Tetrahedron Vol 37, pp 503 to 508
© Pergamon Press Ltd., 1981. Printed in Great Britain

0040-4020/81/0201-0503/$02.00/0

RÉACTIONS RÉTRODIÉNIQUES—XI†

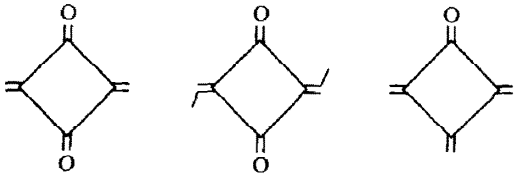
SYNTHÈSE DE COMPOSÉS POLYINSATURÉS RÉACTIFS PAR DOUBLE RÉACTION DE RÉTRO-DIELS–ALDER

M. C. LASNE et J. L. RIPOLL*
ERA 391, Département de Chimie, Université de Caen, 14032 Caen, France
et
J. M. DENIS
Laboratoire de Chimie Organique Physique (ERA 827), USTL,
59650 Villeneuve d'Ascq, France

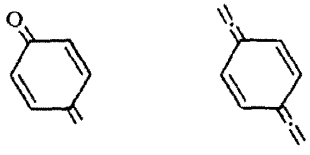
(*Received in France* 21 *March* 1980)

Abstract—Double retro-Diels–Alder cleavage by flash thermolysis gave the new, unstable polyunsaturated ketones and hydrocarbons **1**–**5** for which NMR, IR and UV spectra at low temperature are reported. The Diels—Alder adducts of compounds **1**–**3** with various dienes, the 1,6-additions of several nucleophilic agents with **4**, and the isomerisation of **5** in p-ethynylstyrene support the proposed structures.

Bien que la réaction de rétro-Diels–Alder constitue une méthode de choix pour la synthèse de composés polyinsaturés réactifs,[1] ses applications restent généralement limitées à la création d'une seule des insaturations présentes dans la molécule. Dans le but d'éviter des intermédiaires insaturés souvent peu stables, nous avons entrepris d'utiliser une double réaction de rétro-Diels–Alder, déjà signalée[2] mais restée, à une exception récente près,[3] sans application pratique. Par rapport aux autres méthodes de création simultanée de deux doubles liaisons (pyrolyse de sulfones[4] ou ouverture de cyclobutènes,[5] par exemple), qui fixent la position relative de ces insaturations, la double réaction de rétro-Diels–Alder, s'effectuant sur des molécules comportant deux adduits indépendants l'un par rapport à l'autre, permet un plus libre choix de la position de ces doubles liaisons. Nous avons ainsi synthétisé différents composés cyclobutaniques et cyclohexadiéniques réactifs non encore décrits (diméthylènecyclobutanedione-1,3 **1**, diéthylidènecyclobutanedione-1,3 **2**, triméthylènecyclobutanone **3**, méthylène-4 cyclohexadiénone **4** et divinylidène-1,4 cyclohexadiène **5**) ou déjà préparés par d'autres voies.



1 **2** **3**



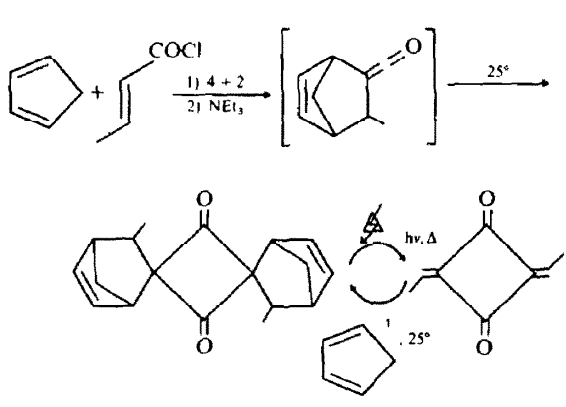
4 **5**

Composés cyclobutaniques

Alors que les diméthylènecyclobutanediones-1,3 et les di- ou trimethylènecyclobutanones sont bien connues lorsqu'elles sont substituées sur les doubles liaisons exocycliques (voir entre autres[7-10]), la littérature ne mentionne pas à notre connaissance l'existence de leurs homologues non substitués; on peut toutefois attendre pour ceux-ci une grande réactivité, compte tenu de celle déjà observée pour la méthylène-2 cyclobutanone.[11,12]

La cyclobutanedione dispiranique **6** (Schéma 1), intermédiaire clef des synthèses de cette série, a été obtenue par la méthode classique[13] de dimérisation du cétène norbornénique correspondant **7**, puis convertie par mono-ou diréaction de Wittig en les composés **8** et **9** [bien que cette réaction s'effectue difficilement sur les cyclobutanediones-1,3[14] et que les rendements obtenus ici soient peu élevés, l'instabilité constatée en milieu acide ou basique pour la dione **6** (voir Partie Expérimentale) n'a pas permis d'utiliser une meilleure méthode de passage à **8** et **9**].

La cyclobutanedione dispiranique diméthylée **10** a été préparée de façon semblable à **6** en partant du chlorure de crotonoyle.



