMS référence 0, déplacements chimiques  $\delta$  exprimés en ppm, (s) singulet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quadruplet, (m) multiplet. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe MS 50 AEI sous 70 eV. Les points de fusion ont été déterminés au bloc de Maquenne électrique. Tous les composés décrits ont fourni une analyse élémentaire correspondant à leur formule brute à  $\pm 0,3\%$ . Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice Merck GF 254.

### Préparation des amines

**Diméthylamino-9 phényl-10 anthracène 1a**. 1,1 g d' amino-9 phényl-10 anthracène préparé selon Réf. 7, ( $F = 163^\circ$ ) en solution dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène sont additionnés de 100 cm<sup>3</sup> d'eau contenant 10 g de NaHCO<sub>3</sub>. Sous atmosphère d'azote et agitation magnétique, à la température ambiante, on ajoute 20 cm<sup>3</sup> de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durant 7 hr environ, 40 cm<sup>3</sup> de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont encore ajoutés par petites fractions. Après une nuit où l'agitation et le barbotage d'azote sont maintenus, on observe un précipité incolore. L'addition de 30 g de NaOH en pastilles est suivie au bout de 4 hr d'une extraction, selon les procédés habituels avec AeOEt, qui fournit 0,940 g de cristaux de couleur jaune-vert. Par recristallisation dans CH<sub>3</sub>CN on obtient 0,592 g de **1a** (Rdt = 49%) C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N: F 171-172°.

Les eaux mères chromatographiées sur colonne d'alumine standardisée Merck fournissent encore 0,117 g de **1a** (Rdt total 58%). UV (Et<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 393 (3,86), 373 (3,83), 353 (3,62), 257 (4,91), 253 (ép. 4,87). RMN: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s)  $\delta = 3,30$  (6H), H aromatiques (m) centré sur  $\delta = 7,32$  (11H); H<sub>1</sub>-H<sub>8</sub> (d)  $\delta = 8,26$  (2H).

**Diméthylamino-9 méthoxy-10 anthracène 1b**. Mode opératoire similaire au précédent. A 3,35 g de chlorhydrate de l' amino-9 méthoxy-10 anthracène préparé selon Réf. 28 ( $F = 260^\circ$ , décomp) en solution dans 150 cm<sup>3</sup> de benzène, on ajoute 28 g de NaHCO<sub>3</sub> dans 150 cm<sup>3</sup> d'eau, puis 56 cm<sup>3</sup> de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solution devient jaune. Au bout d'une heure une nouvelle addition de 30 cm<sup>3</sup> de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fait disparaître le précipité floconneux qui s'était formé. Après une nuit, on ajoute 50 g de NaOH en pastilles et on réalise une extraction classique à l'éther. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur colonne. On isole 2,340 g de cristaux jaune-vert de **1b** (Rdt = 60%) - C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON; F = 120°. UV (Et<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 397 (3,68), 375 (3,92), 356 (3,86), 338 (3,68), 257 (ép. 4,83), 252 (5,14). RMN: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s)  $\delta = 3,19$  (6H); OCH<sub>3</sub> (s)  $\delta = 4,06$  (3H); H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub> et H<sub>7</sub> (m)  $\delta = 7,39$  (4H); H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> et H<sub>8</sub> (m)  $\delta = 8,26$  (4H).

### Photo-oxygénation de 1a

Le diméthylamino-9 épidoxy-9,10 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène **2a**. 0,140 g de **1a** en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sont introduits dans une fiole en pyrex plongée dans un bain à  $-70^\circ$ . On maintient un barbotage d'O<sub>2</sub> et irradie pendant 2h 15 à l'aide d'une lampe Philips SP 500 dont le faisceau traverse un filtre liquide (solution aqueuse de NaNO<sub>2</sub> à 10g/l,  $\lambda_{\text{trans}} \geq 400$  nm). La solution s'est décolorée et on observe la formation de cristaux incolores qui précipitent. L'éther est éliminé à froid sous vide et les cristaux obtenus sont lavés avec 2 cm<sup>3</sup> d'éther froid. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (F 125-130°, décomp.). Pas d'analyse du fait de l'instabilité. IR (nujol)  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ : absence d'absorption au-delà de 1600. UV (Et<sub>2</sub>O) (au-dessous de 0°)  $\lambda_{\max}$  nm: 256; 263; 275. RMN (acétone D<sub>6</sub>,  $-10^\circ$ ): N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s)  $\delta = 3,17$  (6H), H aromatiques (m) centré sur  $\delta = 6,94$  (11H), H<sub>1</sub>-H<sub>8</sub> (m)  $\delta = 7,67$  (2H).

