

ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES COMPOSÉS β-DICARBONYLÉS

I. OBTENTION DES β-DIOLS BITERTIAIRES PAR ACTION DES ARYLMAGNÉSIENS ET DES ALKYL MAGNÉSIENS SUR LES β-DICÉTONES SYMÉTRIQUES

P. CANONNE ET H. BILODEAU

Département de Chimie, Université Laval, Québec, Québec

Reçu le 25 janvier 1966

RÉSUMÉ

La réaction d'addition des organomagnésiens au dibenzoylméthane et à l'acétylacétone a été réétudiée. Outre les produits de scission, nous avons constaté, dans le cas de l'acétylacétone, la présence de β-diols. Le dibenzoylméthane n'a conduit qu'à l'obtention de l'hydroxycétone.

ABSTRACT

The addition of Grignard reagents to dibenzoylmethane and acetylacetone has been reinvestigated. Apart from cleavage products, it has been found that, in the case of acetylacetone, the reaction leads to the corresponding β-ditertiary diols. On the other hand, dibenzoylmethane yields only the β-hydroxyketone.

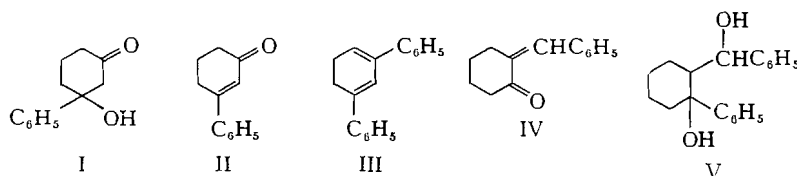
INTRODUCTION

L'action des organomagnésiens sur les cétones est considérée, depuis de nombreuses années, comme la meilleure méthode de préparation des alcools tertiaires. A l'opposé, les études consacrées à l'action des organomagnésiens sur les β-dicétones ont été très peu poussées. Pourtant, les β-hydroxycétones et les β-diols, ainsi que les composés qui en dérivent, présentent à cause de leurs propriétés un intérêt non négligeable pour la synthèse organique.

Aussi avons-nous jugé utile, dans le cadre d'une reprise de l'étude de l'action des organomagnésiens sur les composés β-dicarbonylés, de compléter les travaux précédents par des expériences originales.

Après avoir rappelé les recherches de Zelinski (1), Smedley (2) et Vorländer *et al.* (3), en 1931 Kohler et Erickson (4) publièrent que des dicétones non substituées, tel le dibenzoylméthane, réagissaient avec deux molécules du réactif de Grignard pour fournir des β-hydroxycétones, alors que les dicétones substituées formaient des produits de scission. L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'acétylacétone donnait naissance à l'hydroxycétone correspondante (hydroxy-4 méthyl-4 pentanone-2) avec un rendement de 92%.

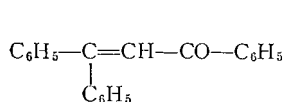
En 1948, Woods et Tucker (5), en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur la cyclohexanedione-1,3, isolèrent trois produits (I, II et III).



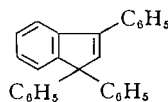
Chaney et Astle (6) traitèrent (1951) le bromure d'éthylmagnésium avec quatre dicétones asymétriques du type $R-CO-CH_2-CO-CH_3$ ($R = C_2H_5$, $n-C_5H_9$, $t-C_4H_9$ et C_6H_5). Ils obtinrent des mélanges d'hydroxycétones, sauf dans le cas où $R = C_6H_5$.

Aucun de ces produits ne fut isolé; les auteurs tentèrent, cependant, de les identifier par les produits de scission, qui sont des cétones connues.

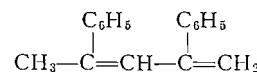
Dreiding et Nickel (7) obtinrent en 1954, en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'hydroxyméthylène-2 cyclohexanone et son éther isopropylique, deux composés (IV et V). Une année auparavant (1953), Dreiding et Hartman (8) avaient annoncé la présence de glycols lors de la réduction de composés β -dicarboxylés par l'hydruire de lithium et d'aluminium.



