

## TRANSFORMATIONS PHOTOCHEMIQUES D'ENDOPEROXYDES DÉRIVÉS D'HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES—I

### CAS DU PHOTOXYDE DE DIPHÉNYL-9,10 ANTHRACÈNE; OBTENTION ET PROPRIÉTÉS DU DIÉPOXYDE ISOMÈRE

J. RIGAUDY,\* P. SCRIBE et C. BRELIÈRE

Laboratoire de Recherches Organiques de l'ESPCI et de l'Université Pierre et Marie Curie (ERA N° 170), 10 rue  
Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 15 July 1980)

**Résumé**—Sous irradiation à grande longueur d'onde ( $\lambda \geq 435$  nm), l'endopéroxyde-9,10 du diphenyl-9,10 anthracène **1a** s'isomérisé en diépoxyde-4a,10: 9,9a **4a**, isolable lorsqu'on opère à basse température. Par réchauffement à température ambiante, **4a** conduit uniquement au diéther benzocyclobuténique **6a** qui résulte d'une ouverture électrocyclique suivie de cyclisation, tandis que par irradiation il subit, à côté d'une dégradation en hydroxy-10 phényl-10 anthrone-9 **7a**, des isomérisations aboutissant à deux autres diéthers, l'acétal bicyclique **8a** et le benzofuro[3,2-*b*] benzofuranne **9a**. Ces transformations du diépoxyde **4a** justifient les résultats précédemment observés dans l'irradiation de **1a** dans diverses conditions; leurs mécanismes sont discutés.

**Abstract**—When irradiated at long wavelengths ( $\lambda \geq 435$  nm), the 9,10-endoperoxide of 9,10-diphenylanthracene **1a** isomerizes to the 4a,10: 9,9a-diepoxyde **4a**, which can be isolated at low temperature. On warming at 20–25°C, **4a** gives only the benzocyclobutenic diether **6a** by electrocyclic ring opening and cyclisation, whereas under irradiation it undergoes, degradation to 10-hydroxy-10-phenyl-9-anthrone **7a** and isomerizations to the bicyclic acetal **8a** and to the benzofuro[3,2-*b*] benzofuran **9a**. These transformations of **4a** explain previous results obtained when irradiating **1a** under various conditions; their mechanisms are discussed.

Au cours de recherches antérieures<sup>1</sup> nous avons montré que les endopéroxydes-9,10 (ou "photooxydes") dérivés d'anthracènes qui ne sont pas diarylés en 9,10 I subissent par thermolyse, à côté de dégradations en hydroxy-anthrone **7** et anthraquinone, des isomérisations aboutissant à des diéthers des types **6** et **8** (Schéma 1). Les premiers intermédiaires de ces transformations sont les diépoxydes **4**, instables dans ces conditions mais qu'il est possible de capter par addition diénique. De plus l'un de ces intermédiaires, le diépoxyde **4b**, a pu récemment être isolé après irradiation à grande longueur d'onde ( $\lambda \geq 435$  nm) du photooxyde d'anthracène **1b** qui se photo-isomérisé de manière quasi-quantitative dans ces conditions.<sup>2</sup>

Avec les endopéroxydes-9,10 d'anthracènes diarylés en 9,10 tels que le photooxyde de diphenyl-9,10 anthracène **1a**, l'isomérisation thermique décelable par CPV, est très limitée car le chauffage détermine une dissociation rétrodiénique presque intégrale (> 96%). Par suite, il nous a paru souhaitable d'examiner les transformations photochimiques de **1a** en vue de les comparer aux précédentes. Les premiers résultats de cette étude n'ayant fait l'objet jusqu'ici que d'une communication préliminaire,<sup>3</sup> nous décrivons maintenant en détail les réactions observées sur le photooxyde **1a** au cours d'irradiations effectuées entre 254 et 435 nm.

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION

##### Obtention des produits de photolyse de **1a**

L'irradiation du photooxyde **1a**, en solution dans l'éther ou le benzène à la température ambiante (vers 20°C), par une lumière de longueur d'onde supérieure à

280 nm, conduit à des mélanges complexes desquels on sépare quatre produits principaux: l'hydroxy-10 phényl-10 anthrone-9 **7a** et les trois diéthers **6a**, **8a** et **9a**, isomères de **1a**. Ainsi que le montre le Tableau 1, qui rassemble quelques essais significatifs, ces produits se forment dans des proportions respectives qui dépendent fortement des conditions opératoires (solvant, température) et en particulier du seuil des longueurs d'onde utilisées. De plus, ils sont toujours accompagnés de traces de diphenyl-9,10 anthracène **2a** mais la reformation de ce dernier ne devient importante qu'aux longueurs d'onde inférieures à 280 nm (voir essai 5).

Les composés isolés ne sont pas eux-mêmes complètement photo-stables et peuvent évoluer plus ou moins rapidement lorsque l'irradiation atteint leurs domaines d'absorption (voir Fig 1). Les pourcentages recueillis à l'issue de tels essais ne reflètent par suite qu'approximativement l'orientation des transformations, surtout aux courtes longueurs d'onde. Il s'en dégage toutefois quelques conclusions intéressantes que l'élucidation des mécanismes a ultérieurement justifiées (a) la formation du diéther **6a** apparaît largement prédominante lors des irradiations limitées aux grandes longueurs d'onde ( $\lambda \geq 350$  nm); et (b) des proportions importantes de diéther **9a**, et dans une moindre mesure de **8a**, se forment lorsqu'on utilise toutes les radiations de longueurs d'onde supérieures à 280 nm (filtre Pyrex).

##### Formation du diépoxyde **4a**

Il semblait probable que les photo-produits isolés n'étaient pas les produits primaires de photolyse mais dérivait d'un intermédiaire éventuellement commun à

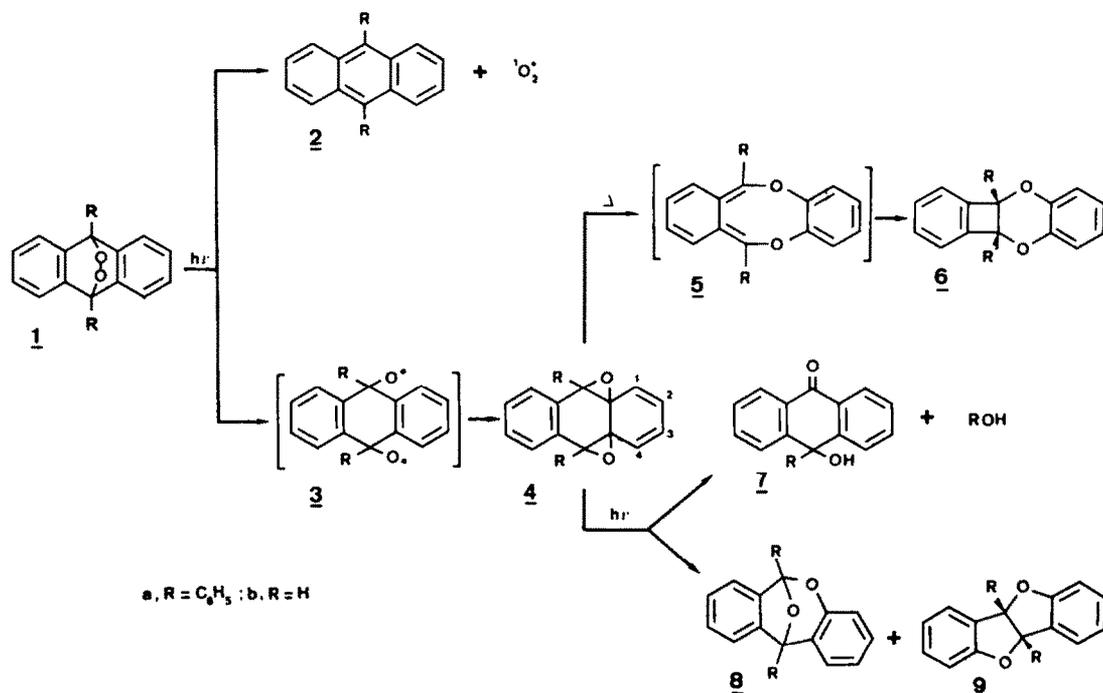


Schéma 1.