10 **2**

†Partie X, Réf. 18

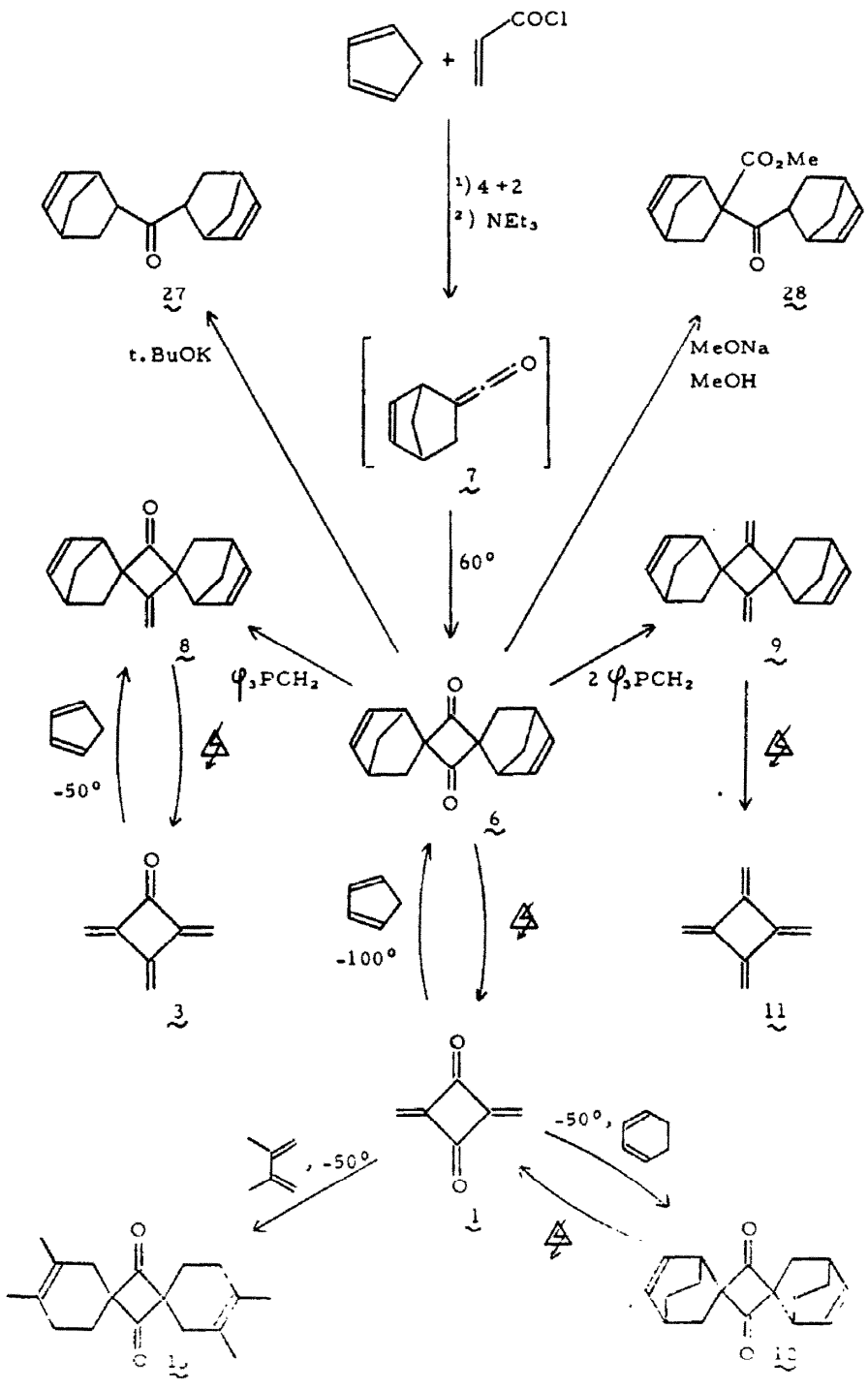


Schéma 1.

Les doubles adduits de Diels–Alder **6**, **8**, **9** et **10** éliminent par thermolyse éclair (680°, 5.10^{-5} Torr) deux molécules de cyclopentadiène, formé quantitativement dans tous les cas, et conduisent uniquement aux composés attendus **1**, **3**, **11** et **2** respectivement. Le [4] radialène **11** a été identifié par comparaison de ses spectres avec ceux décrits.[15] Les structures attendues pour **1**, **2** et **3** sont en accord avec l'ensemble de leurs caractéristiques spectrales (Tableau 1); en particulier, les valeurs observées pour les vibrations $\nu_{C=O}$ correspondent à celles attendues par comparaison avec des diméthylènecyclobutanediones substituées[7] pour **1** et **2**, ou avec la cyclobutanone[16] et les méthylène-2[11] et méthylène-3[17] cyclobutanones pour **3**.