VI



VII



VIII

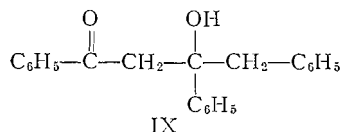
Au cours d'un examen de l'action du bromure de phénylmagnésium en grand excès et dans le benzène sur les β -cétoesters d'une part et sur les β -dicétones d'autre part, Freeman (9) rapporta la préparation de la β -phénylchalcone (VI) et du triphényl-1,1,3 indène (VII) à partir du dibenzoylméthane. Avec l'acétylacétone et dans les mêmes conditions, il obtint une huile jaune qui ne fut pas purifiée mais qui, déshydratée avec de l'anhydride acétique, donna la diphenyl-2,4 pentadiène-1,3 (VIII). Dans les conditions habituelles et dans l'éther, la même réaction conduisit à la formation de la phényl-4 hydroxy-4 pentanone-2, qui fut déshydratée en la cétone insaturée et fut ainsi caractérisée (1958).

Au cours du présent travail, nous avons réétudié la réaction de Grignard sur les β -dicétones afin de (i) isoler et caractériser les β -hydroxycétones autrement que par la scission ou la déshydratation; (ii) déterminer un procédé d'obtention des diols; et (iii) formuler, si possible, une hypothèse originale sur la formation de ces diols.

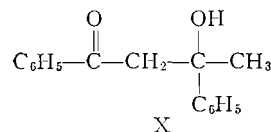
RÉSULTATS

Nous avons fait agir le bromure de phénylmagnésium, le bromure de benzylmagnésium et l'iodure de méthylmagnésium sur l'acétylacétone et sur le dibenzoylméthane choisis, à dessein, pour leur structure différente.

Les deux β -hydroxycétones IX et X ont été aisément obtenues à partir du dibenzoyl-



IX



X

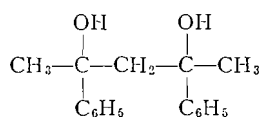
méthane sous l'action des trois magnésiens. Leur pureté a été contrôlée par chromatographie sur couches minces. Leur structure a été démontrée à l'aide des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

Les produits huileux obtenus à partir de l'acétylacétone furent distillés sous pression réduite. Dans la première fraction, on trouva des cétones de scission sans aucune trace de l'acétylacétone de départ. La deuxième fraction se composait, en majeure partie, de β -hydroxycétones encore impures. Étant donné la relative fragilité de ces composés, leur purification par distillation et par chromatographie en phase gazeuse à l'échelle préparatoire ne s'est pas avérée concluante. (Nous poursuivons actuellement d'autres travaux de purification.)

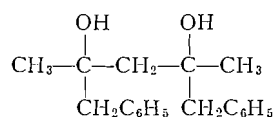
Dans la troisième fraction, des cristaux se déposèrent par refroidissement; ils correspondent à deux des β -diois tertiaires (XI et XII); le troisième β -diol (XIII), impur,

était un liquide. Les structures des β -diols XI et XII ont été établies à l'aide de leurs spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire, et leur pureté fut contrôlée par chromatographie sur couches minces. Une preuve supplémentaire de structure a été apportée en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur le dibenzoylméthane. Après purification et caractérisation de l'hydroxy-3 phényl-3 butyrophénone (X), l'addition de ce produit à une autre solution d'iodure de méthylmagnésium conduisit à un β -diol bitertiaire identique au XI, dont les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont rigoureusement superposables.

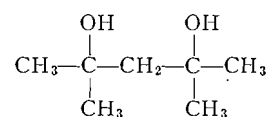
Avec le dibenzoylméthane, aucun des trois diols XI, XIV et XV ne put être isolé des milieux réactionnels des trois organomagnésiens. Pour identifier les produits recherchés



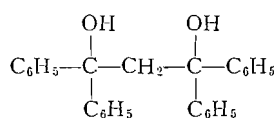
XI



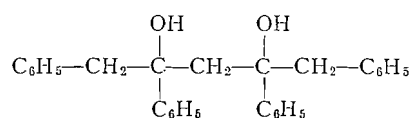
XII



XIII



XIV



XV

(XIV et XV), nous avons entrepris leur synthèse par voie indirecte, de la même manière que nous avons procédé pour le produit XI.