**Décomposition thermique du photooxyde 2a dans l'odichlorobenzène**. 0,056 g de **2a** sont projetés dans 4 cm<sup>3</sup> d'odichlorobenzène au reflux. Le ballon est refroidi rapidement pour éviter l'évolution éventuelle des produits formés. Après évaporation du solvant sous vide (1 mm de Hg), les produits formés sont séparés par CCM (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0,016 g de **1a** (Rdt: 31%); 0,005 g de **6** (Rdt: 14%); 0,007 g de **5** (Rdt: 13%); 0,012 g de **4a** (Rdt: 26%) identifiés à des échantillons authentiques, et 0,011 g de résines.

### Hydrolyse du photooxyde 2a

Par HCl 10%. A une solution froide ( $-30^\circ$ ) du photooxyde **2a**, préparé à partir de 0,042 g de **1a** dans 8 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute 1 cm<sup>3</sup> d'HCl 10%. On abandonne la solution quelques heures à la température ambiante et le mélange qui est obtenu au moyen d'une extraction habituelle par AcOEt fournit après séparation par CCM (éluant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 0,038 g de **3a** (Rdt: 99%) identifié à un échantillon authentique.

**Action de la silice**: Une solution froide du photooxyde **2a**, préparé à partir de 0,037 g de **1a** dans 5 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, est déposée sur une plaque de chromatographie sur SiO<sub>2</sub>. Après élution au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on obtient 0,033 g de **3a** (Rdt: 97%).

### Evolution du photooxyde 2a dans les solvants

Des solutions de **2a**, préparé à partir de 0,100 g de **1a** dans 10 cm<sup>3</sup> de solvant, sont abandonnées à la température ambiante et à l'obscurité durant 48 hr. Après évaporation du solvant, les résidus sont séparés par CCM (éluant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Résultats: (solvant: Rdt en produits isolés: **4a**, **5**, **6**): éther: 56/8/9; toluène: 53/10/6; acétone: 65/6/15; benzène: 60/11/5; CHCl<sub>3</sub>: 60/10/2; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 70/8/10.

### Réduction du céto-hydroperoxyde 3a par les amines

0,030 g de **3a** en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sont additionnés d'une goutte ( $\approx 0,05$  cm<sup>3</sup>) de NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ou N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> anhydres. Après 3 heures d'agitation, le résidu obtenu par évaporation du solvant est séparé par CCM (éluant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et conduit à 0,028 g de **4a** (Rdt: 98%).

### Inhibition de l'action réductrice des amines par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A une solution froide ( $-30^\circ$ ) de **2a**, préparé à partir de 0,078 g de **1a** dans l'éther, on ajoute 0,1 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30%. On abandonne à la température ambiante et à l'obscurité durant 24 hr, évapore le solvant puis par CCM (éluant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) on sépare 0,062 g de **3a** (Rdt: 86%).