Tableau 1. Résultats des irradiations du photooxyde 1a

Conditions					Rendements % <sup>†††</sup>					
Essai	Excitation (nm)	Solvant	Temp. (°C)	durée (hrs)	Conver. %	2a	6a	7a	8a	9a
1	≥ 435	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	168	89	*	66	5	3	2
2	≥ 320	Et <sub>2</sub> O	-25	96	85	*	5	23	11	45
3	≥ 300	CCl <sub>4</sub>	20	3	70	*	*	21	57	*
4	≥ 280	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20	4	90	*	10	25	10	33
5	≥ 254	Et <sub>2</sub> O	30	2	95	42 <sup>††</sup>	3 <sup>†</sup>	7 <sup>†</sup>	5 <sup>†</sup>	16 <sup>†</sup>

<sup>†</sup> dosage par CPV (5 % SE 52 sur Chrom. W) ; <sup>††</sup> dosage par spectroscopie d'absorption UV ; <sup>†††</sup> pour 100 % de conversion ; \* traces.

tous, le diépoxyde 4a, issu de l'homolyse photo-induite du pont peroxyde de 1a, via le diradical 3a.

Nous avons pu démontrer tout d'abord la formation initiale de cet intermédiaire en le captant à température ambiante, par addition diénique. L'irradiation prolongée, avec un filtre arrêtant les radiations de  $\lambda \leq 385$  nm, d'une solution benzénique de photooxyde 1a, additionnée d'un excès de N-méthylmaléimide conduit en effet à l'adduit 10a (60%), à côté de traces du photooxyde inchangé et de ses photo-dérivés.

En second lieu, nous avons pu isoler en rendement élevé, le diépoxyde 4a lui-même, en soumettant une solution étherée de 1a, maintenue à  $-37^\circ$ , à une irradiation prolongée (133 h), effectuée à des longueurs d'onde supérieures à 435 nm. Dans ces conditions il est possible de suivre par RMN la lente photo-isomérisation de 1a, par l'intégration des deux multiplets caractéristiques de la structure 4a (Système AA'XX';  $\delta_{\text{H}_{2,3}}^{\text{TMS}} = 5.05$  ppm,

$\delta_{\text{H}_{2,3}}^{\text{TMS}} = 6.15$  ppm). Dans cette zone de longueurs d'onde, on ne constate la formation d'aucun autre produit si ce n'est des traces d'hydrocarbure 2a, décelables par spectrométrie UV (Rdt ~ 1%).

*Transformations du diépoxyde 4a: origine des produits de photolyse*

Le diépoxyde 4a se révélant être le produit primaire de la photolyse, l'étude de ses transformations nous a permis de préciser les processus qui conduisent aux divers photo-produits et de déterminer en outre les conditions les plus propices à l'obtention sélective des diéthers isomères de 1a.

*Isomérisation thermique de 4a: le diéther benzocyclobuténique 6a.* Dans les conditions utilisées précédemment le diéther 6a est le seul produit d'évolution thermique du diépoxyde 4a car on constate que le simple réchauffement à température ambiante d'une solution

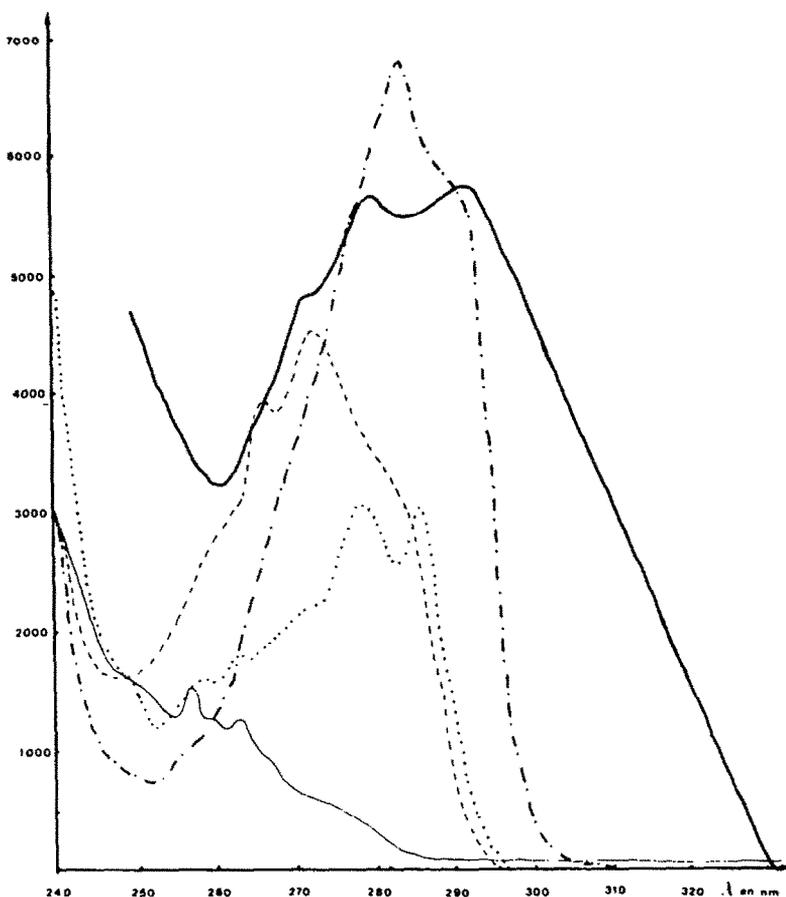


Fig. 1. Spectres d'absorption des photoisomères du photooxyde **1a** dans l'éther. Photooxyde **1a**: —; Diépoxyde **4a**: — — —; Diéther cyclobuténique **6a**: - - - -; Acétal bicyclique **8a**: ·····; benzofuro-benzofuranne **9a**: - · - · -.

éthérée de **4a** conduit exclusivement à **6a**, sans qu'on puisse déceler les autres produits. On comprend par suite pourquoi les irradiations de **1a** effectuées à grande longueur d'onde, c'est-à-dire au-delà du domaine d'absorption de **4a**, aboutissent essentiellement au diéther **6a**.

Le processus mis en jeu dans la formation de **6a** implique certainement une ouverture électrocyclique de **4a** en *o*-quinodiméthane **5a**, suivie d'une cyclisation, sans doute non concertée, en **6a**. Ce comportement se distingue essentiellement de celui du diépoxyde d'anthracène **4b** par la facilité de la seconde étape qui tient à la présence des phényles en *méso*. Avec **4b** en effet, l'*o*-quinodiméthane **5b** formé par ouverture ne présente qu'une tendance réduite à la cyclisation; sa transformation la plus facile est une dimérisation tandis que la cyclisation en **6b** ne s'effectue qu'à température élevée et n'est que partielle.<sup>1,4</sup> Il est à noter en outre que l'encombrement stérique apporté dans **5a** par les phényles s'oppose à l'addition des philodiènes classiques, de même que chez d'autres systèmes *o*-quinodiméthaniques diphenylés,<sup>5</sup> et que par suite on n'a pu le capter sous forme d'adduit ainsi qu'on l'avait réalisé pour **5b**.<sup>1</sup>

Les phényles qui stabilisent l'*o*-quinodiméthane **5a** favorisent également l'étape d'ouverture et le diépoxyde **4a** se révèle sensiblement moins stable que son analogue **4b**. On a vérifié que sa disparition dans  $\text{CDCl}_3$  à  $30^\circ\text{C}$ , suit une loi du 1er ordre ( $k = 1.23 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ) ce qui

permet d'évaluer sa demi-durée de vie dans ces conditions à 90 min environ.

