Tetrahedron Vol. 34, pp. 2263–2273
© Pergamon Press Ltd., 1978. Printed in Great Britain

0040-4020/78/0801-2263/$02.00/0

TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES PHOTOOXYDES *MÉSO* DES ACÈNES—V

INFLUENCE DES PHÉNYLES EN *MÉSO* EN SÉRIE NAPHTACÉNIQUE

J. RIGAUDY et D. SPARFEL.

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I. et de l'Université Pierre et Marie Curie (E.R.A. No. 170), 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(*Received in France* 14 *October* 1977; *Received in the UK for publication* 24 *January* 1978)

Résumé—L'influence des substituants phényles en *méso* sur l'évolution thermique des endoperoxydes naphtacéniques est illustrée par la disparité des isomérisations que subissent, par thermolyse au reflux de solvants divers, les deux photooxydes isomères, **1d** (en 5–12) et **1e** (en 6–11), issus du diphényl-5,12 naphtacène **2d**. Alors que **1d**, qui se dissocie en outre dans une proportion notable, fournit uniquement le diéther cyclobuténique **4d**, le photooxyde **1e** conduit à l'acétal bicyclique **12**, accompagné d'un dimère, de structure **18**. Les intermédiaires primaires de ces transformations sont des diépoxydes instables, plus ou moins aptes à s'ouvrir en diéthers *o*-quinodiméthaniques, ainsi que le montre la capture de **6d**, de **11**, et celle de **16**, sous forme d'adduits **9d**, **13** et **14**, lorsqu'on opère en présence de *N*-méthylmaléimide. Les différences observées s'interprètent par l'effet des phényles sur les étapes successives de ce processus d'isomérisation, étudié précédemment en série anthracénique et naphtacénique simple. On décrit les dégradations chimiques et discute les données spectroscopiques qui établissent les structures des divers composés nouveaux.

Abstract—The influence of *meso*-phenylsubstituents on the thermal behaviour of naphthacenic endoperoxides is illustrated by the disparity of isomerizations which undergo, under thermolysis at reflux temperatures in various solvents, the two isomeric photooxides, **1d** (5–12) and **1e** (6–11), afforded by 5,12-diphenylnaphthacene **2d**. Whereas **1d**, which dissociates also to an appreciable extent, gives only the cyclobutenic diether **4d**, **1e** leads to a bicyclic acetal, **12**, accompanied by a dimer, **18**. The primary intermediates of these transformations are unstable diepoxides apt to open more or less easily into *o*-quinodimethanic diethers, as is shown by the trapping of **6d**, **11** and also **16**, as adducts **9d**, **13** and **14**, when one carries out the thermolysis in the presence of *N*-methylmaleimide. The established discrepancies are explained by the effect of phenyl groups on the successive steps of this isomerization process, which has been described before for anthracenic and unsubstituted naphthacenic photooxides. Chemical degradations along with spectral data, which prove the structures of the new compounds, are presented.

Il est maintenant bien établi que la nature des groupements situés en *méso* exerce une influence déterminante sur le cours de l'évolution thermique des photooxydes anthracéniques. Les deux cas extrêmes sont ceux du photooxyde **1b** du diphényl-9,10 anthracène, qui subit quasi-intégralement la dissociation rétrodiénique,[1a,b] et du photooxyde d'anthracène **1a**, où intervient presque exclusivement l'homolyse de la liaison peroxydique. Celle-ci conduit au diradical oxygéné **5a** qui peut alors se fragmenter en anthraquinone ou se cycliser en un *méso* diépoxyde instable **6a** lequel s'ouvre ensuite en diéther *o*-quinodiméthanique **7a**; ce dernier donne naissance, selon les conditions, à des dimères ou au produit de cyclisation intramoléculaire, le diéther benzocyclobuténique **4a**, qui sont effectivement isolés.[2a,b,c,d]

Une même influence des phényles se retrouve au moins qualitativement en série naphtacénique, où il est connu que le photooxyde de rubrène (tétraphényl-5,6,11,12 naphtacène), à l'opposé de celui du naphtacène **1c**, se dissocie par chauffage dans une proportion d'environ 80%.[1b,3] En outre, nous avons montré antérieurement[4] que l'isomérisation thermique du photooxyde **1c** se distingue de celle de **1a** par deux caractéristiques:

Une régio-spécificité de la première étape. La cyclisation du diradical oxygéné **5c** ne s'effectue que sur le benzo latéral, fournissant comme seul intermédiaire le *méso*-diépoxyde **6c**, qu'on pouvait piéger sous forme d'adduit **9c**, et

Une déviation du réarrangement dans la seconde étape. L'évolution ultérieure de **6c** aboutit essentiellement à l'acétal bicyclique **3c** tandis que le diéther naphtocyclobuténique **4c** ne se forme plus qu'en très faible proportion. Il faut d'ailleurs noter que ce second type d'isomérisation apparaît aussi accessoirement, en concurrence avec le premier, chez certains photooxydes d'anthracènes substitués.[5a,b]

Si le caractère dihydronaphtacénique du squelette du photooxyde entraînait ainsi des divergences, il était probable qu'une substitution partielle par des phényles en *méso* ne manquerait pas d'influer également sur l'orientation des transformations dans cette série, sans promouvoir une large dissociation susceptible de contrecarrer leur étude comme chez le photooxyde de rubrène. Le diphényl-5,12 naphtacène **2d**, qui, ainsi que nous l'avons montré récemment,[6] fournit les deux photooxydes isomères, en 5-12,**1d**, et en 6-11,**1e**, offrait un moyen aisé de le vérifier. Nous avons par suite étendu nos essais à ces deux photooxydes.

Comme précédemment les thermolyses ont été effectuées au reflux de solvants aromatiques de points d'ébullition variés; les mélanges résultants étaient résolus par CCM sur silice. Les transformations étant très lentes