Remarquons que chacune de nos expériences fut refaite trois fois et que, aux erreurs expérimentales près, les résultats concordent.

DISCUSSION

Des résultats mentionnés ci-dessus, il apparaît qu'il existe une différence marquée entre les comportements respectifs du dibenzoylméthane et de l'acétylacétone à l'égard des réactifs de Grignard. L'acétylacétone produit des hydroxycétones et des β -diols bitertiaires, alors que le dibenzoylméthane donne seulement des hydroxycétones et aucun diol isolable.

Ces résultats nous permettent de confirmer certains travaux rapportés dans la littérature (1, 2, 7, 8) et de faire disparaître une contradiction apparente avec certains autres résultats (4-6, 9).

En effet, si l'idée qu'un diol peut être formé à partir d'un composé β -dicarbonylé provient de Zelinsky (1), il n'utilisa pas les organomagnésiens pouvant conduire à des β -diols solides et assez facilement isolables.

Nous sommes, en outre, tentés de faire une corrélation entre ces résultats et le pourcentage de la forme dicétonique de l'équilibre cétoénolique de l'acétylacétone. Nous savons, d'une part, que l'acétylacétone se trouve sous deux formes tautomères possibles (la forme dicétonique et la forme cétoénolique, cette dernière en majeure partie sous forme chélatée (10-14)). D'autre part, le pourcentage de chaque forme étherée en solution est de 85:15 (10, 12), tandis que le dibenzoylméthane existe seulement sous sa forme énolique entièrement chélatée; ce qui conduit à formuler l'hypothèse selon laquelle les diols correspondent à la forme dicétonique de l'équilibre tautomère tandis que les hydroxycétones correspondent à la forme cétoénolique. Cette hypothèse, si elle est vérifiée, nous conduira à une seconde: les réactifs de Grignard réagissent si rapidement que l'équilibre

reste inchangé, ou encore, les vitesses de réaction des deux groupements (dicétonique et cétoénolique) sont égales.

Nous espérons que nos travaux postérieurs permettront d'apporter quelques nouvelles contributions à l'étude des réactions des organomagnésiens sur les β -dicétones, de vérifier éventuellement nos hypothèses, et dans l'affirmative de les préciser.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés dans des tubes capillaires au moyen d'un appareil Thomas Hoover; ils ne sont pas corrigés. Les spectres infrarouges ont été pris à l'aide d'un appareil Beckman à double faisceau, modèle IR-4. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été pris avec un appareil Varian, modèle A-60, en solution dans le deutériochloroforme. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, le tétraméthylsilane servant de référence. La position des signaux correspondant au proton "hydroxyle" a été mise en évidence par addition d'eau lourde. La chromatographie sur couches minces a été réalisée sur des plaques de gel de silice G de Merck, les révélateurs étant la lumière ultraviolette et l'acide sulfurique concentré, ainsi que leur combinaison.

Diphényl-2,4 pentanediol-2,4 (XI)

Une solution de Grignard est préparée sous atmosphère d'azote à partir de 18 g (0.75 g-atome) de tournures de magnésium et 118 g (0.75 mole) de bromobenzène dans 400 ml (3.75 moles) d'éther anhydre.

Après filtrage de l'excès de magnésium, on ajoute lentement 25 g (0.25 mole) d'acétylacétone diluée dans 100 ml d'éther anhydre pour éviter des projections sur les parois du ballon. Une agitation vigoureuse est maintenue tout en surveillant la température afin qu'elle ne dépasse pas 5 °C et en ayant soin de placer le dispositif réactionnel sous atmosphère d'azote. On chauffe ensuite à reflux pendant 1 h et l'on agite à la température ambiante pendant 12 h. Si les précautions ont été respectées lors de l'addition, le milieu réactionnel reste en solution.