**Isomérisation photochimique de 4a: l'hydroxy-10 phényl-10 anthrone-9 7a et les diéthers 8a et 9a.** L'irradiation du diépoxyde **4a** en solution étherée à basse température ( $-37^\circ\text{C}$ ) et aux grandes longueurs d'onde de sa zone d'absorption ( $\lambda \geq 320 \text{ nm}$ ), conduit à un mélange d'hydroxy-phénylanthrone **7a** et des diéthers **8a** et **9a**, dans lequel ce dernier est majoritaire. Cette transformation établit par suite l'origine des composés à partir du photooxyde **1a**. Plus rapide que la photoisomérisation de **1a**, elle justifie en outre la prépondérance du benzofuro-benzofuranne **9a** lors des irradiations de **1a** effectuées aux courtes longueurs d'onde.

L'acétal bicyclique **8a** qui est le seul isomère qu'on obtient lorsqu'on traite le photooxyde **1a** par les acides en milieu anhydre,<sup>6</sup> pouvait provenir ici d'une isomérisation acido-catalysée du diépoxyde **4a** par des traces de phénol qu'on décele dans le milieu d'irradiation. On a vérifié en effet que cette isomérisation s'effectue très facilement et quasi-intégralement sous l'effet d'une trace d'acide, ainsi qu'on le constatait chez l'analogue **4b**.<sup>2</sup> Elle est d'ailleurs très probablement responsable de la formation prépondérante de **8a** (55 à 60%), à côté de **7a**, lorsqu'on irradie **1a** à courte longueur d'onde et dans le chloroforme (essai 3) qui peut donner de l'acide chlorhydrique par autoxydation. L'origine photochimique de **8a** dans les irradiations de **4a** en solution étherée semble

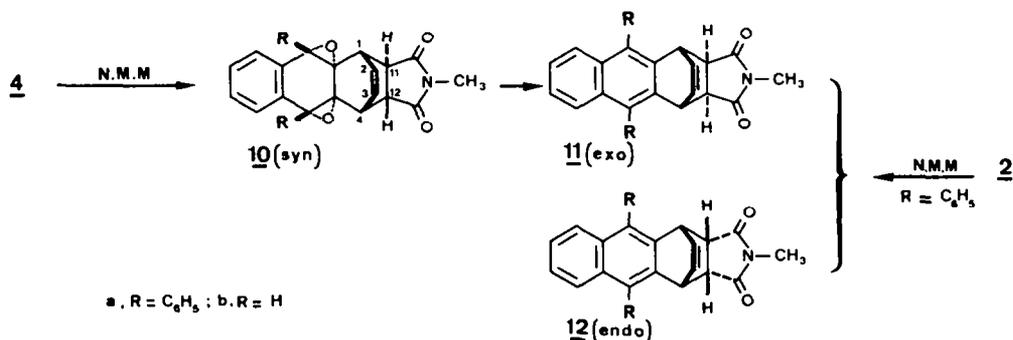


Schéma 2.

Tableau 2. Déplacements chimiques ( $\delta$  ppm) en RMN <sup>1</sup>H des diépoxydes et des adduits (CDCl<sub>3</sub>-Référence interne TMS)

	NCH <sub>3</sub>	H <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	H <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	H Arom.
4a	-	5,05	6,15	-	7,00 à 7,9
4b †	-	5,61	6,34	-	7,46 et 7,65
10a	2,89	2,78	6,13	3,61	6,9 à 7,9
10b ††	2,97	3,21	6,30	3,63	7,42 à 7,61
11a exo	2,88	4,50	6,50	3,03	7,2 à 7,7
11b exo ††	2,96	4,56	6,53	3,05	7,46 à 7,79
12a endo	2,59	4,48	6,70	3,03	7,2 à 7,7

† RÉF. 2

†† RÉF. 1

cependant confirmée par le fait que sa formation n'est pas supprimée lorsqu'on opère en présence de bases, pyridine ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solide, ajoutées en faibles proportions. En outre, on a constaté que le phénol en solution dans l'éther n'agit que lentement sur 4a.

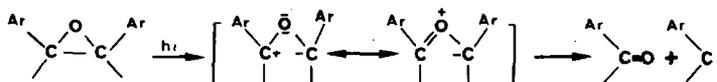
Pour ce qui est du mécanisme des photo-transmutations de 4a il est logique de supposer que la formation des isomères 8a et 9a d'une part, celle de l'hydroxy-phénylanthrone 7a d'autre part, découlent de deux modes distincts de scission de l'un des groupements époxydes, correspondant à ceux qui interviennent dans la photolyse des aryl-oxiranes simples.<sup>7</sup>

On peut envisager en effet en premier lieu une scission hétérolytique de la liaison C-C de l'un des cycles époxydes conduisant à l'intermédiaire dipolaire 13 (Schéma 3), du type des ylures de carbonyle 17 issus des aryl-oxiranes. La singularité de l'intermédiaire 13 résiderait dans son évolution ultérieure; plutôt qu'une fragmentation en cétone et carbène analogue à celle qu'on observe chez les ylures 17, il subirait une rupture de la liaison C-O du second groupement époxyde restituant l'aromatisation du noyau latéral. 13 conduirait alors soit directement à 8a (voie a), soit à 9a via l'intermédiaire 14 (voie b). Cette dernière étape est très plausible car l'isomérisation photochimique (et même thermique) d'un vinyl-oxirane en dihydrofurane a été bien démontrée chez un mono-époxyde de cyclohexadiène;<sup>8</sup> elle ne peut qu'être favorisée ici par l'aromatisation du système qui l'accompagne.

La seconde voie de scission serait une rupture homolytique d'une liaison C-O, analogue à celle qu'on observe à basse température chez les phényl-oxiranes<sup>7</sup> et qui conduirait par migration de phényle via le radical 15 à l'intermédiaire 16. L'hydrolyse spontanée de ce dernier, dans le milieu réactionnel ou au cours du traitement, justifierait la formation de l'hydroxy-phénylanthrone 7a et du phénol. Ce second processus rappelle la rupture C-O que se produit lors de la photolyse des oxydes d'arènes et qui conduit à la formation de phénols par l'intermédiaire de leurs tautomères cétoniques,<sup>9</sup> excepté dans les cas particuliers, comme celui de l'oxyde-9,10 du diméthyl-9,10 phénanthrène où, la tautomérie étant bloquée, on s'arrête à la cétone elle-même en l'occurrence la diméthyl-10,10 phénanthrène-9.<sup>10</sup>

## CONCLUSION

Une étude physico-chimique très récente de Brauer et coll<sup>11</sup> a confirmé l'existence chez le photooxyde 1a de deux photo-réactions dépendant de la longueur d'onde d'excitation: la photo-dissociation en hydrocarbure 2a et oxygène <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, qui serait issue de l'état S<sub>2</sub> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), et la coupure homolytique du pont peroxyde qui s'effectue à plus grande longueur d'onde et aurait pour origine l'état S<sub>1</sub> (transition  $\pi \delta_0 \rightarrow \sigma \delta_0$ ). Nos présents résultats montrent qu'à longueur d'onde suffisamment élevée, on peut former exclusivement le diépoxyde 4a issu de cette coupure, et que les isomères stables qui sont isolés après irradiation du photooxyde 1a résultent en fait