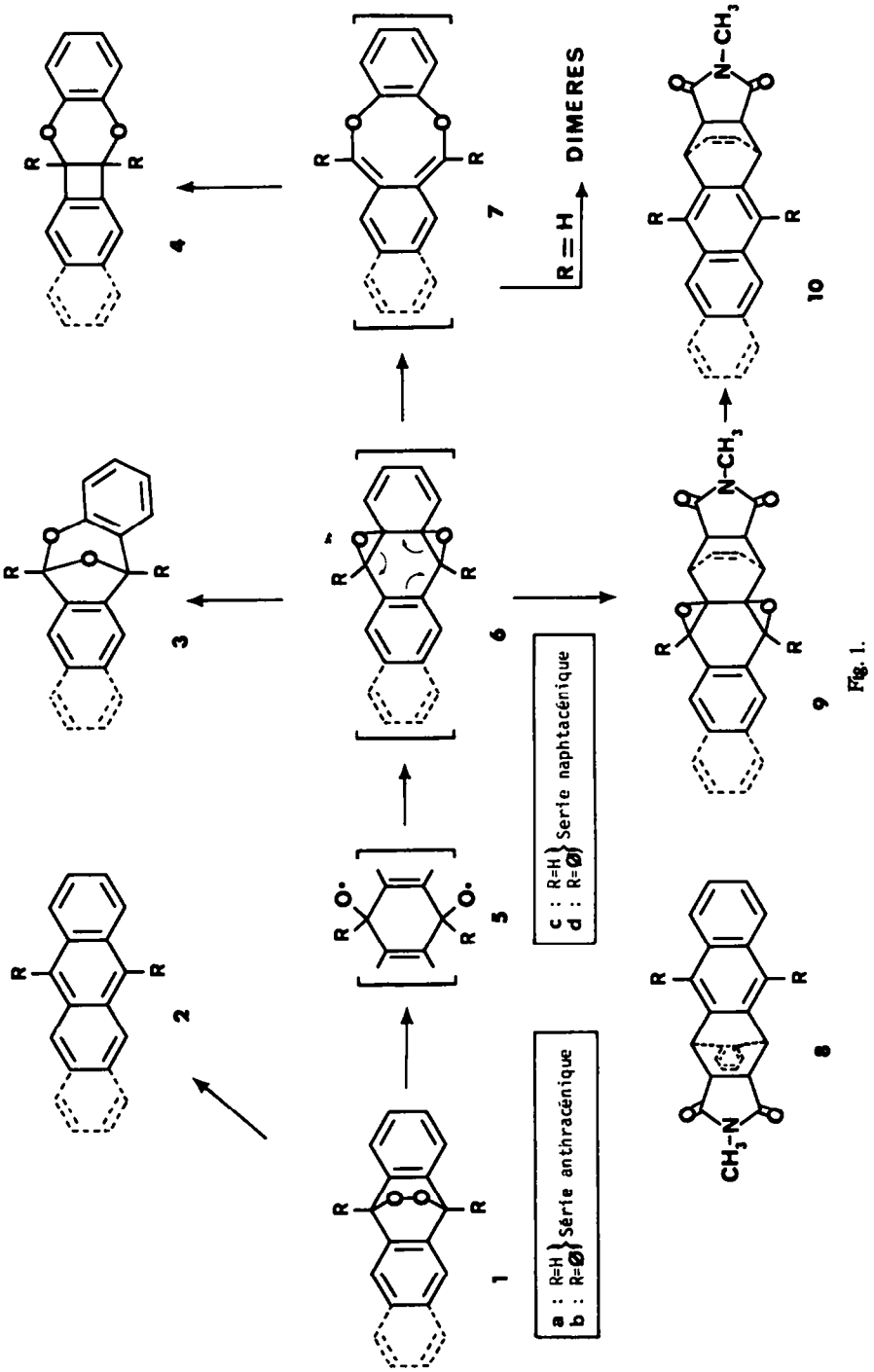

a : R=H
b : R=Ø
Série anthracénique
c : R=H
d : R=Ø
Série naphtacénique
R=H
DIMERES
N-CH3
CH3-N

Fig. 1.

Tableau 1.

Solvants (Eb, °C)	Durée du Δ (en heures)	Rendements en composés isolés			
		1d	**2d**	**4d**	Bilan
Benzène (80°C)	7	80	2	3	85
Chlorobenzène (132°C)	7	-	30	50	80
Ethylbenzène (136°C)	7	-	36	44	80
o-Dichlorobenzène (180°C)	0,7	-	30	32	62
Vératrole (206°C)	0,1	-	35	15	50

Pourcentage des produits isolés par CCM après reflux du photooxyde **1d** dans le solvant indiqué dans la première colonne. La durée du chauffage est celle nécessaire pour transformer intégralement le photooxyde (excepté dans le cas du benzène).

Tableau 2.

NMM (moles)	Rendements en composés isolés				
	2d	**4d**	**8d**	**9d**	Bilan
0	30	50	-	-	80
12	-	-	32	52	84

Pourcentages des composés isolés par CCM après reflux du photooxyde **1d** dans le chlorobenzène en présence de NMM.

dans le benzène, il était avantageux, dans un but préparatif, d'opérer au reflux du chlorobenzène qui conduit aux meilleurs bilans.

Thermolyses du photooxyde en 5–12,**1d**

Il est clair que ce photooxyde subit simultanément, à température élevée, les deux types généraux d'évolution constatés en série anthracénique car, à l'issue des thermolyses, on séparait toujours deux composés: du diphényl-5,12 naphtacène régénéré **2d** et un produit d'isomérisation unique, le diéther naphtocyclobuténique diphénylé **4d**. Les résultats des essais, rassemblés au Tableau 1, montrent en outre que si le pourcentage de dissociation reste sensiblement constant, et voisin de 35%, dès qu'on atteint une température suffisante pour décomposer le photooxyde, les rendements en diéther **4d** s'amenuisent dans les solvants à haut point d'ébullition du fait d'une dégradation ultérieure de ce composé.

La réappartition d'une dissociation rétrodiénique notable, mais moins importante que chez les photooxydes de diphényl-9,10 anthracène ou de rubrène, n'était pas inattendue; elle tient là aussi au supplément de stabilité qu'apportent les phényles au système aromatique restauré et qui abaisse l'énergie d'activation du processus correspondant.[7] La formation exclusive du diéther **4d** dans l'isomérisation, qui constitue une différence significative avec le photooxyde non substitué **1c**, appelait par contre une interprétation. Elle devait résulter d'une évolution préférentielle du diépoxyde **6d** par ouverture concertée en diéther *o*-quinodiméthanique **7d** suivie de la cyclisation en **4d**.

Nous avons pu le vérifier en opérant, de même que dans nos études antérieures, en présence d'un philodiène susceptible de capter les intermédiaires. Le chauffage du photooxyde **1d** au reflux du chlorobenzène en présence d'un large excès de *N*-méthylmaléimide ne fournit plus les composés précédents mais conduit à deux adduits qu'on sépare par CCM: l'adduit du diphényl-5,12 naphtacène **8d** que nous avions décrit auparavant[6] et un adduit nouveau, **9d**, résultant de la fixation du philodiène en 1–4 sur le diépoxyde **6d**. Les rendements en produits isolés, indiqués au Tableau 2, montrent que ce dernier est majoritaire; on ne décelait pas par contre, comme en série anthracénique, d'adduit dérivant du diéther *o*-quinodiméthanique **7d**. Cette confirmation du passage par le diépoxyde **6d** au cours de l'isomérisation renforce l'idée que la différence avec le photooxyde non substitué intervient à ce stade; les phényles, stabilisant le système *o*-quinodiméthanique, favorisent l'ouverture électrocyclique du diépoxyde en diéther **7d** aux dépens de la transformation concurrente en acétal bicyclique correspondant **3d**, qui résulterait comme on peut le supposer de la rupture radicalaire initiale d'une liaison C–C dans le diépoxyde.

On conçoit également qu'ici les phényles soient défavorables à une capture du diéther *o*-quinodiméthanique **7d** par le philodiène du fait de l'encombrement stérique qu'ils apportent tandis qu'ils ne peuvent qu'accélérer la cyclisation non concertée en **4d** laquelle bénéficie en outre du rétablissement du système naphtalénique.

Thermolyses du photooxyde en 6–11,**1e**

Le comportement thermique de ce photooxyde devait se révéler proche de celui du photooxyde de naphtacène car le pont dioxygéné s'y trouve également fixé sur des