### Addition de CH<sub>3</sub>OH sur le photooxyde 2a

N,N-Diméthyl hydroperoxy-10 méthoxy-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthracénamine-9 **8**. Une solution froide ( $-30^\circ$ ) de **2a**, préparé à partir de 0,088 g de **1a** dans l'éther, est additionnée de 2 cm<sup>3</sup> d'un mélange CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% (9:1). On laisse revenir à la température ambiante et après évaporation du solvant le résidu obtenu conduit, par cristallisation dans CH<sub>3</sub>CN, à 0,077 g de **8** (Rdt: 80%). C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, cristaux incolores (F 154°). Test des peroxydes (NH<sub>4</sub>I-CH<sub>3</sub>OH) positif. IR (Nujol)  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ : absence

d'absorption au-delà de 1600. UV (Et<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 259 (3,38), 263 (3,37), 296 (ép. 2,58). RMN: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s)  $\delta$  = 2,03 (6 H) (isomère minoritaire: 10%), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s)  $\delta$  = 2,33 (6 H) (isomère majoritaire: 90%), OCH<sub>3</sub> (s)  $\delta$  = 2,90 (3 H) (isomère majoritaire), OCH<sub>3</sub> (s)  $\delta$  = 3,10 (3 H) (isomère minoritaire), OOH (s large)  $\delta$  = 6,40 (échangeable par D<sub>2</sub>O), H aromatiques (m) centré sur  $\delta$  = 7,33 (11 H), H<sub>1</sub>-H<sub>8</sub> (m)  $\delta$  = 7,86 (2 H).

#### Hydrolyse de l'aminoéther 8

Mode opératoire selon Réf. 29-0,042 g de **8** en solution dans 5 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sont additionnés de 0,5 cm<sup>3</sup> HCl 10%. Après 2 hr d'agitation, la solution est étendue par l'eau et neutralisée par NaHCO<sub>3</sub> 10%. Une extraction habituelle à l'éther conduit à 0,035 g de **3a** (Rdt: 98%).

Obtention de la cyano-9 N,N,diméthyl hydroperoxy-10 phényl-10 dihydro-9,10 anthracénamine-9-9.

Une solution froide (-30°) de **2a**, préparé à partir de 0,075 g de **1a** dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, est additionnée de 0,060 g de KCN en solution dans 5 cm<sup>3</sup> d'un mélange CH<sub>3</sub>OH H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% (9/1). Après abandon durant 2 heures, la solution est concentrée à froid puis une extraction habituelle à l'éther conduit à un résidu qui, par cristallisation dans l'isopropanol, fournit 0,067 g de **9** (Rdt: 82%). C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, cristaux incolores (F: 77-78°). Test des peroxydes (NH<sub>4</sub>I-CH<sub>3</sub>OH) positif. IR (nujol)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 2230 (CN). UV (Et<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 259 (3,51), 275 (3,13), 270 (ép. 3,23); SM: M<sup>+</sup> 356, m/e: 313, 312, 278 (pic de base). RMN: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s)  $\delta$  = 2,26 (6 H), H aromatiques (m) centré sur  $\delta$  = 7,20 (11 H), H<sub>1</sub>-H<sub>8</sub> (m)  $\delta$  = 7,85 (2 H), OOH (s large)  $\delta$  = 10,30 (1 H) (échangeable par D<sub>2</sub>O).

#### Photo-oxygénation de 1b

0,090 g de **1b** en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sont traités suivant le mode opératoire appliqué à **1a**. Après 45 min, la solution se décolore et l'on observe, à basse température, la formation de cristaux incolores qui précipitent. Les divers essais d'isolement du photooxyde **2b** se sont révélés négatifs et conduisent tous quantitativement à **6**.

#### Hydrolyse de la solution de photo-oxygénation de 1b

Essai 1. Une solution froide (-30°) de **2b**, préparé à partir de 0,084 g de **1b** dans 8 cm<sup>3</sup> d'éther, est additionnée de 1 cm<sup>3</sup> d'un mélange HCl 1%-dioxanne (1:5). Après 15 min d'agitation, la solution est étendue à l'eau et neutralisée par NaHCO<sub>3</sub> 10%. Une extraction classique à l'éther permet d'isoler un mélange dont le spectre de RMN présente 60% de **3b** (OCH<sub>3</sub> (s)  $\delta$  = 3,10).

Essai 2. Même mode opératoire que dans l'essai 1 appliqué à une solution froide de **2b**, préparé à partir de 0,040 g de **1b** dans 8 cm<sup>3</sup> d'éther. Addition de 2 cm<sup>3</sup> d'un mélange HCl 1% dioxanne-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% (1:9:1). Le résidu obtenu, par cristallisation dans le benzène conduit à 0,014 g de **3b** (Rdt: 35%) (F 184°) identifié à un échantillon préparé selon Réf. 16.