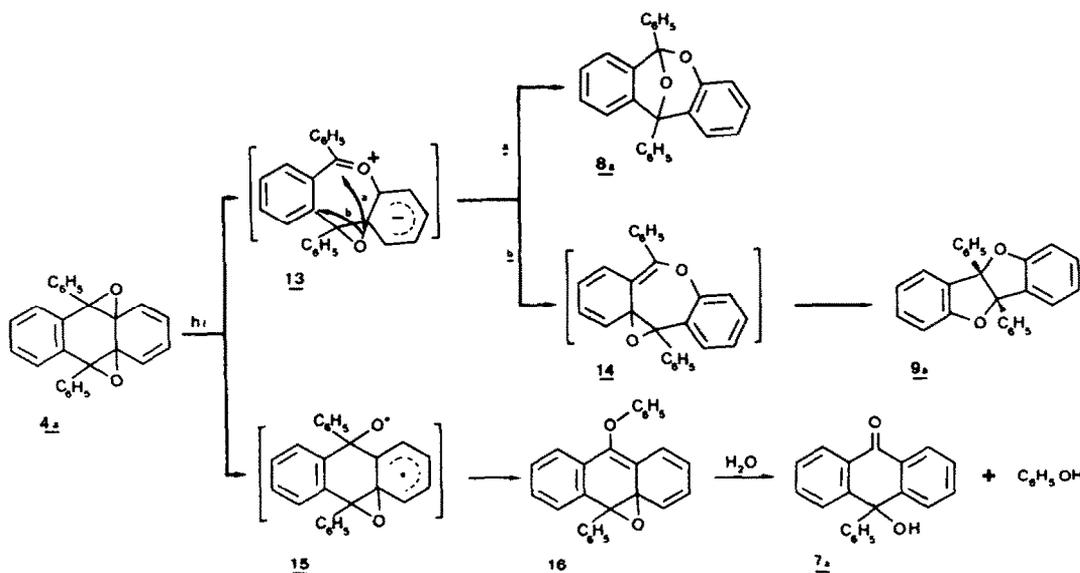


Schéma 3.

d'isomérisations thermiques ou photochimiques de ce diépoxyde. Des processus analogues justifient évidemment la formation de dérivés des types  $8^{12a}$  et  $9^{12b}$  lors de l'irradiation du diméthyl-7,12 benz[a]anthracène sous oxygène, signalée par d'autres auteurs au cours de notre étude. On peut s'attendre à les retrouver chez de nombreux endoperoxydes dérivés d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires, en particulier d'hydrocarbures cancérogènes.<sup>13</sup>

#### Etablissement des structures des composés nouveaux

A l'exception du diéther  $9a$ , les composés nouveaux obtenus dans la présente étude comptaient des analogues de structure démontrée dérivant de l'anthracène lui-même ( $b$ ,  $R = H$ ) ou de divers anthracènes substitués. La présence de substituants phényles entraînant toutefois des différences sensibles en RMN ou dans le comportement chimique de ces composés, nous avons jugé utile de confirmer leurs structures par ces deux types d'arguments.

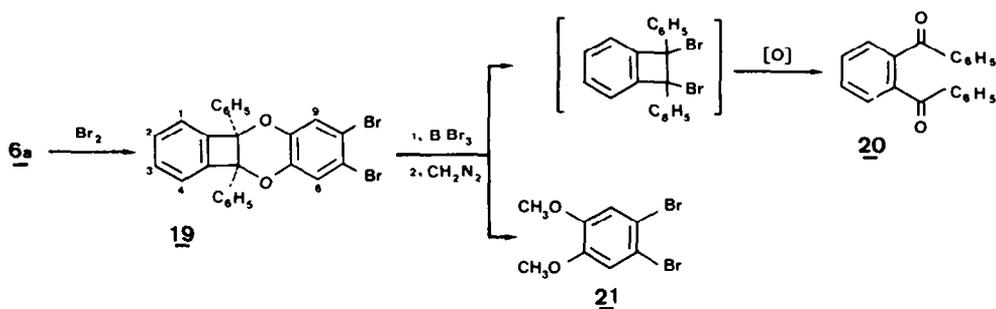
**Le diépoxyde  $4a$ .** La structure de  $4a$  peut être déduite de son spectre de RMN  $^1H$  dans lequel on identifie un système AA'XX' ( $\delta H_1, H_4 = 5.05$  ppm et  $\delta H_2, H_3 = 6.15$  ppm). Comparé à celui de son homologue  $4b$  (Tableau 2) on note un effet de blindage important sur les protons  $H_1$  et  $H_4$  ( $\Delta\delta = 0.56$  ppm) et plus faible sur  $H_2$  et  $H_3$  ( $\Delta\delta = 0.19$  ppm); cet effet doit résulter de la présence des groupes phényles en position 9 et 10. Par ailleurs, on a vérifié que le diépoxyde  $4a$  additionne la N-méthyl-maléimide (NMM) à basse température et fournit essentiellement l'adduit  $10a$ .

**L'adduit diépoxydique  $10a$ . Passage à un adduit-1,4 du diphenyl-9,10 anthracène  $11a$ .** La constitution de l'adduit  $10a$  se vérifie aisément car la réduction des deux ponts époxydes, sous l'action du zinc et du mélange KI/KOAc dans l'acide acétique aqueux à température ambiante, conduit à un adduit 1,4 du diphenyl-9,10 anthracène  $11a$  accessible directement par condensation de la NMM sur ce dernier. Cette condensation, qui s'effectue à température élevée, fournit en fait deux adduits-1,4 stéréoisomères  $11a$  et  $12a$  séparables par CCM. Leurs spectres de RMN  $^1H$  (Tableau 2) traduisent

pour le groupe  $CH_3-N$  un blindage plus fort dans  $12a$  ( $\delta = 2.59$  ppm) que dans  $11a$  ( $\delta = 2.88$  ppm) et s'accordent par suite avec l'attribution des configurations stériques respectives, *endo* à  $12a$  et *exo* à  $11a$  (Schéma 2). La même conclusion avait été déduite indirectement dans le cas de  $11b$ .<sup>1</sup> De plus, l'identité des déplacements chimiques des protons  $H_{11}$  et  $H_{12}$  chez les adduits  $10a$  et  $10b$  (Tableau 2) montre que ces protons qui sont les seuls dans  $10a$  à ne subir aucun effet de blindage des phényles sont situés en regard des groupes époxydes; elle permet par suite d'attribuer à ce dernier la structure  $10a$  *syn*<sup>1</sup> (Schéma 2) résultant d'une addition de la NMM sur  $4a$  du côté où se situent les ponts époxydes.

**Le diéther benzocyclobuténique  $6a$ .** Parmi les données spectrales qui s'accordent avec cette structure, le spectre de RMN  $^1H$  qui reflète sa symétrie est particulièrement caractéristique. En dehors d'un massif complexe centré à 7.0 ppm (10 H), imputable aux substituants phényles, on y relève en effet deux signaux fins comptant chacun pour 4 protons, l'un à 6.76 ppm qui correspond aux hydrogènes du noyau dioxygéné (H-6,7,8,9), l'autre à 7.34 ppm dû à ceux de l'autre noyau (H-1,2,3,4) (Schéma 4). Ces déplacements chimiques qui concordent respectivement avec ceux des protons aromatiques du vétratole ( $\delta = 6.76$  ppm<sup>14</sup>) et du diphenyl-1,2 benzocyclobutène *cis* ( $\delta = 7.30$  ppm<sup>15</sup>) sont sensiblement les mêmes que chez  $6b$ . De plus, la comparaison du déplacement chimique des protons des phényles (massif centré sur 7.0 ppm) à celui qu'on observe chez l'analogue monophénylé (massif centré sur 7.5 ppm<sup>16</sup>) révèle un net effet de blindage qui doit résulter d'une disposition *cis* des deux phényles. Une même différence, plus marquée encore, a été signalée<sup>15</sup> entre les deux diphenyl-1,2 benzo[c]cyclobutènes *cis* et *trans*. La jonction *cis* des cycles en  $4b-10a$ , qui s'oppose à une ouverture électrocyclique conrotatoire facile, justifie, comme chez les autres diéthers du type 6, la grande stabilité thermique de  $6a$ ; il demeure inchangé après un chauffage prolongé en ampoule scellée à 300°C.

Le spectre de masse de  $6a$  et de son analogue décadautérié sur les phényles et les modes de fragmentation qu'on en déduit ont été publiés antérieurement;<sup>17</sup> ils sont en accord avec la structure  $6a$ .