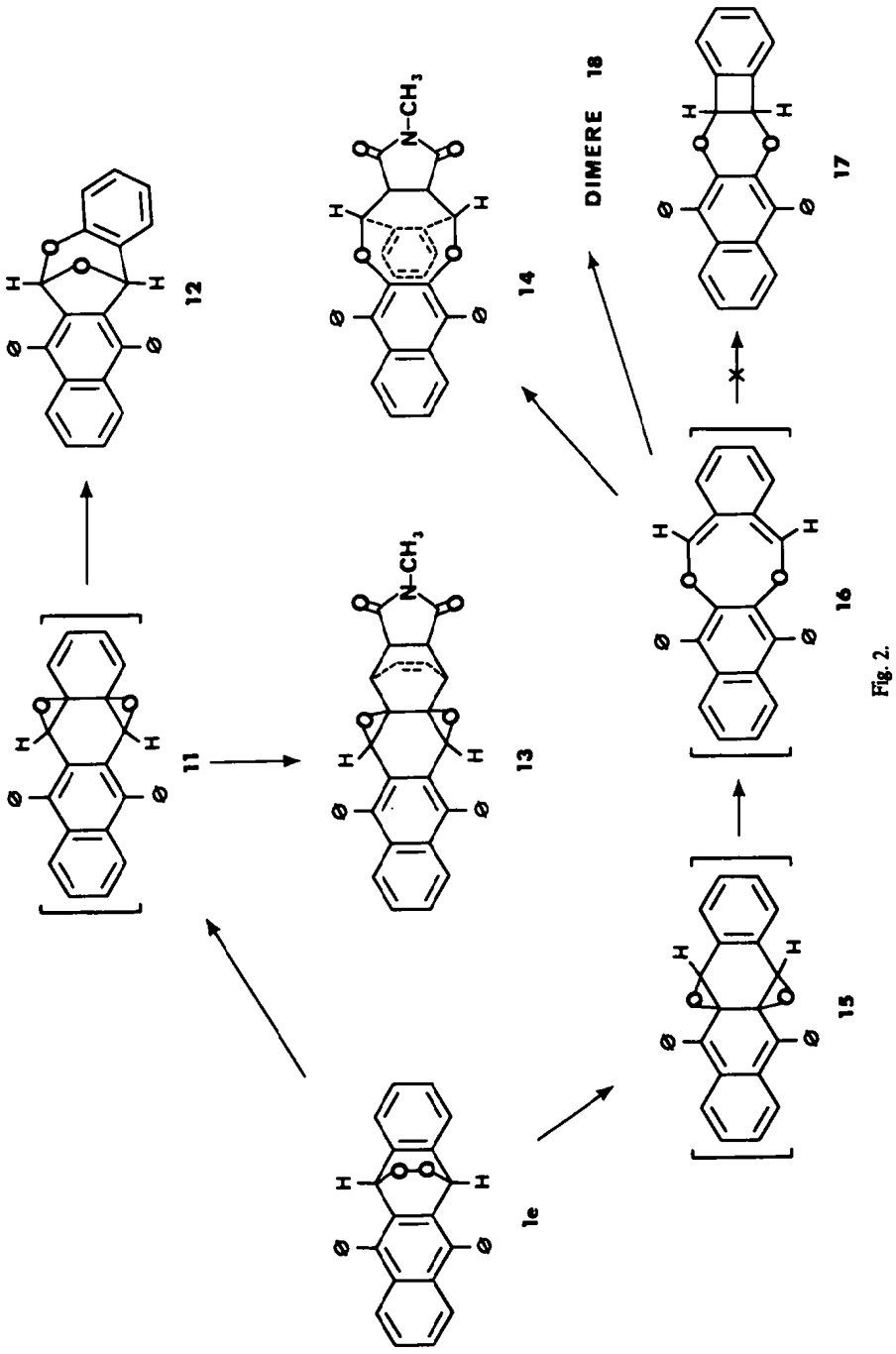


Fig. 2.

Tableau 3.

Solvants (Eb, °C)	Durée du Δ (en heures)	Rendements en composés isolés		
		12	**18**	Bilan
Toluène (110°C)	20	52	19	71
Chlorobenzène (132°C)	7	60	22	82
Etnylbenzène (136°C)	7	55	15	70
o-Dichlorobenzène (180°C)	2	52	21	73

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

carbones *méso* porteurs d'hydrogène. En fait l'analogie n'est que partielle et l'on observe là également des différences notables.

Par chauffage à sec ou au reflux des solvants, ce photooxyde, qui ne se dissocie pas de manière appréciable, fournit deux composés nouveaux. L'un, toujours largement majoritaire, est l'acétal bicyclique **12**, analogue diphénylé de celui qu'on obtient en série non substituée: l'autre s'est avéré être un dimère de l'endoperoxyde, dont la structure, **18**, correspondait à celle du dimère stable [Dimère II selon[2d]] qui se forme lors de la thermolyse du photooxyde d'anthracène dans les mêmes conditions. Les proportions en dimère **18**, qui variaient légèrement selon les solvants utilisés (Tableau 3), demeuraient voisines de 20%, et, contrairement au cas du photooxyde d'anthracène, le dimère ne cédait pas la place au diéther cyclobuténique correspondant **17**, lorsqu'on opérait par pyrolyse instantanée en solution diluée.[2a,c] La nature des produits obtenus laissait présager qu'il intervenait dans ce cas une divergence avec la série simple dès la première étape de l'isomérisation, les deux diépoxydes isomères **11** et **15** devant se former simultanément, en proportions inégales avant d'évoluer à leur tour. La capture des intermédiaires étant là aussi susceptible de le confirmer, nous avons porté au reflux une solution chlorobenzénique de photooxyde **1e**, additionnée d'excès variables de *N*-méthylmaléimide (Tableau 4). On isolait toujours dans ces conditions, de l'acétal bicyclique **12** mais aussi deux adduits, l'adduit **13** dérivé du diépoxyde **11**, et l'adduit **14** correspondant à la fixation de la *N*-méthylmaléimide sur le diéther *o*-quinodiméthanique **16**. Des proportions de ces divers composés, consignées au Tableau 4, on peut déduire qu'une partie au moins de l'acétal **12** provient d'une isomérisation ultérieure du diépoxyde **11**, car l'ensemble de l'adduit **13** et de l'acétal restant correspond sensiblement au pourcentage d'acétal isolé en l'absence de philodiène. Toutefois, la persistance d'une fraction constante d'acétal **12** lorsqu'on accroît fortement la proportion molaire de *N*-méthylmaléimide suggère également la possibilité d'un passage direct du diradical oxygéné à **12**. A rapprocher de cette observation était l'absence ici, dans toutes les conditions, de la quinone correspondante; la diphényl-6,11 naphtacènequinone-5,12, alors que le photooxyde non substitué **1c** fournit toujours un pourcentage élevé de naphtacènequinone; cette différence pourrait être due à la présence de phényles en *méso* qui s'opposent à l'arrachement nécessaire des hydrogènes (*péri*) du diradical oxygéné correspondant. Une pluralité de mécanismes menant à l'acétal **12** n'est donc pas exclue, mais c'est un point que nous ne sommes pas en mesure de préciser pour l'instant.

Quant à l'adduit **14**, qui ne peut provenir que de l'*o*-quinodiméthane **16**, son obtention s'accorde avec la disparition du dimère **18**, car ce dernier doit être issu de **16** par un processus de cyclo-addition analogue à celui qu'on a rencontré chez le photooxyde d'anthracène porté aux mêmes températures et qui semble propre aux diéthers *o*-quinodiméthaniques non substitués aux extrémités réactives du système conjugué. On pouvait en outre s'étonner que, dans le cas présent, le diépoxyde **15**, précurseur de **16**, échappe à la capture par le philodiène, toutefois la protection stérique apportée par les phényles en *méso* paraît en être la raison principale. On connaît en effet des *o*-quinodiméthanes de structures très voisines dans lesquels la présence de phényles identiquement placés entraîne une inhibition totale de l'addition diénique.[8]

Tableau 4.

NMM (moles)	Rendements en composés isolés				
	12	**18**	**13**	**14**	Bilan
0	60	22	-	-	82
4	22	-	43	28	93
12	23	-	41	32	96

Pourcentages des composés isolés par CCM après reflux du photooxyde **1e** dans le chlorobenzène avec des proportions variables de N-méthylmaléimide (NMM).

En conclusion, chez le photooxyde **1e**, la différence essentielle avec la série non substituée est donc que la présence de phényles sur le noyau *méso* adjacent au cycle peroxydé, en stabilisant les structures dihydro-2,3 naphtaléniques, permet la formation concurrente du diépoxyde **15** et supprime ainsi la spécificité de la première étape de l'isomérisation. Elle favorise aussi apparemment le passage à l'acétal bicyclique **12**, mode d'isomérisation qui apparaît prédominant en série naphtacénique lorsque le pont peroxyde est fixé sur des carbones porteurs d'hydrogène.

Etablissement des structures des composés nouveaux

Les divers dérivés nouveaux mentionnés ci-dessus étant apparentés à ceux qu'on a précédemment décrits dans les autres séries, nous limitons à l'essentiel la discussion des preuvres rassemblées à l'appui de leurs structures.

Le diéther naphtocyclobuténique **4d**. De même que chez l'analogue **4c**,[4] le spectre de RMN (^{1}H) traduit la symétrie de la molécule et décèle les quatre protons blindés du noyau benzénique dioxygéné qui apparaissent sous forme d'un singulet. Les substituants phényles, dont l'effet est sensible sur les protons situés en 6 et 11, influent également sur la scission acido-catalysée, qui se trouve facilitée ici, et s'accompagne d'une ouverture oxydante du cycle à 4 chaînons. Traité par BBr_3, le diéther **4d** ne fournit pas, tel **4c**, le dibromure correspondant **19**, mais du dibenzoyl-2,3 naphtalène **20**.

Ainsi que d'autres auteurs l'avaient constaté avec le diméthoxy-1,2 diphényl-1,2 naphto[2,3-c] cyclobutène,[9] l'action du brome à la température ambiante conduit également au dérivé dibenzoylé **20**; de plus si on la prolonge durant plusieurs jours, jusqu'à disparition totale de **4d**, et qu'on traite ensuite au diazométhane, on peut caractériser à côté de **20** du tétrabromovératrole **22**, dérivé stable du tétrabromopyrocatéchol **21**, qui provient par polysubstitution du second motif de la molécule. Il faut ajouter qu'en raison de l'analogie avec les autres diéthers de ce type une configuration *cis* au point de jonction des deux motifs de **4d** paraît très probable.