La réactivité des composés **1**–**3** vis-à-vis des diènes-1,3 confirme également leur structure: la dione **1** ne se polymérise que lentement à température ambiante sous vide ou azote mais réagit dès environ −100° sur le cyclopentadiène ou −50° sur le cyclohexadiène-1,3 ou le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 pour conduire aux doubles adduits attendus **6**, **12** ou **13** respectivement

Tableau 1. Caractéristiques spectrales des composés **1**–**5**

Composé	RMN ^1H (δ_{ppm}/TMS)	IR(ν_{max} cm^{-1})[a]	UV(λ_{max} nm)[b]
1	6,13 (s)[c]	3090, 1715, 1630	299 (87), 310 (100), 525 (7)[f]
2	6,86 (q, J = 7,7 Hz, 2 H) 2,26 (d, J = 7, 7 Hz, 6 H)[c]	3020, 1700, 1633[c]	292 (100), 304 (34), 500 (1)[g]
3	5,89 (~s, 2 H) 5,63 (pic unique, 4 H)[d]	3090, 1762, 1670, 1620	362 (50), 373 (80), 382 (84), 398 (100), 422 (29)
4	7,34 (d, J = 10 Hz, 2 H) 6,45 (d, J = 10 Hz, 2 H) 6,15 (s, 2H)[d]	1640, 1625, 1560, 1425, 1335, 940	281
5	6,25 (~s, 4 H) 5,31 (~s, 4 H))[d]	1920[e]	

[a]Film solide sur NaCl, −196°. [b]Film solide sur silice Suprasil, −196°, intensités relatives entre parenthèses; en raison de la présence de cyclopentadiène, seules sont mentionnées les absorptions au dessus de 280 nm. [c]Solution $CDCl_3$, −60°. [d]Solution CD_2Cl_2, −95°. [e]Spectres enregistrés à 0° dans $CDCl_3$ (IR) ou CH_2Cl_2 (UV). [f]L'absorption à 357 nm rapportée[6] pour **1** en solution dans CH_2Cl_2 n'apparaissant pas ici, semble attribuable à un produit d'évolution de ce composé. [g]Dans les spectres IR et UV du mélange obtenu par thermolyse de **20** (voir texte) seule la bande IR à 1920 cm^{-1} peut être attribuée avec certitude à **5**.

(de façon analogue à **6**, **12** redonne le cyclohexadiène et la dione **1** par thermolyse éclair à 680°, **13** ne conduisant par contre dans ces conditions qu'à des produits non identifiés).

La diéthylidènecyclobutanedione-1,3 **2** ne présente pas, en raison de la substitution des méthylènes, le remarquable caractère diénophile de **1**. Elle ne réagit pas à basse température (−100° à −50°) sur les diènes précédents et conduit, par retour à la température ambiante en présence de cyclopentadiène, à un mélange de stéréoisomères de **10**.

La triméthylènecyclobutanone **3** redonne également en présence de cyclopentadiène son précurseur **8**, mais ne réagit par contre pas avec les autres diènes ci-dessus, moins réactifs, ni avec les diénophiles (tétracyanoéthylène ou acétylènedicarboxylate de méthyle).

Composés cyclohexadiéniques

Après avoir obtenu[18] par une double réaction de rétro-Diels–Alder l'hydroxycyclohexadiénone **14**, cétone tautomère de l'hydroquinone, nous avons entrepris de synthétiser par cette méthode quelques autres cyclohexadiènes réactifs: la méthylènecyclohexadiénone **4** et le divinylidènecyclohexadiène **5**, ainsi que le diméthylènecyclohexadiène **15**, déjà isolé par thermolyse du [2.2] paracyclophane[19,20] (Schéma 2).

Les méthylène-4 cyclohexadiénones ("p-quinone methides"), dont **4** est le premier terme, forment une classe de composés entrant en jeu dans de nombreux produits naturels ou processus biologiques[21,22] et, en particulier dans la biosynthèse de la lignine.[23] Si la méthylènecyclohexadiénone **4** a fait l'objet d'études théoriques[24–26] et a été montrée comme intervenant au cours de la déprotection d'un peptide,[27] seul son spectre ultraviolet en solution diluée a pu être décrit.[28] Quelques autres composés de cette série, peu stables en raison d'une substitution réduite, ont été caractérisés en solution diluée.[29]

Le diadduit p-benzoquinone-cyclopentadiène **16**,[30] obtenu sous forme d'un seul stéréoisomère,[31] conduit par réaction de Wittig aux composés **17** et **18**, précurseurs de **4** et **15** respectivement. La double addition par transfert de phase du dibromocarbène sur **18** donne par ailleurs le dérivé tétrabromé **19** qui, traité par le méthyllithium, permet d'isoler le diallène **20**, précurseur de **5**.

Les doubles adduits **17** et **18** donnent uniquement par thermolyse éclair les cyclohexadiènes **4** et **15**, ce dernier ayant été caractérisé par comparaison de ses spectres avec ceux décrits.[19] Les propriétés spectrales de la méthylènecyclohexadiénone **4** (Tableau 1) confirment sa structure: en particulier, l'absorption UV de **4** est en accord avec celle décrite,[28] le $\nu_{C=O}$ est très proche de celui prédit par le calcul (1645 cm^{-1})[32] et les déplacements chimiques et couplages observés en RMN correspondent à ceux attendus par comparaison avec les cyclohexadiène-2,5ones[33] et les méthylènecyclohexadiénones substituées.[34]

Par piégeage sur des matrices de méthylamine, diméthylamine, méthanol, méthyllithium ou bromure d'éthylmagnésium, éventuellement suivi d'hydrolyse, le composé **4** donne lieu à l'addition 1,6 caractéristique des méthylène-4 cyclohexadiénones[35] pour conduire avec de bons rendements aux phénols p-substitués **22**–**26** de structure apparentée à celles de produits naturels.