Par ailleurs, la scission hydrolytique facilitée ici par la présence de phényles, s'effectue aisément par HBr dans l'acide acétique. Elle aboutit en rendements élevés à l'*o*-dibenzoylbenzène **20**. Ce dernier doit dériver d'un dibromo-1,2 diphényl-1,2 benzo[*c*]cyclobutène (ou du diol correspondant), instable, dont le cycle buténique subit spontanément une ouverture suivie d'autoxydation (Schéma 4). L'autre fragment de la molécule, le pyrocatechol, difficilement isolable tel quel en raison des faibles quantités produites, a été caractérisé après passage au dérivé de substitution dibromé en 7,8 **19**, par une scission par  $BBr_3$  dans le benzène suivie de méthylation immédiate au diazométhane; on isole ainsi en rendements élevés du dibromo-4,5 vétratole **21** à côté de l'*o*-dibenzoylbenzène. Il est à remarquer que la scission facile du diéther rendait délicate dans le cas présent sa substitution par le brome. Un simple traitement de **6a** par une solution chloroformique de brome conduit à de l'*o*-dibenzoylbenzène du fait de la libération d'HBr. Il faut opérer en solution diluée et en présence de  $CaCO_3$  pour obtenir tout d'abord un dérivé monobromé **18**, moins fragile et qu'on peut soumettre ensuite à une action ultérieure du brome en solution plus concentrée pour obtenir **19**.

Le benzofuro[3,2-*b*]benzofuranne **9a**. L'établissement de la structure de ce diéther présentait quelques difficultés car on ne pouvait tirer d'arguments décisifs des données spectrales habituelles (IR, UV, RMN  $^1H$ , spectre de masse<sup>18</sup>). L'analyse détaillée (voir Partie Expérimentale) du spectre de RMN  $^1H$  du dérivé dibromé **22**, obtenu par bromation de **9a** confirme la présence d'un motif benzofurannique mais ne permet pas de trancher entre **9a** et la structure isomère **26** qu'on ne pouvait exclure a priori. La distinction entre les deux types de

squelettes: benzofuro[3,2-*b*] et benzofuro[2,3-*b*]benzofurannes est d'ailleurs délicate et diverses confusions à ce sujet ont été signalées dans la littérature.<sup>19</sup> Dans le cas présent, le spectre de RMN  $^{13}C$  apparaît décisif car on y relève un seul signal à 103 ppm susceptible de correspondre à un carbone  $sp^3$  tétrasubstitué comme le veut la structure **9a**, alors que la structure isomère **26** doit en présenter deux.<sup>20,21</sup>

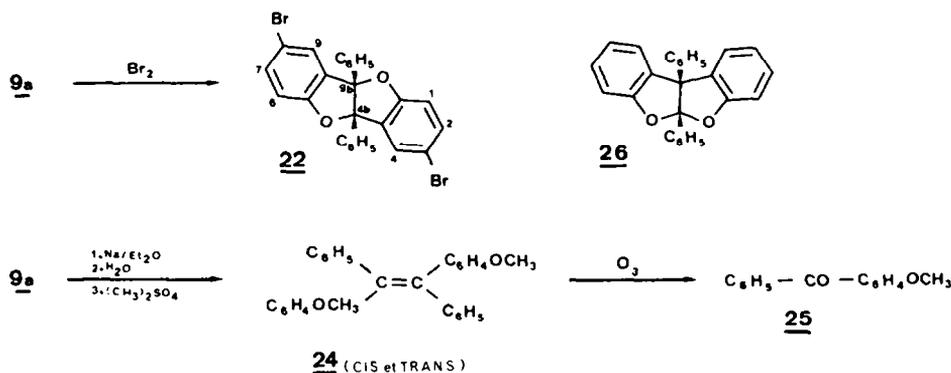
Une confirmation supplémentaire a toutefois été apportée par la dégradation chimique. Le diéther **9a**, comme les benzofurannes en général, est très résistant aux acides protoniques (HI,  $H_2SO_4$ ) ou aux acides de Lewis ( $AlCl_3$ ) utilisés pour le clivage des éthers. Il est par contre réduit facilement par le sodium divisé dans l'éther à température ambiante en un mélange de bis (hydroxy-2 phényl)-1,2 diphényl-1,2 éthylènes **23** *cis* et *trans*, qui après méthylation en **24** est scindé à l'ozone. On obtient ainsi la méthoxy-2 benzophénone **25** (Schéma 5).

On peut supposer de plus que la jonction des deux cycles benzofuranniques en **4b-9b** est *cis* car les protons des substituants phényles, apparaissent comme ceux du diéther **6a** sous la forme d'un massif complexe centré à 7.0 ppm, c'est-à-dire relativement blindés. Nous n'avons d'ailleurs pas trouvé de diéther de type **9** à jonction *trans*, décrit jusqu'ici dans la littérature.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### Techniques générales

Les points de fusion ont été déterminés au bloc Fisher Johns ou au banc de Köfler (F inst). Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 257, les spectres UV sur un spectromètre Cary 15 et les spectres de RMN sur des appareils Varian A60, T60, EM390; le tétraméthylsilane (TMS) a été utilisé comme référence interne. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service



Central de microanalyse du CNRS à Paris ou par le Service de microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe MS 50 AEI sous 70 eV. Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur gel de silice Merk GF 254. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées à l'aide d'un appareil Varian 1440 à ionisation de flamme, sur des colonnes à 5% de SE 52 ou 5% de OV 225 déposé sur chromosorb W (AW-DMCS).

#### Préparation du photooxyde de diphenyl-9,10 anthracène 1a

On irradie une solution de 1 g de 2a dans 500 cm<sup>3</sup> de THF additionnée de 50 mg d'hématoporphyrine dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'éthanol. La solution est contenue dans une fiole à faces parallèles et plongée dans un bain à circulation d'eau. L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe Philips SP 500 munie d'un filtre Sovirel VJ 53c ( $\lambda \geq 470$  nm) et la température est maintenue à 17° environ. Un barbotage d'oxygène assure une agitation constante. La formation du photooxyde est suivie par CCM sur gel de silice (éluant: cyclohexane-chlorure de méthylène, 3/1) jusqu'à disparition complète de l'hydrocarbure. On agit alors la solution avec du carbonate de sodium pour éliminer l'excès de sensibilisateur. Après filtration et évaporation du solvant, on recueille 0.990 g de cristaux qui sont purifiés par simple lavage au méthanol:  $F_{dec} \sim 200^\circ\text{C}$ ,  $F_{mst} 210-212^\circ\text{C}$  ( $F_{dec} \sim 180-181^\circ$  d'après ref. 22).

#### Photolyse du photooxyde de diphenyl-9,10 anthracène 1a

**Irradiation à 254 nm.** La solution à irradier est contenue dans un tube de quartz placé au centre d'un ensemble de huit lampes à basse pression de mercure (RUL 2537-120 W) dans un appareil de type Rayonnet (RS).

**Irradiations aux longueurs d'onde supérieures à 254 nm.** Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une lampe SP 500 Philips à haute pression de mercure ou d'une lampe CSX 1600 W Philips, à haute pression de Xénon. Avec ces deux types de lampes, la solution à irradier est contenue dans une fiole cylindrique en Pyrex comportant deux faces parallèles. La fiole est immergée dans un bain à circulation d'eau ou dans un vase Dewar en Pyrex contenant du méthanol refroidi par le manchon plongeant d'un appareil de type Cryobloc-Secasi, qui assure un contrôle de la température entre +20° et -40°. La lumière du faisceau incident est filtrée à l'aide de filtres solides, respectivement Pyrex ( $\lambda \geq 280$  nm), verre ( $\lambda \geq 300$  nm), Schott WG 360 ( $\lambda \geq 320$  nm), Sovirel VJV 3e ( $\lambda \geq 385$  nm), Schott GG 435 ( $\lambda \geq 420$  nm), Schott GG 455 ( $\lambda \geq 435$  nm).