#### Oxydation électrochimique de 1a

Une solution de 0,020 g de **1a** dans 10 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>CN (électrolyte LiClO<sub>4</sub> 5.10<sup>-2</sup> M) est soumise à une électrolyse à F = 0,50 V (Ag/Ag<sup>+</sup> 4.10<sup>-2</sup> M). L'évaporation de la solution conduit à un résidu qui, repris par du cyclohexane pour

éliminer l'électrolyte, conduit par cristallisation dans CH<sub>3</sub>CN à 0,018 g de **12** (Rdt: 94%) (F 283-285°) identifié à un échantillon authentique.<sup>26</sup>

Remerciements—Nous tenons à remercier vivement J. Barcelo pour sa collaboration dans la préparation des amines ainsi que celle de P. Oliva dans la réalisation de l'oxydation électrochimique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- W. F. Smith Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 186 (1972).
- R. S. Atkinson, D. R. G. Brimage, R. S. Davidson et E. Gray, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 960 (1973).
- D. Bellus, *Physical quenchers of singlet molecular oxygen* dans *Advances in Photochemistry* Vol. 11, p. 105. Wiley, New York, (1979).
- K. Gollnick et J. H. E. Lindner, *Tetrahedron Letters* 1903 (1973); R. S. Davidson et K. R. Trethewey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 173 (1977).
- I. Saito, S. Abe, Y. Takahashi et T. Matsuura, *Tetrahedron Letters* 4001 (1974).
- J. Rigaudy, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.* **271C**, 1258 (1970).
- J. Rigaudy, G. Cauquis, G. Izoret et J. Baranne-Lafont, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1842 (1961).
- G. Cauquis, *Ann. Chim.* 1161 (1961).
- C. Dufraisse, A. Etienne et J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **15**, 804 (1948).
- J. Rigaudy et N. Paillous, *Ibid.* 585 (1971).
- M. Nakagawa, H. Yamaguchi et T. Hino, *Tetrahedron Letters* 4035 (1970).
- A. Defoin et J. Rigaudy (à paraître).
- D. A. Lightner, G. S. Bisacchi et R. D. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 80 (1976).
- K. Gollnick, *Adv. Photochem.* **6**, 1 (1968).
- T. Tsuchiya, H. Arai, H. Hasegawa et H. Igeta, *Tetrahedron Letters* 4103 (1974).
- J. Rigaudy et D. Sparfel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3441 (1972).
- M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3978 (1975).
- I. Saito, M. Imuta, Y. Takahashi, S. Matsuura et T. Matsuura, *Ibid.* **99**, 2005 (1977).
- M. Nakagawa, H. Okajima et T. Hino, *Ibid.* **99**, 4424 (1977).
- I. Saito, M. Imuta, S. Matsuura et T. Matsuura, *Ibid.* **97**, 7191 (1975).
- I. Saito, S. Matsuura, T. Matsuura, *Ibid.* **101**, 4757 (1979).
- C. S. Foote, A. A. Dzakupsu et J. W. P. Lin, *Tetrahedron Letters* 1247 (1975).
- M. E. Landis, D. C. Madoux, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5106 (1979).
- R. H. Young, R. L. Martin, D. Feriozi, D. Brewer et R. Kayser, *Photochem. Photobiol.* **17**, 233 (1973).
- J. Eriksen, C. S. Foote, T. L. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6455 (1977).
- J. Rigaudy, *C.R. Acad. Sci.* **226**, 1911 (1948).
- G. Cauquis, J. Badoz-Lambling et J.-P. Billon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1433 (1965); J.-P. Billon, G. Cauquis, J. Raison et Y. Thibaud, *Ibid.* 199 (1967).
- J. Rigaudy, J. Barcelo et C. Igier, *Ibid.* 1153 (1974).
- T. O. Steuart et W. E. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4172 (1932).