Le diallène **5**, qui ne semble pas à notre connaissance avoir été signalé dans la littérature mais peut être attendu comme très instable par comparaison avec des vinylallènes[36] et diallènes[37] connus, a été obtenu par thermolyse éclair du précurseur **20**. Contrairement au cas des composés **1**–**4**, **11** et **15**, isolés, en dehors du

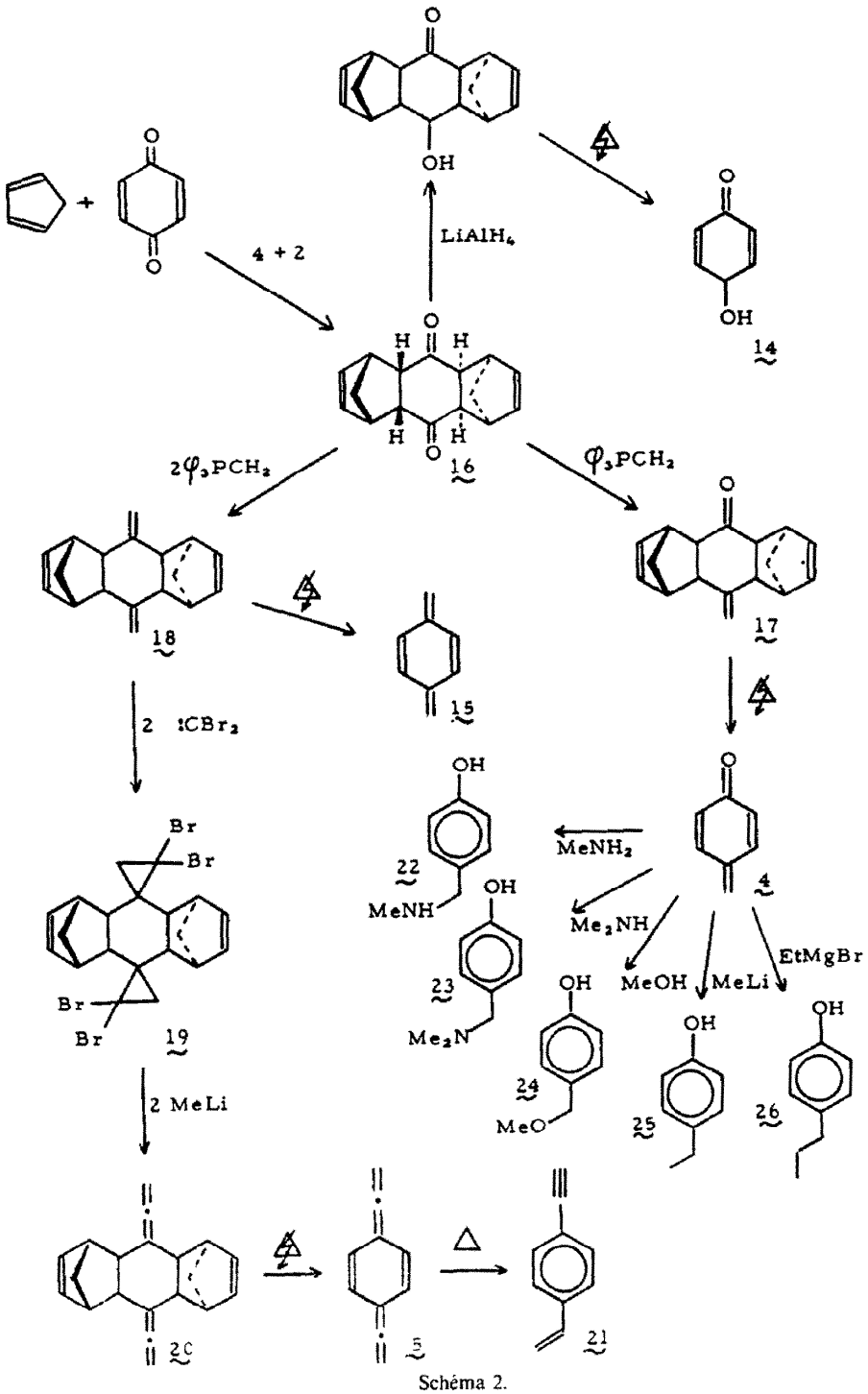


Schéma 2.

cyclopentadiène, à l'état pur et dont la polymérisation (à l'exception de **11** qui conduit à un dimère stable[15]) est pratiquement la seule réaction observée par élévation de température (cette polymérisation a été étudiée dans le cas de **15**[38]) le spectre IR de **5** montre que celui-ci est accompagné dès −196° du p-éthynylstyrène isomère **21** (proportions **5**–**21** déterminées par RMN à −95°: 1/3–2/3). **5** s'isomérise totalement par réchauffement à température ambiante en cet isomère qui est obtenu, à côté de goudrons formés au cours de la thermolyse, avec un rendement de 20% par rapport au cyclopentadiène (une isomérisation semblable d'un vinylallène intermédiaire a été observée[39] lors de l'ouverture thermique du benzométhylènecyclobutane).