L'acétal bicyclique **12**. Ici, le spectre de RMN (^{1}H) révèle une dissymétrie et un effet de blindage sélectif sur les protons du noyau benzo (H-2 et H-4), comparables à ceux qu'on trouvait pour l'acétal **3c**. Un effet de blindage dû aux phényles en *péri* est en outre relevé pour H-6 et H-13 (voir Partie Expérimentale).

L'hydrolyse en milieu acide de **12** s'effectue aisément, mais doit s'accompagner d'une autoxydation spontanée puisqu'elle conduit directement à la lactone **25**, qu'on a méthylée par le diazométhane en **26**. Une synthèse de **26** a été ensuite réalisée, selon le même principe qu'en série simple, à partir de l'anhydride diphénylé **23**. L'action modérée du magnésien de l'*o*-bromo-anisole sur **23** mène au céto-acide **27**, lequel par réduction en milieu basique fort, suivie d'acidification, fournit la lactone **26**.

Là encore pour obtenir majoritairement le céto-acide **27**, il faut éviter l'excès de magnésien et le chauffage qui déterminent la formation majoritaire de la lactone diarylée **24**. La meilleure préparation de **27** consiste d'ailleurs à traiter l'anhydride **23** par l'organo-cadmien correspondant à froid.

Comme son analogue non phénylé le céto-acide **27**, d'après son spectre IR en KBr, doit se trouver à l'état solide sous forme lactol cyclique **29**, mais conduit toutefois quantitativement au céto-ester **28** par action du diazométhane, ce qui assure sa structure.

Les adduits diépoxdiques **9d** *et* **13**. *Passage à un adduit 1–4 du diphényl-5,12 naphtacène*, **10d**. Les caractéristiques spectrales et en particulier l'étroite analogie des données de RMN (^{1}H) entre ces deux adduits et l'adduit du diépoxyde anthracénique **9a**[2c] s'accordent avec les structures **9d** et **13**. De plus, une confirmation par voie chimique a pu être obtenue pour l'adduit **9d**, qui seul se prête à la méthode de réduction habituellement employée: traité par le zinc en présence de NaI, **9d** conduit à un adduit **10d** du diphényl-5,12 naphtacène, isomère de celui qu'on obtient par addition directe de la *N*-méthyl-maléimide sur cet hydrocarbure.[6] Ce nouvel adduit **10d** se dissocie en régénérant l'hydrocarbure **2d** lorsqu'on le chauffe à très haute température (500°).

Des valeurs des déplacements chimiques observés pour les adduits **9d**, **13** et **10d**, on peut déduire pour ce qui est des configurations stériques, des conclusions analogues à celles tirées dans les cas de **9a** et **10a**,[2c] et de **9c** et **10c**.[4] Ainsi le déblindage relatif des protons du N-CH_3 doit traduire une orientation *exo* du cycle maléimide, tandis que le fort déblindage des protons situés en α des CO, constaté en passant de **10d** (δ = 3.05 ppm) à **9d** (δ = 3.63 ppm) doit résulter de la proximité des deux ponts époxydes dans ce dernier cas (Fig. 4).

L'adduit **14** *du diéther o-quinodiméthanique* **16**. La structure de cet adduit, qui s'accorde avec son spectre de RMN, a été confirmée, comme pour les analogues,[2a,c,5b] par la scission qu'il subit en milieu basique du fait d'une double élimination. Traité par le méthylate de potassium dans le DMSO, il conduit en effet à l'imide naphtalénique **32** et au diphénol **30**[10] qu'on ne caractérise en proportion élevée qu'après passage au diéther méthylique **31**. L'imide naphtalénique **32**, qui n'était pas décrite, a été préparée en chauffant au reflux du xylène l'anhydride naphtalènedicarboxylique-2,3 avec la méthylamine.

Le dimère **18**. *Passage à un second dimère* **34**. En transposant à la présente série les résultats observés dans le cas du photooxyde d'anthracène,[2d] on pouvait envisager *a priori* la formation successive, à partir du diéther *o*-quinodiméthanique intermédiaire **16**, de trois dimères, **33**, **18** et **34**, correspondant respectivement aux dimères I, II et III selon.[2d] On constate en fait que le spectre de RMN (^{1}H) du dimère isolé s'accorde bien avec la structure **18** car il traduit la présence, à côté des protons aromatiques, de 5 protons éthyléniques et de 3 protons tertiaires déblindés, et on n'y décèle pas le proton tertiaire à haut champ trouvé chez le dimère I et qu'on attendrait pour la structure **33**. Une simulation sur ordinateur a d'ailleurs permis de calculer, pour le motif non aromatique, un spectre superposable au spectre expérimental (Fig. 5).

On peut remarquer par ailleurs que le dimère **18** se forme dans des conditions de thermolyse, et en particulier à des températures, très analogues à celles qui conduisent dans le cas du photooxyde d'anthracène au dimère II, de structure similaire.[2a,c] Ce dernier dimère, à température nettement plus élevée (200°), ou sous l'action des acides,[11] se transformait partiellement en un dimère symétrique III. Ici, la pyrolyse à haute température n'aboutit qu'à une dégradation, mais un traitement de **18** par CF_3–CO_2H en milieu anhydre le transforme incomplètement en un produit cristallisé, très peu soluble et très peu fusible (> 500°), pour lequel on peut envisager la structure **34** sur la base de diverses données spectroscopiques. Les indices les plus nets proviennent du spectre de masse qui comporte, outre l'ion molécu-

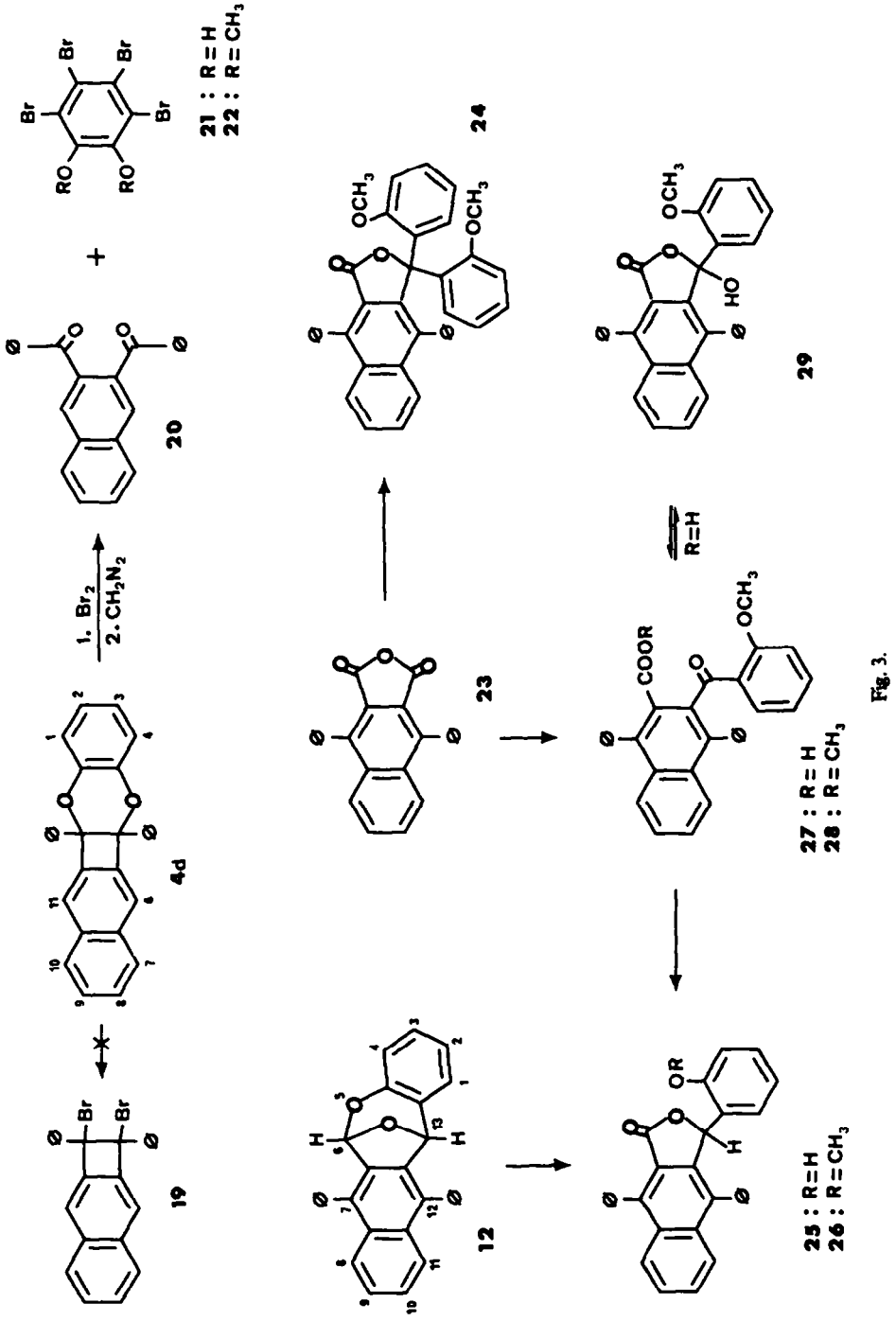
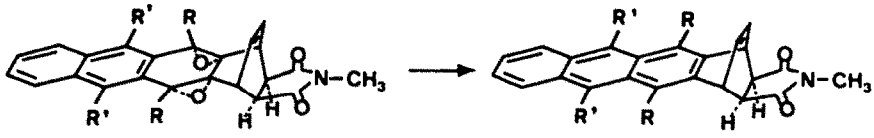