L'hydrolyse se fait avec une solution saturée de chlorure d'ammonium à une température ne dépassant pas 5 °C. On extrait trois fois la couche aqueuse avec 100 ml d'éther; puis on lave deux fois avec 100 ml d'eau saturée de chlorure de sodium. On sèche sur sulfate de magnésium anhydre et l'on évapore l'éther et le benzène sous vide. Une huile jaune (60 g) est recueillie. Après distillation sous vide poussé (0.05 mm Hg) à une température ne dépassant pas 100 °C, des fractions liquides sont obtenues (40 g) qui contiennent des composés cétoniques (acétophénone et β -hydroxycétone). Le résidu, dont le point d'ébullition est supérieur à 100 °C, est traité sous vide (0.05 mm Hg) par 100 ml d'éther de pétrole (p.é. 37-55 °C). Des cristaux jaun-brun se forment immédiatement; on refroidit et l'on filtre. On obtient ainsi un composé (9 g) dont le spectre montre seulement une bande OH. Après purification, on isole 8 g d'un solide blanc qui cristallise en paillettes, p.f. 106 °C.

La pureté de ce composé (diphényl-2,4 pentanediol-2,4) a été contrôlée par chromatographie sur couches minces avec le *n*-hexane et l'acétate d'éthyle (90:10) comme solvants, en prenant comme témoins le biphenyle, l'acétophénone et la benzophénone. Aucun de ces produits n'a souillé le composé pur. La pureté de ce β -diol bitertiaire a été contrôlée par résonance magnétique nucléaire. Il présente, outre les signaux dus aux protons aromatiques, trois singulets à 1.22, 2.37 et 4.05 p.p.m. correspondant, respectivement, aux groupements méthyles, méthylène et hydroxyle, dont le pourcentage se trouve dans un rapport de 40:8.5:8.5:28. Le spectre infrarouge présente une bande à 3 475 cm^{-1} (OH) et une à 1 170 cm^{-1} (COH).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C, 79.90; H, 7.80. Trouvé: C, 79.52; H, 7.61.

Diphényl-1,5 diméthyl-2,4 pentanediol-2,4 (XII)

La solution de Grignard est préparée en prenant soin de maintenir le dispositif toujours sous courant d'azote, et en maintenant l'éther en faible ébullition et en grande quantité pour éviter la formation du dibenzyle. On utilise 124.7 g (0.75 mole) de bromure de benzyle, 18 g (0.75 g-atome) de tournures de magnésium et 690 ml (6.5 moles) d'éther. Après filtrage de l'excès de magnésium, on ajoute 25 g (0.25 mole) d'acétylacétone dissous dans 100 ml d'éther anhydre en prenant les mêmes précautions que précédemment et en travaillant lentement.

Après hydrolyse et évaporation du solvant, on obtient une huile jaune (65 g) que l'on distille à pression réduite (0.05 mm Hg). On recueille ainsi des fractions volatiles, constituées en majeure partie de la β -hydroxycétone et de la phénylacétone. On arrête la distillation lorsque la température augmente, c'est-à-dire avant qu'elle atteigne 100 °C. On obtient 9.6 g d'un résidu qui se solidifie en refroidissant et donne des cristaux incolores après traitement à la Norit A et recristallisation dans un mélange d'éthanol et d'eau (80:20). La pureté de ce composé (diphényl-1,5 diméthyl-2,4 pentanediol-2,4) a été contrôlée par son point de fusion (94 °C) et par son spectre infrarouge, qui ne présente aucune bande cétonique mais, par contre, les bandes à 3 475 cm^{-1} (OH) et à 1 175 cm^{-1} (COH). La chromatographie sur couches minces ne révèle aucune contamination par des composés voisins. Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente, outre les protons aromatiques, trois singulets à 1.30 p.p.m. (CH_3), 2.78 p.p.m. (CH_2) et 3.08 p.p.m. (OH), ainsi qu'un multiplet de 1.50 à 2.00 p.p.m. (H_2), dans un rapport de protons de 65:10:10:40:22:106.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 80.29; H, 8.44. Trouvé: C, 80.11; H, 8.38.