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les composés nouveaux stables rapportés ci-dessous ont donné des analyses élémentaires (C et H ± 0,2%, autres éléments ± 0,4%) ou des spectres de masse en accord avec leur formule moléculaire. Les déplacements chimiques, en RMN, sont donnés en δ par rapport au tétraméthylsilane, référence interne; sauf indications contraires les spectres ont été enregistrés dans le deutérochloroforme. Le symbole $\not\Delta$,

utilisé dans les schémas, signifie: thermolyse éclair (ici 680 , 5.10^{-5} torr).

Les chlorures d'acide utilisés ont été préparés par réaction de Diels–Alder entre le diène et le chlorure d'acryloyle ou de crotonoyle. Les chlorures de l'acide norbornènecarboxylique et de l'acide bicyclo[2.2.2]octène-5carboxylique sont identiques a ceux décrits.[40,41] Le chlorure de l'acide méthyl-3 norbornene-5carboxylique-2 a été obtenu en mélange d'isomeres [Rdt : 80%; Eb_{12}: 78-80 . IR(CCl_4): $\nu_{C=O}$ 1800, $\nu_{C=C}$ 1630 cm^{-1}] et celui de l'acide diméthyl-3,4 cyclohexène-3 carboxylique avec un rendement de 70% [$Eb_{0,02}$: 54-55 ; $\nu_{C=O}$(CCl_4) 1785 cm^{-1}].

Tous les composés spirocyclobutaniques ont été obtenus en mélange d'isomères; la stéréochimie des composés **17**, **18**, **19** et **20** (un seul stéréoisomère) découle de celle du diadduit cyclopentadiene-p-benzoquinone **16**.[31]

Diméthano 1,4: 9,12 *dispiro* [5.1.5.1] *tétradécadiène*-2,10 *lione*-7,14 **6**

On opère selon la méthode générale.[13] Dans un ballon de 1 litre muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux, on introduit sous azote 122 g (0,78 mole) de chlorure de l'acide norbornènecarboxylique, 320 ml d'éther et 320 ml de benzène anhydres. On ajoute goutte a goutte a 0 175 ml (1,26 mole) de triéthylamine. Lorsque l'addition est terminée, le mélange est chauffé à 60 pendant 12 h. Après refroidissement et filtration, la solution est lavée deux fois à l'acide chlorhydrique à 10%, puis à l'eau. Après sechage sur sulfate de sodium et évaporation des solvants, on recueille une huile qui cristallise dans l'éther de pétrole. **6** est purifié par sublimation à 70 sous 0,1 torr. Rdt. 75–80%; F: 93–96°. RMN: 6,3 (m sym., 4 H); 3,55, 3,25, 3,05 (4 H); 2,35–1, 15 (8 H). $\nu_{C=O}$(KBr) 1725 cm^{-1}.

Comportement en milieu basique de la dione **6**

(a) Par chauffage de **6** 14 h à reflux dans le toluène sec, en présence d'un équivalent de t-butylate de potassium, on obtient après acidification et lavage la dinorbornénylcetone **27**.[42] RMN (CCl_4): 6,03 (m, 4 H); 3,33–2,57 (5 H); 2,2–1,0 (9 H). $\nu_{C=O}$ (CCl_4) 1690 cm^{-1}.

(b) Par traitement de **6** une heure à température ambiante avec 0,5 équivalent de methylate de sodium dans le méthanol, on isole le cétoester **28**. RMN (CCl_4): 5,97 (m, 4H); 3,53 (s, 3 H); 3,23 (m, 1 H), 3,0–2,3 (4 H); 2,1–1,1 (8 H). IR (CCl_4): $\nu_{C=O}$ 1725 et 1695 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1}. En milieu acide, la dione **6** conduit à un mélange de deux produits non identifiés ne présentant pas la structure β-lactone attendue.[43]

Diméthano 1,4: 9,12 *diméthyl*-5,13 *dispiro* [5.1.5.1] *tétradécadiène*-2,10 *dione*-7,14 **10**.

Par action dans les conditions ci-dessus de la triéthylamine sur le chlorure de l'acide méthyl-2 norbornènecarboxylique, puis agitation 12 h a température ambiante (on observe en effet dès 60 la formation d'un mélange complexe résultant de la réaction d'élimination d'une molécule de cyclopentadiène) on obtient la dione **10**. Rdt : 22%; F: 65–75°. RMN: 6,28 (m sym., 4 H); 3,33 (m, 2 H), 2,49 (m 2 H); 2,25–1,80 (4 H); 1,57 1,28 (2 H); 1,33 (d, J = 7 Hz, 6 H). $\nu_{C=O}$ (KBr): 1710 cm^{-1}.

Diméthano 1,4: 9,12 *méthylène*-14 *dispiro* [5.1.5.1] *tétradécadiène*-2,10 *one*-7 **8**.