21 : R = H
22 : R = CH3
20
1. Br2
2. CH2N2
4d
19
24
23
29
R=H
27 : R = H
28 : R = CH3
12
25 : R = H
26 : R = CH3

Fig. 3.



9c : R' = R = H
9d : R' = H, R = Ø
13 : R' = Ø, R = H

10c : R' = R = H
10d : R' = H, R = Ø

H situés sur positions	9d	13	10d	9c[4]	10c[4]
1-4	2,83 (m)	3,06 (m)	4,40 (m)	3,22 (m)	4,57 (m)
2-3	6,13 (q)	6,22 (q)	6,40 (q)	6,31 (q)	6,56 (q)
5-12	-	3,85 (s)	-	4,15 (s)	7,82 (s)
$N-CH_3$	2,93 (s)	2,92 (s)	2,87 (s)	2,96 (s)	2,97 (s)
H en α des CO	3,63 (t)	3,58 (t)	3,05 (t)	3,64 (t)	3,10 (t)

Déplacements chimiques des divers protons dans $CDCl_3$ ($\delta_{TMS} = 0$) des adduits naphtacéniques en séries simple et diphénylée.

Fig. 4.

laire, des ions qui résultent de l'élimination de un et de deux motifs correspondant à la diphényl-1,4 naphtoquinone-2,3. Il faut ajouter que la configuration stérique tête-queue est admise pour les dimères **18** et **34** par analogie avec les dimères anthracéniques pour lesquels elle a été déduite d'un spectre de rayons X.[2d] Dans le cas présent, la présence de phényles en *méso* dans le diéther *o*-quinodiméthanique **16** ne peut d'ailleurs que défavoriser les dimérisations du type tête-tête.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour les types d'appareil utilisés, les conditions d'enregistrement et les techniques de chromatographie, voir ref. 6.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Laboratoire de Microanalyse de l'Université Paris VI. Tous les composés pour lesquels le mot *Analyse* est indiqué, suivi d'une formule explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à ±0.3% au plus.

Thermolyse des photooxydes

Décomposition thermique du photooxyde **1d**

(a) *En absence de* N-*méthylmaléimide.* On chauffe 0.15 g de photooxyde **1d** au reflux du solvant (25 cm^3) sous atmosphère d'azote pendant le temps indiqué au Tableau 1. Après élimination du solvant, le résidu est chromatographié (éluant: benzène-cyclohexane: 2-8) et on isole par ordre d'élution: l'hydrocarbure **2d**, F_{inst} = 207–208°C [F_{inst} = 207–208°C d'après[12]]; le diéther naphtocyclobuténique **4d**, F_{inst} = 220°C. Les rendements en produits isolés sont mentionnés au Tableau 1.

Diphényl-5a,11b dihydro-5a,11b [naphto-2'-3',4]cyclobuta[1,2-b]benzodioxanne-1,4, **4d**. Cristaux incolores, F_{inst} = 220°C (cyclohexane) Analyse: $C_{30}H_{20}O_2$ (C, H, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ε): 322(3.31); 308(3.41); 278(3.86); 233(4.84). IR (KBr): ν = 1605, 1495 *et* 1260 cm^{-1}. RMN (DMSO-D_6: HMDS): 4H (H_1–H_2–H_3–H_4,s) à δ = 6.73; 2H (H_8–H_9,m) à δ = 7.40; 2H (H_7–H_{10},m) à δ = 7.85; 2H (H_6–H_{11},s) à δ = 7.95; 10H (2 phényles en 5a et 11b,s) à δ = 7.10.

(b) *En présence de* N-*méthylmaléimide.* Sous azote, on porte au reflux 450 mg de photooxyde **1d**, 1.45 g de *N*-méthylmaléimide (12 fois la théorie) dans 25 cm^3 de chlorobenzène anhydre pendant 7 h. Après concentration du solvant, on obtient un résidu cristallisé que l'on chromatographie (éluant: CH_2Cl_2). On recueille par ordre d'élution: 171 mg d'adduit de l'hydrocarbure, **8d** (Rdt = 32%), $F_{décomp.}$ = 342–344°C [F = 342–344°C d'après[6]]; 297 mg d'adduit diépoxydique **9d** (Rdt = 52%), F_{inst} = 346–348°C.

N - *Methyl diépoxy* - 4a,5; 12 - 12a *diphényl* - 5,12 *hexahydro*-1,4,4a,5,12,12a *éthano*-1,4 *naphtacènedicarboximide*-13,14.9d. Cristaux incolores. F_{inst} = 346–348°C (THF). Analyse: $C_{35}H_{25}NO_4$ (C, H, N. O). UV-visible (éther): λ_{max}nm(log ε): 328(2.95); 320(2.87); 313(2.87); 297(3.55); 284(3.74); 275(3.75); 265(3.70); 257(3.66); 240(4.88); 235(4.85). IR (KBr): $\nu_{(C=O)}$ = 1785 et 1710 cm^{-1}; ν = 1430, 1380, 1300 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$; TMS): 2H (H_1–H_4,m) à δ = 2.83; 3H (N–CH_3,s) à δ = 2.93; 2H (H_{13}–H_{14},t) à δ = 3.63; 2H (H_2,H_3,q) à δ = 6.13; 16H (aromatiques,m) à δ = 7.66.

Décomposition thermique du photooxyde **1e**

(a) *En absence de* N-*méthylmaléimide.* On chauffe 0.17 g de photooxyde **1e** au reflux du solvant (25 cm^3) sous atmosphère d'azote pendant le temps indiqué au Tableau 3. Après évaporation du solvant le résidu est chromatographié (éluant: benzène-cyclohexane: 7-3) et on isole par ordre d'élution: l'acétal bicyclique **12**, F_{inst} = 184°C; le dimère **18**. F_{inst} = 243–245°C. Les rendements en produits isolés sont mentionnés au Tableau 3.

Epoxy-6,13 *diphényl*-7,12 *dihydro*-6,13 *benzo*[b]*naphto*[2,3-*e*]*oxépinne* **12**. Cristaux incolores: F_{inst} = 184°C (CH_3OH). Analyse: $C_{30}H_{20}O_2$ (C, H, O). UV-visible (THF): λ_{max} nm (log ε): 300(4.06); 243(4.72). IR (KBr): ν = 1600, 1480, 1460 *et* 1200 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$; HMDS): 1H (H_{13},s) à δ = 5.71; 1H (H_6,s) à δ = 6.38; 1H (H_4,m) à δ = 6.52; 1H (H_2,m) à δ = 6.77; 16H (aromatiques,m) à δ = 7.50.