**Irradiation de 1a à  $\lambda \geq 435$  nm (Essai 1): Préparation du diéther 6a.** Une solution de 500 mg de 1a dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène est irradiée à température ambiante pendant 168 h à l'aide d'une lampe Philips CSX 1600 munie filtre Schott GG 455. On isole successivement par CCM (élution continue au cyclohexane pendant 12 h): des traces de l'hydrocarbure 2a, 9 mg de 9a (Rdt 2%), 295 mg de 6a,  $F 160^\circ\text{C}$  (Rdt 59%), 13 mg de 8a (Rdt 3%), 54 mg de photooxyde 1a non transformé (Rdt 11%), 17 mg de 7a (Rdt 5%). **Diphényl-4b,10a-dihydro-4b,10a benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]benzodioxine-1, 4, 6a**, cristaux incolores.  $F 166-167^\circ\text{C}$  (CH<sub>3</sub>OH). Analyse C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (Calc. C, 86.16; H, 5.01; O, 8.83. Tr. C, 86.09; H, 5.15; O, 8.82%). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1600, 1490, 1450, 1270. UV (éther),  $\lambda$  nm (log  $\epsilon$ ): épaul. 280(3.55), 272(3.60), 266(3.54), 261(3.40). Spectre de masse (70 eV):  $m/e = 362, 254, 241, 181$ . RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm) 6.76 (m, 4 H: H<sub>6</sub>H<sub>7</sub>H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>); 7.34(s, 4 H: H<sub>1</sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>); 6.80-7.18 (m, 10 H, phényles). RMN <sup>13</sup>C (voir Ref. 21).

**Irradiation de 1a à  $\lambda \geq 320$  nm (Essai 2): Préparation du diéther 9a.** Une solution de 500 mg de 1a dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther est irradiée sous atmosphère d'azote pendant 96 h à l'aide d'une lampe Philips CSX 1600 munie d'un filtre Sovirel WG 360. La température est maintenue à -25°. On isole successivement par CCM (élution continue au cyclohexane): des traces de 2a, 190 mg de 9a (Rdt 38%), 21 mg de 6a (Rdt 4%), 43 mg de 8a (Rdt 9%), 75 mg de 1a (Rdt 15%) et 75 mg de 7a (Rdt 20%). **Diphényl-4b,9b dihydro-4b,9b benzofuro[3,2-b]benzofuranne 9a**, cristaux incolores.  $F 199-200^\circ\text{C}$  (cyclohexane). Analyse C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (Calc. C, 86.16; H, 5.01; O, 8.83. Tr. C, 86.19; H, 5.03; O, 8.78%). IR (KBr),  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1610, 1450. UV (éther),  $\lambda$  nm (log  $\epsilon$ ): ép. 290 (3.75), 282 (3.85), 267(3.42). Spectre de masse (70 eV):  $M^+ = 362$ . RMN <sup>1</sup>H

(CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 6.85 à 7.40 (m, 18 H). RMN <sup>13</sup>C (voir Ref. 21).

**Irradiation de 1a à  $\lambda \geq 300$  nm dans le chloroforme (Essai 3). Préparation de l'acétal 8a.** Une solution de 100 mg de 1a dans 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme est irradiée pendant 3 heures à l'aide d'une lampe SP 500 Philips équipée d'une bonnette de verre filtrant les longueurs d'onde à partir de 300 nm. Le solvant chassé, le mélange résiduel est séparé par CCM (éluant: benzène-cyclohexane, 2/3). On isole successivement: (Rf ~ 0.7), 40 mg d'acétal bicyclique 8a,  $F = 167-168^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH) (Rdt 40%), (Rf ~ 0.5) 29 mg de photooxyde 1a, (Rf ~ 0.3) 12 mg d'hydroxy-10 phényl-10 anthrone 7a (Rdt: 15%). **Diphényl-6,11 dihydro-6,11 époxy-6,11-dibenzo[b,e]oxépine 8a**, cristaux incolores,  $F = 169-170^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH). Spectre UV (éther)  $\lambda$  nm (log  $\epsilon$ ): 286 (3.48), 279 (3.49). 8a, déjà obtenu par idomérisation acido-catalysée de 1a,<sup>6</sup> a été identifié par comparaison à un échantillon authentique.

**Irradiation de 1a à  $\lambda \geq 280$  nm (Essai 4).** Une solution de 100 mg de 1a dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène est irradiée pendant 4 h à l'aide d'une lampe CSX 1600 Philips. Le filtre est constitué par les parois de la fiole de Pyrex contenant la solution. On isole successivement par CCM sur silice (éluant: cyclohexane-benzène, 1/1). (Rf 0.9) des traces de 2a, (Rf 0.7) un mélange des 3 isomères 6a, 8a et 9a, (Rf 0.5) 10 mg du photooxyde de départ 1a (Rdt 10%), (Rf 0.2) 23 mg de phényl-10 hydroxy-10 anthrone 7a (Rdt 23%). Le mélange des 3 isomères est chromatographié une seconde fois en élution continue (éluant: cyclohexane). On isole par ordre de vitesse d'élution décroissante: 30 mg de 9a (Rdt 30%), 9 mg de 6a (Rdt 9%), 9 mg de 8a (Rdt 9%).

**Irradiation de 1a en présence de N-méthylmaléimide: Capture de 4a.** Une solution de 100 mg de 1a et 960 mg de N-méthylmaléimide dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther est irradiée pendant 96 h à l'aide d'une lampe CSX 1600 munie d'un filtre Schott 455. La température est maintenue à -37°. Le solvant est chassé et le résidu solide maintenu sous vide pendant 3 h à la température d'un bain-marie pour chasser l'excès de NMM. On isole par CCM (éluant: benzène-éther, 20/1) (Rf ~ 0.9) bande large, 20 mg d'un mélange (dosé par CPV sur une colonne de 3 m à 5% de SE 52 déposé sur Chromosorb W.-AW) constitué de 1a (Rdt ~ 9%), 2a (dosé par UV; Rdt < 1%), 6a (Rdt ~ 2%), 8a (Rdt ~ 3%), 9a (Rdt ~ 2%) et 7a (Rdt ~ 3%), (Rf ~ 0.4) 150 mg de photodimère de la NMM et Rf ~ 0.3) 95 mg de l'adduit 10a (Rdt 73%). **N-méthyl-diphényl-9,10 diépoxy-4a,10:9,9a éthano-1,4 hexahydro-1,4,4a,10,9,9a anthracenedicarboximide-11,12 10a**, cristaux incolores.  $F = 317-318^\circ\text{C}$  (EtOH). Analyse: C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N (Calc. C, 78.63; H, 4.90; N, 2.96. Tr. C, 78.43; H, 4.97; N, 2.98%). IR (KBr):  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>) 1700, 1782. UV (éther)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 279(3.04), 272(3.04), 265(3.03), 259(3.00), 253(2.93). Spectre de masse (70 eV)  $m/e$ :  $M^+ = 473$ . RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS  $\delta$  ppm):  $\delta = 2.78$  (m, 2 H: H<sub>11</sub>,H<sub>12</sub>),  $\delta = 2.89$  (s, 3 H: CH<sub>3</sub>-N),  $\delta = 3.61$  (t, 2 H: H<sub>11</sub>,H<sub>12</sub>),  $\delta = 6.13$  (q, 2 H: H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>),  $\delta = 6.9$  à 7.9 (m, 10 H: phényles).

**Irradiation de 1a à -37°C,  $\lambda \geq 435$  nm. Préparation de 4a.** Une solution de 400 mg de 1a dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther est irradiée à l'aide d'une lampe Philips CSX 1600 équipée d'un filtre Schott GG-455. La fiole contenant la solution à irradier est immergée dans un bain d'éthanol refroidi à -37°C. L'évolution de la réaction est suivie par CPV (5% de SE 52 sur Chromosorb W, température 250°) et par RMN <sup>1</sup>H. Après 133 h d'irradiation, l'éther est évaporé à -40° sous vide. Les cristaux incolores obtenus sont lavés 3 fois avec 5 cm<sup>3</sup> d'un mélange pentane-éther, 1/1 à -20°, séchés sous vide et conservés à -18°. On obtient ainsi 308 mg de 4a (Rdt 77%). **Diphényl-9,10 diépoxy-4a,10: 9,9a tétrahydro-4a,10, 9,9a anthracène 4a**, cristaux incolores.  $F$  dec. ~ 103-105°C. UV (Et<sub>2</sub>O),  $\lambda$  nm (log  $\epsilon$ ): 292.5(3.74), 281.5(3.74), 275 ép. (3.66). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS  $\delta$  ppm): 5.05 (m, 2 H: H<sub>1</sub> et H<sub>4</sub>); 6.15 (m, 2 H: H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>); 7.0 à 7.9 (m, 14 H, H arom).