On chauffe une heure à reflux 3,57 g (10 mmole) de bromure de triphénylméthylphosphonium et 1,12 g (10 mmole) de t. butylate de potassium dans 40 ml d'éther isopropylique. Au mélange refroidi à 0°, on ajoute 2,40 g (10 mmole) de dione **6** solide. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante puis filtration, on précipite l'oxyde de triphénylphosphine par addition de pentane et refroidissement à −20°, filtre et évapore le solvant; on obtient ainsi après chromatographie sur gel de silice (éluant: pentane + 2% éther) dans l'ordre de rétention croissante: le diméthylenecyclobutane **9** (voir ci-dessous) la méthylène-cyclobutanone **8** [Rdt. 3%; F: 46 47° RMN: 6,20 (m sym., 4 H); 4,58 (~s, 2 H); 3,07, 2,85 (4 H); 2,3–1,0 (8 H). IR (CCl_4): $\nu_{C=O}$ 1760, $\nu_{C=C}$: 1650 cm^{-1}], la dione **6** et l'oxyde de triphénylphosphine.

Diméthano 1,4: 9,12 *diméthylène*-7,14 *dispiro* [5.1.5.1] *tétradécadiène*-2,10 **9**

En opérant selon la méthode précédente avec 2,5 équiv. de bromure de triphénylmethylphosphonium et de t-butylate potassium, on obtient le composé **9**. Rdt: 5%; F: 52–56°. RMN (CCl_4): 6,15 (m, 4 H), 4,84–4,40 (4 H); 2,87 (m, 4 H); 2,1–0,9 (8 H). $\nu_{C=CH_2}$ ($CDCl_3$) 1675 cm^{-1}.

Diéthano 1,4: 9,12 *dispiro* [5.1.5.1] *tétradécadiène*-2,10 *dione*-7,14 **12** *et tétraméthyl*-2,3,10,11 *dispiro* [5.1.5.1] *tétradécadiène*-2,10 *dione*-7,14 **13**

Les composés **12** et **13** ont été préparés à partir des chlorures d'acide correspondants selon la méthode décrite pour la dione **6**. **12**: Rdt.: 40%; F: 160 165 . RMN (CCl_4): 6,27 (m, 4 H); 3,27 2,40 (4 H); 2,1–0,9 (12 H). IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1725; $\nu_{C=C}$ 1610 cm^{-1}. **13**: Rdt.: 85%; F: 60–65 . RMN: 2,26–1,80 (12 H), 1,58 (~s, 12 H). $\nu_{C=O}$ (KBr) 1720 cm^{-1}.

Diméthano-1,4: 5,8 *méthylène*-10 *octahydro*-1, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9a, 10a 9H, 10 H-*anthracénone*-9 **17**

On opère par réaction de Wittig sur le diadduit cyclopentadiène-oenzoquinone **16**[30] selon le mode opératoire ci-dessus; apres addition de chlorure de méthylène, filtration, lavage à l'eau, séchage et evaporation des solvants, on obtient un résidu qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: éther de pétrole + 10% éther). On isole, dans l'ordre de retention croissante: le diméthylènecyclohexane **18** (voir ci-dessous), la méthylènecyclohexanone **17** [Rdt.: 45%; F: 105–109 . RMN: 6,10 (m, 4 H); 4,91 (~s, 2 H); 3,2 2,5 (8 H); 1,41 (m, 4 H). IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1685; $\nu_{C=C}$ 1628 cm^{-1}] et l'oxyde de triphénylphosphine.

Diméthano-1,4: 5,8 *diméthylène*-9,10 *octahydro*-1,4, 4a, 5, 8, 8a, 9a, 10a 9H, 10 H-*anthracène* **18**

On prépare **18** selon le mode opératoire décrit pour le composé **9** et le purifie de l'oxyde de triphénylphosphine par chromatographie sur gel de silice (éluant: éther de pétrole) Rdt.: 90%; F: 68–70 . RMN (CCl_4): 5,97 (m, 4 H); 4,68 (s, 4 H); 2,88, 2,73 (8 H); 1,40 (m, 4 H). $\nu_{C=C}$ (CCl_4) 1625 cm^{-1}.

Dibromo-2,2 *cyclopropane*-1-*spiro*-9′-(*diméthano*-1′,4′: 5′, 8′ *octahydro*-1′, 4′, 4′a, 5′, 8′, 8′a, 9′a, 10′a 9′H, 10′H-*anthracène*)-10′-*spiro*-1″-*dibromo*-2″,2″-*cyclopropane* **19**

La réaction par transfert de phase pendant 9 h du dibromocarbène sur le diène **18**, selon le mode opératoire décrit[44], conduit au dérivé tétrabromé **19**. Rdt.: 36%; F: 160–162 (d). RMN: 6,43 (m, 2 H); 6,03 (m, 2 H); 3,43 (m, 4 H); 2,75 (m, 2 H); 2,02 (m, 2 H); 1,18 (4 H); 1,81 et 1,04 (AB, J = 8,5 Hz, 4 H). IR (KBr): bandes principales à 1350, 1200, 1018, 755, 675 et 610 cm^{-1}

Diméthano-1,4: 5,8 *divinylidène*-9,10 *octahydro*-1,4, 4a, 5, 8, 8a, 9a, 10a 9H, 10 H-*anthracène* **20**

En opérant selon Ref. 45 on obtient après traitement par le méthyllithium, hydrolyse, lavage à l'eau glacee jusqu'à neutralité, séchage et évaporation du solvant, le diallène **20** qui est recristallisé dans le pentane. Rdt.: 50% F: 97–98 . RMN: 6,10 (m, 4 H); 4,63 (~s, 4 H); 2,83 (m, 8 H); 1,06 (~s, 4 H). $\nu_{C=C=C}$ (KBr) 1948 cm^{-1}.