Dimère **18**. (*type II*). Cristaux incolores, F_{inst} = 243–245°C (CH_3CN). Analyse: $C_{60}H_{40}O_4$ (C, H, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ε): 302(4.34); 243(4.95). IR (KBr): ν = 1410, 1195 cm^{-1}. RMN (THF-D_8; TMS): 1H (H_A,s) à δ = 4.81; 1H (H_B,d) à δ = 5.40; 1H (H_C,d) à δ = 5.70; 1H (H_{D1},m) à δ = 5.80;

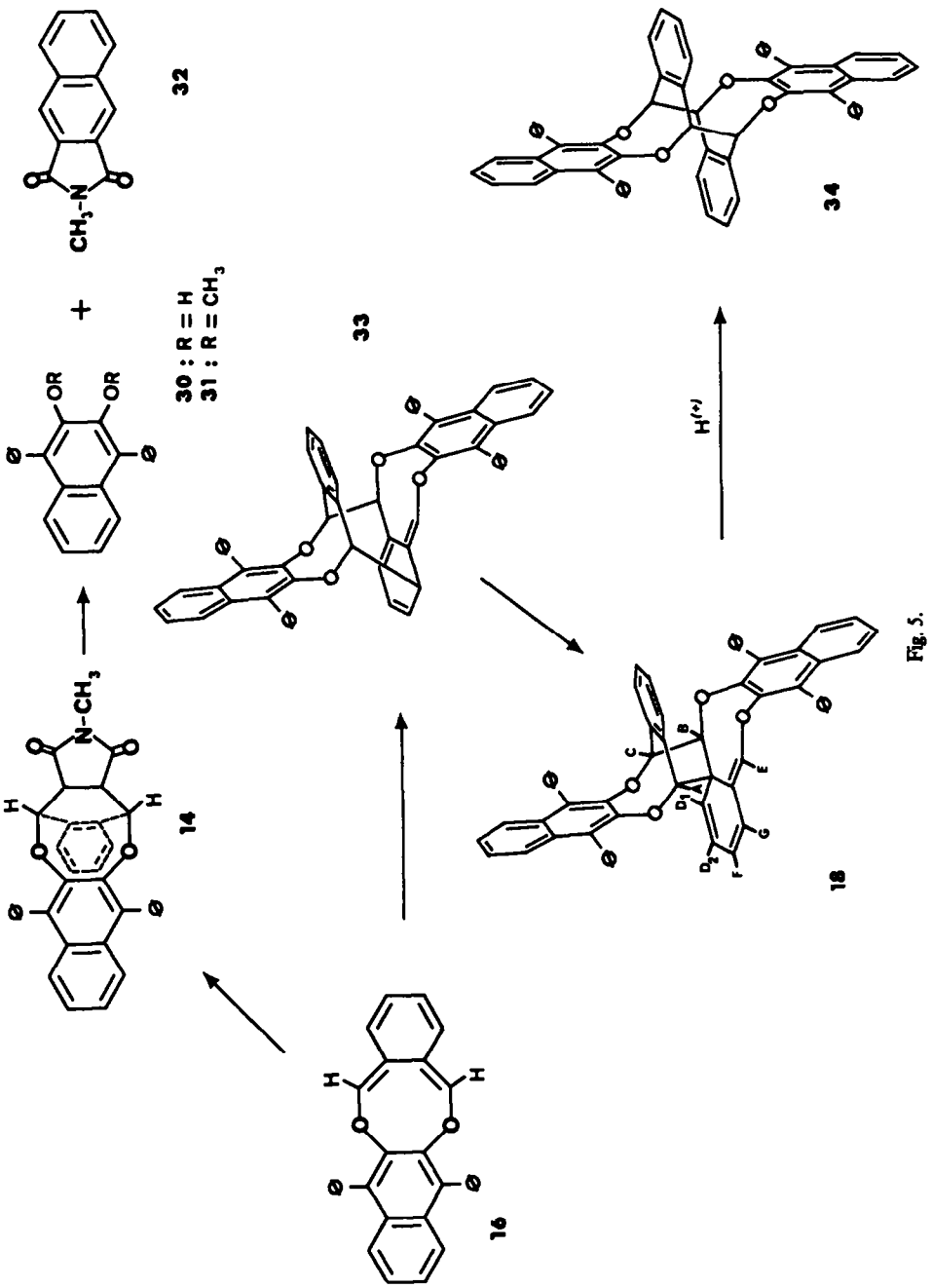


Fig. 5.

1H (H_{D2},m) à $\delta = 5.73$; 1H (H_E,m) à $\delta = 5.83$; 1H (H_F,m) à $\delta = 5.96$; 1H (H_G,m) à $\delta = 6.31$; 32H (aromatiques,m) centré à $\delta = 7.45$.

(b) *En présence de* N-*méthylmaléimide*. (12 moles). On porte au reflux (55 min) 182 mg de photooxyde **1e**, et 616 mg de NMM (12 fois la théorie) dans 15 cm^3 de chlorobenzène. Le solvant est éliminé et le résidu solide est résolu par CCM. On effectue deux chromatographies successives. Lors de la première séparation (éluant: benzène-cyclohexane: 3-7), on recueille: 42 mg d'acétal bicyclique **12** (Rdt = 23%). Les produits non élués sont extraits à l'acétate d'éthyle et séparés lors d'une deuxième chromatographie (éluant: CH_2Cl_2). On obient ainsi par ordre d'élution: 74 mg d'adduit *o*-quinodiméthanique **14** (Rdt = 32%); 93 mg d'adduit diépoxydique **13** (Rdt = 41%).

(c) *En présence de* N-*méthylmaléimide*. (4 moles). Dans les mêmes conditions opératoires, lorsqu'on porte au reflux 192 mg de photooxyde **1e**, 209 mg de NMM (4 fois la théorie), dans 10 cm^3 de chlorobenzène anhydre pendant une heure sous azote, on recueille: 43 mg d'acétal bicyclique **12** (Rdt = 22%), F_{inst} = 184°C; 63 mg d'adduit *o*-quinodiméthanique **14** (Rdt = 28%), F_{inst} = 374–375°C; 104 mg d'adduit diépoxydique **13** (Rdt = 43%), F_{inst} = 398–399°C.

N-*Méthyl diépoxy*-4a,5; 12-12a *diphényl*-6,11 *hexahydro*-1,4,4a,5,12,12a *éthano*-1,4 *naphtacènedicarboximide*-13,14, **13**. Cristaux incolores, F_{inst} = 398–399°C (CH_3CN–$CHCl_3$:3-1). Analyse: $C_{35}H_{25}NO_4$ (C, H, N, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ϵ): 299(4.04); 245(4.85), IR (KBr): ν_{CO} = 1780 et 1705 cm^{-1}: ν = 1430, 1380, 1280 cm^{-1}. RMN (CDCl; TMS): 3H (N–CH_3,s) à $\delta = 2.92$; 2H (H_1–H_4,m) à $\delta = 3.06$; 2H(H_{13}–H_{14},t) à $\delta = 3.58$; 2H (H_5–H_{12},s) à $\delta = 3.85$; 2H (H_7–H_3,q) à $\delta = 6.22$; 14H (aromatiques,m) à $\delta = 7.53$.

N - *Méthyl diphényl* - 7,12 *dihydro* - 5,14 *éthano* - 5,14 *benzo*[f]*naphto*[2,3,b]*dioxocinne*-1,4 *dicarboximide*-15,16 **14**. Cristaux incolores, F_{inst} = 374–375°C (CH_3CN). Analyse: $C_{35}H_{25}NO_4$ (C, H, N, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ϵ) = 296(4.06); 271(3.81); 241(4.73). IR (KBr): ν_{CO} = 1785 et 1710 cm^{-1}; ν = 1380, 1190 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$, TMS): 3H(N–CH_3,s) à $\delta = 2.62$; 2H (H_{15}–H_{16},m) à $\delta = 4.05$; 2H (H_7–H_{12},t) à $\delta = 5.50$; 18H (aromatiques,m) à $\delta = 7.32$.