**Isomérisation thermique de 4a.** On laisse remonter lentement à température ambiante une solution de 72 mg de 4a dissous dans 30 ml d'éther. Après 12 h, on isole par CCM (éluant: cyclohexane-chlorure de méthylène, 1/1) (Rf 0.7), 60 mg de 6a (Rdt: 81%).

**Addition diénique de la N-méthylmaléimide sur 4a.** On additionne 50 mg de diépoxyde 4a (1.3  $\times 10^{-4}$  mole) à 20 cm<sup>3</sup> d'une solution étherée contenant 40 mg de NMM (3.9  $\times 10^{-4}$  mole) à

-25°. La température est maintenue à -25° pendant 12 h. On isole par CCM (éluant: benzène-éther; 20/1) (Rf: 0.3) 50 mg de **10a** (Rdt 72%), F 315°C (EtOH).

**Isomérisation acido-catalysée de 4a.** On additionne une goutte d'acide trifluoroacétique à une solution chloroformique contenant 48 mg de diépoxyde **4a** ( $1.32 \times 10^{-4}$  mole). La solution jaunit instantanément. On isole par CCM (éluant: cyclohexane-chlorure de méthylène, 4/1) (Rf 0.4) 37 mg de **8a** (Rdt 77%), F 167-168° (CH<sub>3</sub>OH).

**Irradiation de 4a.** Une solution de 70 mg de **4a** dans 40 cm<sup>3</sup> d'éther est irradiée pendant 24 h à l'aide d'une lampe Philips CSX 1600 W munie d'un filtre Schott WG 360. La température est maintenue à -37°. On isole successivement par CCM (élution continue au cyclohexane) des traces de **2a**, 24 mg de **9a** (Rdt 35%), 7 mg de **8a** (Rdt 10%), 4 mg de **1a** (Rdt 5%), 16 mg de **7a** (Rdt 31%).

**Réduction de 10a. Passage à l'adduit 11a.** Dans un Erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup> on introduit une solution de 150 mg d'adduit **10a** et un mélange de 3.5 g d'iode de potassium et 3.6 g d'acétate de potassium. On ajoute 3 g de zinc en poudre qu'on maintient en suspension par une forte agitation pendant 18 h. L'addition de 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée produit un abondant précipité qui est filtré et dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de THF. La solution est séchée sur KOH. Après évaporation, on obtient 110 mg de l'adduit **11a** (Rdt 79%). *N*-Méthyl diphenyl-9,10 éthano-1,4 dihydro-1,4 anthracène dicarboximide-11,12, *exo* **11a**, cristaux incolores. F inst 285-286°C (acétate d'éthyle). Analyse: C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N (Calc. C, 84.33; H, 5.25; N, 3.17. Tr. C, 84.07; H, 5.52; N, 3.10%). Spectre de masse (70 eV) *m/e* M<sup>+</sup> = 441. IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1781 et 1688 (CO imide). UV (Et<sub>2</sub>O),  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 295(3.99), 286(4.03). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  en ppm): 2.88 (s, 3 H: CH<sub>3</sub>-N); 3.03 (m, 2 H: H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>); 4.50 (m, 2 H: H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub>); 6.50 (q, 2 H: H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>); 7.2 à 7.7 (m, 14 H: H arom).

**Synthèse diénique des adduits 11a et 12a.** Un mélange de 220 mg de diphenyl-9,10 anthracène et 1,10 g de *N*-méthyl-maléimide est chauffé en ampoule scellée à 220° pendant 1 h. Après refroidissement, la masse cristalline obtenue est dissoute dans 50 cm<sup>3</sup> de chloroforme. La solution est évaporée à sec et le résidu maintenu sous vide pour chasser l'excès de NMM. Les cristaux blancs obtenus sont dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène. Par CCM (éluant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), on obtient (Rf 0.4): 130 mg de **11a** et (Rf 0.3): 84 mg de **12a**. **11a** est identifié par RMN et UV à l'adduit issu de la réduction de **10a**. *N*-Méthyl-diphenyl-9,10 éthano-1,4 dihydro-1,4 anthracènedicarboximide-11, 12, *endo* **12a**, cristaux incolores. F inst 215-216°C (éther). Analyse: C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N (Calc. C, 84.33; H, 5.25; N, 3.17. Tr. C, 84.52; H, 5.34; N, 3.28%). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1779 et 1695 (CO imide). UV (éther),  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ): 286(4.01), 295(3.97). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 2.59 (s, 3 H: CH<sub>3</sub>-N); 3.04 (t, 2 H: H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>); 4.48 (m, 2 H: H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub>); 6.70 (q, 2 H: H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>); 7.2 à 7.7 (m, 14 H: H arom).

#### Le diéther benzocyclobuténique **6a**

**Obtention du dérivé monobromé 18.** A 147 mg du diéther **6a** dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de chloroforme, on ajoute 400 mg de carbonate de calcium anhydre puis 2 cm<sup>3</sup> d'une solution chloroformique de brome à 2%. La disparition du produit de départ est suivie par CCM. Après l'avoir laissée au repos pendant 3 jours à température ambiante, la solution est extraite à l'éther, lavée au carbonate de sodium et séchée sur sulfate de magnésium. Par CCM (éluant cyclohexanebenzène, 1/1); on isole 145 mg d'éther monobromé, F inst 176°C (Rdt 80%). *Bromo-7 diphenyl-4b,10a dihydro-4b,10a benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]benzodioxinne-1,4* **18**, cristaux incolores. F inst 176-179°C. Analyse: C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br (Calc. C, 70.76; H, 3.85; Br, 18.12. Tr. C, 70.68; H, 3.91; Br, 17.99%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 6.65 à 7.00 (m, 3 H: H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>); 7.05 (m, 10 H, H arom. en 4b-10a); 7.4 (s, 4 H: H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>). UV (éther),  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 292(3.60), 270(3.56), 266(3.57), 260(3.38), IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1270.

**Obtention du dérivé dibromé 19.** A 145 mg de diéther monobromé **18**, précédemment obtenu, on ajoute 200 mg de CaCO<sub>3</sub> et 5 cm<sup>3</sup> de solution chloroformique de brome à 2%. Abandonné au repos pendant 2 jours à température ambiante, le mélange réac-

tionnel est séparé par CCM (éluant: cyclohexane-benzène, 4/1) on isole ainsi 134 mg de diéther dibromé **19**, F inst: 210°C (Rdt 78%), 8 mg d'éther monobromé **18** non transformé et 12 mg d'*o*-dibenzoylbenzène **20**, F inst 145°C. *Dibromo-7,8 diphenyl-4b, 10a dihydro-4b, 10a benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]benzodioxinne-1,4* **19**, cristaux incolores, F = 211-212°C. Analyse: C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (Calc. C, 60.00; H, 3.07; Br, 30.74. Tr. C, 59.85; H, 3.29; Br, 30.81%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 7.00 (m, 10 H, H atom en 4b, 10a); 7.03 (s, 2 H: H<sub>6</sub>, H<sub>9</sub>); 7.18 (m, 4 H: H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>). UV (éther),  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 295(3.68), 272(3.51), 266 (3.51), 259(3.49). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1270.