Thermolyse éclair des composés **6**, **10**, **8**, **17**, **20**, **9** *et* **18**. *Diméthylènecyclobutanedione*-1,3 **1**; *diéthylidènecyclobutane-dione*-1,3 **2**; *triméthylènecyclobutanone* **3**; *méthylène*-4 *cyclohexadiénone* **4**; *divinylidène*-1,4*cyclohexadiène* **5**; *hydrocarbures* **11** *et* **15**.

Les thermolyses ont été effectuées dans les conditions précédemment décrites[46] à 680 sous 5.10^{-5} Torr. Les précurseurs, tous solides et thermiquement peu stables, sont immédiatement vaporisés par introduction dans le tube de thermolyse à l'aide d'une spatule coulissante en verre (quantité thermolysée: 50 à 200 mg).

Les échantillons destinés à la RMN ont été obtenus en piégeant sur matrice de $CDCl_3$ ou CD_2Cl_2 (0,3 ml) les produits de thermolyse d'environ 50 mg de précurseurs précédents et les spectres immédiatement enregistrés à $-60°$ ou $-95°$ sur un spectromètre Varian A 60 D (Tableau 1). Les spectres IR et UV ont été obtenus par piégeage du produit de thermolyse sur une lame de NaCl ou silice Suprasil maintenue sous vide à $-196°$ dans un cryostat Air Liquide monté à l'extrémité du four de thermolyse, puis enregistrement direct du spectre sur spectromètre PE 157 G (IR) ou JY 201 (UV) (Tableau 1).

La comparaison en RMN des aires du cyclopentadiène formé et d'une quantité connue de benzène montre que la double réaction de rétro-Diels–Alder s'effectue quantitativement dans tous les cas à 680° (à température inférieure, on récupère une partie du précurseur non thermolysé; les composés résultant de l'élimination d'une seule molécule de cyclopentadiène n'ont jamais été mis en évidence). Les rendements en **1**, **2** et **4** sont évalués à environ 65% par la quantité d'adduit de Diels–Alder ou de produit d'addition 1,6 correspondant (les réactions **1** → **12** ou **13**, **2** → **10** et **4** → **22**–**26** étant pratiquement quantitatives). Les faibles rendements en **3** (20%) et **5** (7%), déterminés en RMN par rapport au cyclopentadiène formé, sont attribuables à une polymérisation (et isomérisation en **21** de **5**) déjà importante à la température utilisée (−95°). Les composés déjà décrits ont été obtenus avec des rendements de 65% (**11**) et 20% (**15**) par rapport au cyclopentadiène formé.

Les adduits **12** et **13** ont été préparés en isolant la diméthylènecyclobutanedione-1,3 **1** du cyclopentadiène par piégeage à $-50°$ (ce dernier n'étant pas condensé à cette température sous le vide utilisé) puis en introduisant à $-196°$ le cyclohexadiène-1,3 ou le diméthyl-2,3 butadiène-1,3. Après remise à pression atmosphérique sous azote et réchauffement à température ambiante, les composés **12** et **13** sont obtenus purs par évaporation de l'excès de diène.

Les produits d'addition-1,6 de la méthylène-4 cyclohexadiénone **4** ont été obtenus en piégeant celle-ci à $-196°$ sur des matrices de méthylamine, diméthylamine ou méthanol. L'évaporation de l'amine ou de l'alcool après réchauffement permet d'isoler respectivement le p-N-méthylaminométhylphénol **22** [RMN: 7,12 et 6,68 (AB, J = 8,5 Hz, 4 H), 3,36 (s, 2 H); 2,92 (2 H échangeables); 2,38 (s, 3 H). IR ($CDCl_3$): 3590, 3340, 1608, 1505 cm^{-1}], le p-N,N-diméthylaminométhylphénol **23** [RMN: 7,08 et 6,64 (AB, J = 9 Hz, 4 H); 4,07 (1 H échangeable) 3,35 (s, 2 H); 2,30 (s, 6 H). IR ($CDCl_3$): 3600, 1608, 1508, 1235, 1180, 1055, 1030 cm^{-1}] et le p-méthoxyméthylphénol **24**[47] [RMN: 7,18 et 6,73 (AB, J = 9 Hz, 4 H); 5,27 (1 H échangeable); 4,37 (s, 2 H); 3,27 (s, 3 H). IR ($CDCl_3$): 3580, 1595, 1500, 1245, 1155, 1065 cm^{-1}]. En ajoutant au produit de thermolyse de **17**, maintenu sous azote à $-196°$, une solution de méthyllithium dans l'éther ou de bromure d'éthylmagnésium dans le tétrahydrofuranne, on obtient, après retour à la température ambiante, hydrolyse et purification usuelle, les p-éthyl et p-propylphénols **25** et **26**, identifiés par comparaison avec des échantillons commerciaux.