Hydroxy-3 phényl-3 butyrophénone (X)

Selon la méthode habituelle, la solution de Grignard a été préparée à partir de 4.3 g (0.177 g-atome) de magnésium et 25.1 g (0.177 mole) d'iodure de méthyle dans 147 ml (1.416 moles) d'éther anhydre. Après filtrage des traces de magnésium, on ajoute lentement et à la température ambiante 10 g (0.0442 mole) de dibenzoylméthane dissous dans 100 ml d'éther. Après addition, on chauffe à reflux pendant 3 h; puis on refroidit dans la glace et hydrolyse avec une solution saturée de NH_4Cl à une température ne dépassant pas 5 °C. Après extraction et évaporation du solvant, on obtient une masse cristalline (10 g). Une recrystallisation dans l'éther de pétrole (p.é. 37–55 °C) donne des paillettes incolores d'hydroxy-3 phényl-3 butyrophénone, p.f. 59–60 °C.

Cette masse cristalline a été chromatographiée sur plaques de gel de silice G avec un mélange de *n*-hexane et d'acétate d'éthyle, et ne révélait aucune trace du β -diol bitertiaire (diphényl-2,4 pentanediol-2,4).

Le spectre infrarouge présente une bande à 1 663 cm^{-1} (C=O) et une à 3 450 cm^{-1} (OH). Le spectre de résonance magnétique nucléaire montre les signaux dus aux protons aromatiques et deux singulets à 1.60 p.p.m. (CH_3) et 4.8 p.p.m. (OH) ainsi qu'un multiplet de 3.1 à 3.92 p.p.m. (CH_2), dont les intensités sont dans un rapport de 34:11:3:111.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 80.01; H, 6.66. Trouvé: C, 79.54; H, 6.32.

Diphényl-2,4 pentanediol-2,4 (XI)

A la solution de Grignard préparée à partir de 1 g de magnésium et 6 g d'iodure de méthyle, selon la méthode habituelle, on ajoute 2.4 g d'hydroxy-3 phényl-3 butyrophénone (X) en solution dans l'éther puis on chauffe à reflux pendant 3 h. Après hydrolyse et évaporation de l'éther, on obtient une huile qui cristallise par addition d'éther de pétrole (1.5 g). Après recrystallisation dans un mélange d'éthanol et d'eau, on obtient des cristaux blancs dont le point de fusion est de 106 °C.

Hydroxy-3 diphényl-3,3 propiophénone (XVI)

Dans les conditions habituelles, une solution de Grignard est préparée à partir de 6.5 g (0.266 g-atome) de magnésium, 40 g (0.25 mole) de bromobenzène et 165 ml (1.6 mole) d'éther anhydre. A la température ambiante, on ajoute lentement 15.7 g (0.07 mole) de dibenzoylméthane dissous dans 100 ml d'éther; puis on chauffe à l'ébullition pendant 1 h. La solution est maintenue sous agitation pendant 1 nuit. Après hydrolyse de la manière habituelle et évaporation de l'éther et du benzène, on recueille 19.5 g d'une huile jaune contenant des cristaux. On refroidit le tout, puis ajoute de l'éther de pétrole pour aider à la cristallisation. Après filtrage et recrystallisation dans un mélange de méthanol et d'eau, on obtient un solide blanc (12.4 g), l'hydroxy-3 diphényl-3,3 propiophénone, p.f. 119–119.5 °C (3, 4).

Une chromatographie sur couches minces de ces cristaux et du mélange réactionnel ne donne qu'une tache jaune-foncé par pulvérisation d'acide sulfurique, tandis que le diol correspondant à un R_f inférieur se colore en bleu-vert en utilisant le gel de silice comme support et un mélange de *n*-hexane et d'acétate d'éthyle (90:10) comme éluant. Le spectre infrarouge présente une bande d'absorption à 1 670 cm^{-1} (C=O) et une à 3 475 cm^{-1} (OH). En résonance magnétique nucléaire, on retrouve, outre les signaux dus aux protons aromatiques, deux singulets à 3.92 p.p.m. (CH_2) et à 5.43 p.p.m. (OH) dans un rapport de 7:3.5.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 83.45; H, 5.95. Trouvé: C, 83.31; H, 5.86.