Etablissement des structures des composés nouveaux

Diéther naphtocyclobuténique **4d**

Scission de **4d** *par* BBr_3. A une solution de 60 mg de diéther naphtocyclobuténique **4d** dans 10 cm^3 de CH_2Cl_2 anhydre, on ajoute 1 cm^3 de BBr_3, durée: 30 min à 0°C. On hydrolyse par de la glace, extrait à l'éther et traite de manière usuelle. L'huile obtenue après évaporation est passée sur CCM (éluant: benzène). On isole la bande R_f = 0.5 qui donne après cristallisation 36 mg de dibenzoyl-2,3 naphtalène **20** (Rdt = 82%), F_{inst} = 144–146°C [F = 145°C d'après[13]].

Action du brome sur **4d**. 30 mg de **4d** sont dissous dans 2 cm^3 de $CHCl_3$, on ajoute 5 cm^3 d'une solution de brome (préparée à partir de 2 cm^3 de brome dilué à 50 cm^3 par $CHCl_3$). On agite magnétiquement pendant 4 jours, puis on ajoute de nouveau 3 cm^3 de la même solution de brome et on laisse 3 jours. La solution est ensuite concentrée jusqu'à l'obtention d'une résine et on verse 5 cm^3 d'une solution de diazométhane (7 jours à 0°C). On concentre et on effectue une CCM (éluant: benzène). On isole par ordre d'élution: 20 mg de tétrabromovératrole **22** (Rdt = 58%), F_{inst} = 119–120°C [F = 118–120°C d'après[14]]; 21 mg de dérivé dibenzoylé **20** (Rdt = 65%), F_{inst} = 144–145°C.

Acétal bicyclique **12**

(a) *Dégradation de l'acétal* **12**: *obtention de la lactone* **26**

Hydrolyse de **12**: *lactone phénolique* **25**. A une solution de 42 mg d'acétal bicyclique **12** dans 40 cm^3 de THF, on ajoute 10 cm^3 d'une solution acide (préparée à partir de 5 cm^3 d'H_2SO_4 concentré d = 1.83 et 5 cm^3 d'eau). Durée: douze jours sous agitation magnétique puis traitement usuel; la résine est passée sur CCM (éluant: CH_2Cl_2-éther: 95-5). On isole la bande R_f = 0.4 et on récupère ainsi 30 mg de lactone phénolique **25** (Rdt = 70%).

(o-*Hydroxyphényl*)-3 *diphényl*-4,9 3H-*naphto*[2,3-c]*furannone*-1 **25**. Cristaux incolores, F_{inst} = 272–273°C (oxyde d'isopropyle). Analyse: $C_{30}H_{20}O_3$ (C, H, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ϵ): 344(3.96); 330(3.85); 305(4.16), 291(4.17); 244(5.00). IR (KBr): ν_{OH} = 3460 cm^{-1}; ν_{CO} = 1745 cm^{-1}. RMN (DMSO-D_6; HMDS): 3H (2 aromatiques + 1 tertaire,m) à $\delta = 6.56$; 16H (aromatiques,m) à $\delta = 7.50$; 1H (OH, mobile avec D_2O) à $\delta = 9.30$.

Action du diazométhane sur **25**: *lactone* **26**. 65 mg de lactone phénolique **25**, sont dissous dans 2 cm^3 de THF anhydre puis on ajoute 2 cm^3 d'une solution éthérée de diazométhane. Durée: 24 h à 0°C; après évaporation du solvant, la lactone méthoxylée **26** cristallise, poids = 68 mg (Rdt = 98%).

(o-*Méthoxyphényl*)-3 *diphényl*-4,9 3H-*naphto*[2,3-c]*furannone*-1 **26**. Cristaux incolores: F_{inst} = 234–235°C (CH_3OH). Analyse: $C_{31}H_{22}O_3$ (C, H, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ϵ): 345(3.79); 331(3.68); 305(3.97); 293(3.94); 245(4.82). IR (KBr): ν_{CO} = 1770 cm^{-1}; ν = 1600, 1490 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$; HMDS): 3H (OCH_3,s) à $\delta = 3.40$; 5H (4 aromatiques + 1 tertiaire,m) à δ = 6.58; 14H (aromatiques,m) à $\delta = 7.46$.

(b) *Synthèse indépendante de la lactone* **26**

Céto-acide **27** *par condensation magnésienne*. 532 mg d'anhydride **23** sont dissous à chaud dans 25 cm^3 de benzène anhydre, puis on laisse refroidir: l'anhydride ne précipite pas. On ajoute goutte à goutte 2 cm^3 de magnésien de l'*o*-bromanisole (d'après le dosage préalable 1 cm^3 de RMgX = 218 mg, soit 1.8 fois la quantité théorique). On agite magnétiquement pendant 17 h à T° ordinaire, puis on hydrolyse par NH_4Cl. On extrait à l'éther et on fait subir le traitement usuel. Par évaporation du solvant le céto-acide **27** cristallise, poids: 420 mg (Rdt = 60%).

Céto-acide **27** *par condensation cadmienne*. On prépare un magnésien à partir de 35 cm^3 d'éther anhydre, 10 cm^3 d'*o*-bromanisole et 2.460 g de Mg. On ajoute ensuite 11.5 g de chlorure de cadmium anhydre sous très forte agitation. La solution est portée au reflux 90 min. On refroidit la solution, ajoute 4 g de $CdCl_2$ et distille l'éther.

On récupère ainsi environ 20 cm^3 d'une huile assez visqueuse, sur laquelle on additionne une solution de 1.009 g de **23** dans 25 cm^3 de benzène anhydre et on laisse 20 h à agiter. Après une hydrolyse acide (HCl 50%), on filtre les impuretés minérales et fait subir le traitement usuel. On recueille 858 mg de céto-acide **27** (Rdt = 66%).

Acide (o-*méthoxybenzoyl*)-3 *diphényl*-1,4 *naphtoïque*-2 **27**. Cristaux incolores, F_{inst} = 241–242°C (cyclohexane–CH_3CN: 4–1). Analyse: $C_{31}H_{22}O_4$ (C, H, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ϵ); 342(3.57); 327(3.49); 304(3.97); 292(3.95); 282(3.94); 246(4.75). IR (KBr): ν_{OH} = 3400 cm^{-1}; ν_{CO} = 1760 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$; HMDS): 3H (OCH_3,s) à $\delta = 3.53$; 18H (aromatiques,m) à $\delta = 7.46$; 1H (OH sous les aromatiques, mobile avec D_2O) à $\delta = 7.30$.

Excès d'organomagnésien: *lactone* **24**. A une solution de 115 mg d'anhydride **23** dans 20 cm^3 de benzène anhydre, on additionne goutte à goutte 16 cm^3 d'une solution magnésienne d'*o*-bromanisole (10 fois la théorie) sous agitation magnétique. On évapore l'éther et on porte au reflux 2 h. On hydrolyse par HCl 10%, et extrait à l'éther, puis on effectue le traitement usuel. Après évaporation du solvant, on recueille 131 mg de produit de double condensation **24** (Rdt = 73%).

Bis (o-*méthoxyphényl*)-3,3 *diphényl*-4,9 3H-*naphto*[2,3-c]*furannone*-1 **24**. Cristaux incolores, F_{inst} = 318–319°C (dioxanne). Analyse: $C_{38}H_{28}O_4$ (C, H, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ϵ): 343(3.68); 329(3.58); 305(3.96); 283(4.06); 246(4.83). IR (KBr): ν_{CO} = 1765 cm^{-1}; ν = 1250 cm^{-1}.

Réduction du céto-acide **27**: *lactone* **26**. 68 mg d'acide **27** sont dissous dans 25 cm^3 de méthanol anhydre, on ajoute 100 mg de méthylate de potassium cristallisé. La fluorescence bleue disparaît, on additionne 100 mg de $NaBH_4$ (4 fois). On hydrolyse par HCl 10%, puis on effectue le traitement usuel. Après évaporation, on obtient une résine que l'on chromatographie (éluant: benzène-éther: 95-5). On isole par ordre d'élution: 7 mg de lactone méthoxylée **26** (Rdt = 11%; Rdt = 55% par rapport au produit ayant réagi). Fusion sans dépression avec échantillon de la dégradation chimique, F_{inst} = 234–235°C. 46 mg d'acide **27** n'ayant pas réagi (Rdt = 68%), F_{inst} = 241–242°C.