Le p-éthynylstyrène **21**, obtenu par isomérisation du dralène **5**, a été identifié par comparaison de ses spectres IR et de RMN avec ceux précédemment décrits.[48,49]

Remerciements—Nous remercions le Professeur A. Thuillier pour ses nombreux conseils et suggestions et le Professeur A. Lablache-Combier pour les encouragements et le soutien qu'il a témoigné au cours de ce travail.

REFERENCES

[1]J. L. Ripoll, A. Rouessac et F. Rouessac, *Tetrahedron* **34**, 19 (1978).
[2]A. K. Cheng et J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **55**, 4184 (1977).
[3]J. Jullien, J. M. Pechine, F. Perez et J. J. Piade, *Tetrahedron Letters* 611 (1980).
[4]F. Vögtle et L. Rossa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **18**, 515 (1979).
[5]S. R. Wilson, L. R. Phillips et K. J. Natalie, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3340 (1979) et réf. citées.
[6]Communication préliminaire: J. L. Ripoll et M. C. Lasne, *Tetrahedron Letters* 5201 (1978).
[7]R. F. C. Brown, F. W. Eastwood et K. J. Harrington, *Aust. J. Chem.* **27**, 2373 (1974) et réf. citées.
[8]J. M. Conia et J. P. Sandré, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **744** (1963).
[9]R. O. Uhler, H. Shechter et G. V. D. Tiers, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3397 (1962).
[10]F. Toda, *Chem. Lett.* 621 (1972).
[11]M. Mühlstädt et H. Meinhold, *J. Prakt. Chem.* **37**, 162 (1968).
[12]Ph. Amice et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1015 (1974).
[13]J. L. E. Erickson, F. E. Collins et B. L. Owen, *J. Org. Chem.* **31**, 480 (1966).
[14]E. A. LaLancette, *J. Org. Chem.* **29**, 2957 (1964).
[15]G. W. Griffin et L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2268 (1963).
[16]L. J. Bellamy, *The Infra-Red spectra of Complex Molecules* (2nd Ed.), p. 149. Wiley, New York (1964).
[17]P. Dowd et K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 715 (1967).
[18]M. C. Lasne, J. L. Ripoll et J. M. Denis, *Tetrahedron Letters* 463 (1980).
[19]D. J. Williams, J. M. Pearson et M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1436 (1970).
[20]G. Kaupp, E. Teufel et H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **18**, 215 (1979).
[21]A. B. Turner, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Vol. 24, p. 288. Springer, Wien (1966).
[22]P. Grünanger, *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, Vol. 7/3b, p. 397 et réfs. citées. G. Thieme Verlag, Stuttgart (1979).
[23]G. Leary, I. J. Miller, W. Thomas et A. D. Woolhouse, *J. Chem. Soc.* Perkin II 1737 (1977) et réf. citées.
[24]M. Remko et J. Polcin, *Monatsh. Chem.* **108**, 1313 (1977).
[25]B. Koutek, M. Pisova, M. Soucek et O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **41**, 1676 (1976).
[26]L. Musil, M. Pisova, J. Pospisek et M. Soucek, *Ibid.* **41**, 2238 (1976).
[27]D. S. Kemp et D. C. Roberts, *Tetrahedron Letters* 4629 (1975).
[28]J. Pospisek, M. Pisova et M. Soucek, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **40**, 142 (1975).
[29]L. J. Filar et S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 9 (1960).
[30]W. Albrecht, *Ann. Chem.* **348**, 31 (1906).
[31]R. Brown, J. M. Bruce, D. W. Hudson et O. S. Mills, *J. Chem. Soc.* Perkin II 132 (1974).
[32]B. Koutek, L. Musil, L. Pavlickova, S. Vasickova et M. Soucek, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **44**, 2970 (1979).
[33]L. K. Dyall et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2196 (1972).
[34]A. J. Waring, *Advances in Alicyclic Chemistry*, p. 129. Hart & Karabatsos, Academic Press, New York (1966).
[35]Réf. 22, p. 505 et Réf. citées.
[36]J. P. Dulcère, M. L. Roumestant et J. Goré, *Tetrahedron Letters* 4465 (1972).
[37]P. Blickle et H. Hopf, *Ibid.* 449 (1978).
[38]L. A. Errede, R. S. Gregorian et J. M. Hoyt, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5218 (1960).
[39]R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington et G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **27**, 2393 (1974).
[40]W. E. Parham, W. T. Hunter et R. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5068 (1951).
[41]C. A. Grob, H. Kny et A. Gagneux, *Helv. Chim. Acta* **40**, 130 (1957).
[42]C. W. Bird, R. C. Cookson, J. Hudec et R. O. Williams, *J. Chem. Soc.* 410 (1963).
[43]R. H. Hasek, R. D. Clark, E. U. Elam et J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **27**, 60 (1962).
[44]J. L. Ripoll, *Tetrahedron* **33**, 389 (1977).
[45]L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1683 (1963).
[46]J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2567 (1974).
[47]H. Hayashi et S. Oka, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **52**, 514 (1974).
[48]G. K. Hamer, I. R. Peat et W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.* **51**, 897 (1973).
[49]D. Braun et H. G. Keppler, *Monatsh. Chem.* **94**, 1251 (1963).