**Scission de 19 par BBr<sub>3</sub>.** On ajoute 1.5 cm<sup>3</sup> de tribromure de bore dans une solution de 75 mg de **19** dissous dans 6 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre qu'on abandonne ensuite 24 h à température ambiante. Après une hydrolyse dans la glace pilée, la phase organique est extraite à l'éther, neutralisée au carbonate, lavée et enfin séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Le solvant est alors évaporé et le résidu dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'une solution étherée de diazométhane fraîchement préparée. La solution est abandonnée 12 h au repos à +4°. On isole par CCM (éluant: benzène) 23 mg de dibromo-4,5 vétratole **21**, F inst: 91°C (Rdt 50%) (F inst: 92-93° d'après ref. 23) et 21 mg d'*o*-dibenzoylbenzène **20**, F inst: 145-146°C (Rdt 50%). Ces derniers composés ont été identifiés par comparaison à des échantillons authentiques.

#### Le diéther benzofuro-benzofurannique **9a**

**Réduction de 9a par le sodium.** Une solution de 100 mg de **9a** dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est agitée pendant 12 h en présence d'une dizaine de petites billes de sodium. La solution, devenue rouge brun est filtrée rapidement sur un verre fritté pour éliminer le sodium en excès (celui-ci est susceptible de provoquer une réduction ultérieure lorsqu'on le détruit in situ à l'alcool). Le résidu obtenu après évaporation de l'éther sous pression réduite est incomplètement dissous dans 10 ml d'eau auxquels on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Un abondant précipité blanc se forme qui est alors filtré et séché. On obtient 79 mg de cristaux blancs, F 185-190°C, d'un mélange de bis(hydroxy-2 phényl)-1,2 diphenyl-1,2 éthylènes *cis* et *trans* **23** (Rdt 79%). Analyse: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (Calc. C, 85.69; H, 5.53. Tr. C, 85.57; H, 5.48%). Spectre de masse (70 eV): M<sup>+</sup> = 364. UV (Et<sub>2</sub>O),  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): ép. 315(2.95), 285(3.11), ép. 240(3.26).

**Méthoxylation de 23.** A 359 mg du mélange d'oléfines **23** on ajoute 6 cm<sup>3</sup> de sulfate de diméthyle et 4 g de potasse en pastilles; on laisse sous agitation pendant 3 h à température ambiante. Le mélange réactionnel hydrolysé avec 50 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de potasse à 10% est extrait 4 fois avec 25 cm<sup>3</sup> d'éther. On obtient ainsi 206 mg de cristaux, F 113-118°C (cyclohexane) de bis(méthoxy-2 phényl)-1,2 diphenyl-1,2 éthylènes *cis* et *trans* **24** (Rdt 53%). Analyse: C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (Calc. C, 85.68; H, 6.16. Tr. C, 85.81; H, 6.08%). Spectre de masse (70 eV): M<sup>+</sup> 392. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 3.42 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>O), 6.5 à 7.1 (m, 18 H, H arom.).

**Ozonolyse de 24.** L'ozonolyse du mélange d'oléfines **24** selon la technique décrite par Fliszár<sup>24</sup> conduit à la méthoxy-2 benzophénone **25** que nous avons identifiée sous forme d'oxime, F inst 133°C (cyclohexane) (Rdt 55%), par comparaison à un échantillon authentique.<sup>25</sup>

**Bromation: Obtention du dérivé dibromé 22.** On ajoute 120 mg de **9a** à 10 cm<sup>3</sup> d'une solution chloroformique de brome (3 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup>). La disparition de l'éther **9a** et l'apparition du dérivé monobromé puis dibromé **22** sont suivies par CCM. Après 8 jours, **9a** ayant totalement disparu, le solvant est évaporé et le résidu purifié par CCM. On isole (éluant: benzène-cyclohexane, 1/4) 62 mg d'éther dibromé **22** (Rdt 36%). *Dibromo-3,8 diphenyl-4b, 9b dihydro-4b, 9b benzofuro[3,2-b]benzofuranne* **22**, cristaux incolores. F inst: 211-212°C (CH<sub>3</sub>OH). Analyse: C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (Calc. C, 60.00; H, 3.07; Br, 30.74. Tr. C, 59.83; H, 3.29; Br, 30.80%). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1600, 1470, 1450, 1260, 1160. UV (éther),  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 294(3.83), 302(3.78). RMN <sup>1</sup>H (HA 100) (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 6.95 (q, 2 H: H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub>); 7.32 (q, 2 H: H<sub>6</sub>, H<sub>9</sub>); 7.44 (q, 2 H: H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>); 6.77 à 7.05 (m, 10 H: H arom.); J<sub>H<sub>1</sub>H<sub>2</sub></sub> = J<sub>H<sub>6</sub>H<sub>7</sub></sub> = 8.5 Hz, J<sub>H<sub>1</sub>H<sub>4</sub></sub> = H<sub>4</sub>H<sub>9</sub> = 0.4 Hz, J<sub>H<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = J<sub>H<sub>6</sub>H<sub>9</sub></sub> = 2 Hz.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *Tetrahedron* **34**, 73 (1978).
- <sup>2</sup>J. Rigaudy, A. Defoin et J. Baranne-Lafont, *Angew. Chem.* **91**, 443 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 413 (1979).
- <sup>3</sup>J. Rigaudy, C. Brelière et P. Scribe, *Tetrahedron Lett.* 687 (1978).
- <sup>4</sup>A. Defoin, J. Baranne-Lafont, J. Rigaudy et J. Guilhem, *Tetrahedron* **34**, 83 (1978).
- <sup>5</sup>D. W. Jones et G. Kneen, *J. Chem. Soc. Perkin I* 171 (1975).
- <sup>6</sup>J. Rigaudy et C. Brelière, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1390 (1972).
- <sup>7</sup>N., R. Bertonière et G. W. Griffin, dans *Organic Photochemistry* (Edited by O. L. Chapman), Vol. 3, p. 131. M. Dekker, New York (1973).
- <sup>8</sup>W. Eberbach et J. C. Carré, *Tetrahedron Lett.* 3299 et 3303 (1976).
- <sup>9</sup>D. M. Jerina, B. Witkop, C. L. McIntosh et O. L. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5578 (1974).
- <sup>10</sup>K. Ishikawa, H. C. Charles et G. W. Griffin, *Tetrahedron Lett.* 427 (1977) et références citées.
- <sup>11</sup>W. Drews, R. Schmidt et H. D. Brauer, *Chem. Phys. Lett.* **70**, 84 (1980).
- <sup>12</sup>M. K. Logani, W. A. Austin et R. E. Davies, *Tetrahedron Lett.* 2467 (1977); <sup>a</sup>*Ibid.* 511 (1978).
- <sup>13</sup>F. Stenbäck, *J. Invest. Dermat.* **64**, 253 (1975).
- <sup>14</sup>F. A. Bovey, *NMR Data Tables for Organic Compounds*, p. 218. Wiley, New York (1967).
- <sup>15</sup>G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff et J. Weinlich, *Tetrahedron Lett.* 1863 (1963).
- <sup>16</sup>J. Rigaudy, M. C. Perlat, D. Simon et Nguyen Kim Cuong, *Bull. Soc. chim. Fr.* 493 (1976).
- <sup>17</sup>P. Dizabo, M. Ricard et J. Dagaut, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 247 (1974).
- <sup>18</sup>C. Brelière, M. Ricard, P. Dizabo et J. P. Brun, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 612 (1974).
- <sup>19</sup>M. Ramah et B. Laude, *Bull. Soc. chim. Fr.* 2649 (1975).
- <sup>20</sup>F. W. Wehrli et T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, pp. 161 et 279. Heyden and Son Ltd., London (1976).
- <sup>21</sup>D. Sparfel, F. Gobert et J. Rigaudy, *Tetrahedron* **36**, 2225 (1980).
- <sup>22</sup>H. H. Wasserman, J. R. Scheffer et J. L. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4991 (1972).
- <sup>23</sup>T. G. H. Jones et R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **111**, 903 (1917).
- <sup>24</sup>S. Fliszár, D. Gravel et E. Cavalieri, *Can. J. Chem.* **44**, 67 (1966).
- <sup>25</sup>Y. Bonnard et J. Meyer-Oulif, *Bull. Soc. chim. Fr.* **49**(4), 1303 (1931).