Action de diazométhane sur **27**: *le céto-ester* **28**. 190 mg de céto-acide **27** sont dissous dans 5 cm³ de THF anhydre, puis on ajoute 5 cm³ d'une solution éthérée de diazométhane, durée: 60 min. Le cétoester **28** cristallise après évaporation du solvant; poids: 190 mg (Rdt = 97%).

(*o-Méthoxybenzoyl*)-3 *méthoxycarbonyl*-2 *diphényl*-1,4 *naphtalène* **28**. Cristaux incolores, F_{inst} = 169–170°C (CH_3OH). Analyse: $C_{32}H_{24}O_4$ (C, H, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ϵ): 304(4.08); 232(4.66). IR (KBr): ν_{COOCH_3} = 1730 cm⁻¹; ν_{CO} = 1665 cm⁻¹. RMN ($CDCl_3$; HMDS): 3H (OCH_3,s) à δ = 3.28; 3H (OCH_3,s) à δ = 3.51; 18H (aromatiques,m) à δ = 7.26.

Adduit diépoxydique **9d**

(a) *Désoxygénation de* **9d**: *adduit* 1–4 **10d**. 163 mg d'adduit **9d** sont mis en suspension dans 250 cm³ d'acide acétique sous agitation magnétique. On ajoute une solution aqueuse de 5.128 g d'iodure de sodium, 1.21 g d'acétate de sodium et 5 cm³ d'eau, puis 5.284 g de zinc en poudre par petites portions, durée = 18 h. On fait subir le traitement usuel; l'huile est passée sur CCM (CH_2Cl_2) et on obtient ainsi 91 mg d'adduit 1–4 **10d** (Rdt = 60%).

N-*Méthyl diphényl*-5,12 *dihydro*-1,4 *éthano*-1,4 *naphtacènedicarboximide*-13,14 **10d**. Cristaux incolores, F_{inst} = 364–365°C (THF). Analyse: $C_{35}H_{25}NO_2$ (C, H, N, O). UV-visible (THF): λ_{max}nm(log ϵ): 381(4.01); 364(4.07); 346(3.92); 330(3.65); 315(3.32); 269(4.87); 262(4.69). IR (KBr): ν_{CO} = 1780 et 1700 cm⁻¹. RMN ($CDCl_3$; TMS): 3H (N–CH_3,s) à δ = 2.87; 2H (H_{13}–H_{14},t) à δ = 3.05; 2H (H_1–H_4,m) à δ = 4.40; 2H (H_7–H_3,t) à δ = 6.40; 14H (aromatiques,m) à δ = 7.58; 2H (H_6–H_{11},s) à δ = 8.03; SM = M^+ 491; *m/e*: 380 (M–NMM).

(b) *Dissociation de l'adduit* 1–4 **10d**. 25 mg de **10d** placés dans un tube scellé que l'on chauffe 60 min par un four électrique 500°C < T < 530°C. Puis on fait une CCM (cyclohexane); on isole la bande rouge orangé correspondant au diphényl-5,12 naphtacène **2d**, poids = 14 mg (Rdt = 53%), F_{inst} = 207°C [F = 207–208°C d'après[12]].

Adduit du diéther o-*quinodiméthanique* **14**

(a) *Coupure basique de l'adduit* **14**: *obtention de l'imide* **32**. A une solution de 55 mg d'adduit **14** dans 10 cm³ de DMSO anhydre on ajoute, sous barbotage d'azote, 40 mg de méthylate de potassium en 15 mn. La réaction dure 1 h. La résine obtenue après concentration est dissoute dans 2 cm³ de THF anhydre, puis on ajoute 2 cm³ d'une solution éthérée de diazométhane. Durée: 15 h à 0°C. On concentre et on sépare sur CCM (éluant: CH_2Cl_2); on isole par ordre d'élution: 33 mg de diéther méthylique **31** (R_f = 0.5; Rdt = 93%), F_{inst} = 184–185°C [F = 179–180°C d'après[10]]. 18 mg d'imide naphtalénique **32** (R_f = 0.2; Rdt = 81%), F_{inst} = 240–242°C.

(b) *Synthèse de l'imide naphtalénique* **32**. On porte au reflux 30 min 209 mg d'anhydride naphtalènedicarboxylique-2,3, 20 cm³ de xylène, 10 cm³ de méthylamine (en solution benzénique à 10%). Par distillation on élimine le benzène, et on porte de nouveau au reflux 3 h. L'imide naphtalénique **32** cristallise après évaporation du xylène, poids = 214 mg (Rdt = 96%).

N-*Méthyl naphtalènedicarboximide*-2,3 **32**. Cristaux incolores, F_{inst} = 240–242°C (oxyde d'isopropyle). Analyse: $C_{13}H_9NO_2$ (C, H, N, O). UV-visible (éther): λ_{max}nm(log ϵ): 353(3.76); 337(3.54); 321(3.20); 289(3.99); 280(3.97); 274(3.94); 256(4.96); 215(4.46). IR (KBr): ν_{CO} = 1760 et 1710 cm⁻¹; ν = 1430, 1380 cm⁻¹. RMN ($CDCl_3$; HMDS): 3H (N–CH_3,s) à δ = 3.18; 2H (H_6–H_7,m) à δ = 7.68; 2H (H_5–H_8,m) à δ = 8.05; 2H (H_1–H_4,s) à δ = 8.28.

Isomérisation du dimère **18**: *dimère* **34**. (type III). On dissout 19 mg de dimère **18** dans 8 cm³ de chlorure de méthylène anhydre. Cette solution est refroidie à 0°C, puis on ajoute 1 cm³ d'une solution froide (préparée à partir d'1 cm³ d'anhydride trifluoroacétique et de 9 cm³ d'acide trifluoroacétique). Durée de réaction: 10 min, la solution prend une couleur cognac avant de redevenir incolore. On hydrolyse à l'éther ordinaire, puis on fait subir le traitement usuel. Par évaporation du solvant, le dimère **34** cristallise; après de nombreux lavages à l'éther, on obtient 9 mg de **34** (Rdt = 50%).

Dimère **34**. Sublimation, F > 500°C. Analyse: $C_{60}H_{40}O_4$ (C, H, O). IR (KBr): ν = 1400, 1200, 1000 cm⁻¹. SM: M cal. pour $C_{60}H_{40}O_4$ = 824.46; m^+/e = 824 (M^+, 100%); 513 (24%); 204 (24%) [M-2(diphényl-1,4 naphtalènedione-2,3)].

BIBLIOGRAPHIE

[1a]Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C.R. Acad. Sci.* **191**, Série C, 1321 (1930); [b]H. H. Wasserman, J. R. Scheffer et J. L. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4991 (1972).

[2a]J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.* **276**, Série C, 1607 (1973); [b]J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong. *C.R. Acad. Sci.* **280**, Série C, 527 (1975); [c]J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *Tetrahedron* **34**, 73 (1978); [d]A. Defoin, J. Baranne-Lafont, J. Rigaudy et J. Guilhem, *Tetrahedron* **34**, 83 (1978).

[3]Ch. Dufraisse, Ch. Moureu et P. M. Dean, *C.R. Acad. Sci.* **182**, 1584 (1926).

[4]J. Rigaudy et D. Sparfel, *Tetrahedron* **34**, 113 (1978).

[5a]J. Rigaudy, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.* **274**, Série C, 1589 (1972); [b]J. Rigaudy, M. C. Perlat, D. Simon et Nguyen Kim Cuong, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 493 (1976).

[6]J. Rigaudy et D. Sparfel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 742 (1977).

[7]D. R. Kearns et A. U. Khan, *Photochem. and Photobiol.* 193 (1969).

[8]D. W. Jones et G. Kneen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 171 et 175 (1975).

[9]M. P. Cava, B. Hwang et J. P. Van Meter, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 4031 (1963).

[10]D. W. Jones et R. L. Wife, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 1 (1974).

[11]J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont et A. Defoin, résultats non publiés.

[12]Ch. Dufraisse et R. Horclois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 1894 (1936).

[13]J. D. Loudon et A. D. B. Sloan, *J. Chem. Soc.* 3262 (1962).

[14]H. Cousin, *Ann. Chim.* **13**, 487 (1898).