Déshydratation de l'hydroxy-3 diphényl-3,3 propiophénone et préparation de la diphényl-3,3 acrylophénone (VI)

On dissout 1 g d'hydroxy-3 diphényl-3,3 propiophénone (XVI) dans 25 ml de benzène anhydre; puis on ajoute 5 ml d'anhydride acétique et 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. La déshydratation est instantanée à la température ambiante. L'excès d'anhydride acétique est détruit par 50 ml d'eau. On extrait à l'éther (50 ml); puis on lave avec du bicarbonate de sodium à 10% et avec de l'eau saturée de sel et l'on cristallise dans l'éthanol. On obtient ainsi le β -phénylchalcone (VI), p.f. 86–87 °C (9), dont le spectre ultraviolet révèle le système des chalcones et le spectre infrarouge présente à 1 655 cm^{-1} une bande de groupement cétonique conjugué. En résonance magnétique nucléaire, on retrouve trois singulets dans la région de 7 p.p.m. qui correspondent bien aux protons aromatiques.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$: C, 88.73; H, 5.63. Trouvé: C, 88.32; H, 5.49.

Tétraphényl-1,1,3,3 propanediol-1,3 (XIV)

La solution de Grignard est préparée dans les conditions habituelles à partir de 6.5 g (0.266 g-atome) de magnésium, 40 g (0.25 mole) de bromobenzène et 200 ml (1.9 moles) d'éther anhydre. On ajoute lentement 15.8 g (0.050 mole) de l'hydroxycétone XVI dissoute dans 150 ml d'éther et l'on chauffe à reflux pendant 45 min; puis on laisse sous agitation pendant 1 nuit à la température ambiante. Après hydrolyse et évaporation, on obtient une huile (18.4 g) qui cristallise par addition de *n*-hexane. Après cristallisation dans l'éthanol et l'eau, on obtient un solide blanc, le tétraphényl-1,1,3,3 propanediol-1,3 (XIV), p.f. 124 °C (4, 15). La pureté de ce diol a été établie par chromatographie sur couches minces dans un système de *n*-hexane et d'acétate d'éthyle comme solvants. Seule la présence du diol est révélée par la tache bleu-vert caractéristique de ce composé sous pulvérisation d'acide sulfurique. Le R_f est beaucoup plus petit que celui de l'hydroxycétone de départ et que celui du diphényle.

Le spectre infrarouge présente une bande d'absorption à 3 450 cm^{-1} (OH) et le spectre de résonance magnétique nucléaire montre, à part les protons aromatiques à 7–15 p.p.m., deux singulets à 3.36 p.p.m. (CH_2) et à 4.10 p.p.m. (OH) d'intensité de 17 mm chacun.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 85.27; H, 6.31. Trouvé: C, 85.01; H, 5.49.

Hydroxy-3 diphenyl-3,4 butyrophénone (IX)

Une solution de Grignard est préparée dans les mêmes conditions qu'habituellement à partir de 6.5 g (0.266 g-atome) de magnésium, 31.55 g (0.25 mole) de chlorure de benzyle et 200 ml (1.9 moles) d'éther anhydre. On ajoute lentement 7 g (0.0312 mole) de dibenzoylméthane dissous dans 50 ml d'éther anhydre. Par le procédé décrit précédemment, on obtient 5.1 g de cristaux blancs d'hydroxy-3 diphenyl-3,4 butyrophénone, p.f. 122 °C.

Le spectre infrarouge présente une bande à 1 660 cm^{-1} (CO) et une à 3 450 cm^{-1} (OH). En résonance magnétique nucléaire, on a deux singulets à 3.12 p.p.m. (CH_2) et à 4.9 p.p.m. (OH), non couplés, et un multiplet de 3.05 à 4.08 p.p.m. (CH_3) qui est couplé avec les protons précédents. L'intensité de ces protons est proportionnelle pour chaque type de proton et prouve donc la pureté du composé. Cette pureté a été contrôlée par chromatographie sur couches minces en utilisant un système de *n*-hexane et d'acétate d'éthyle (90:10) comme solvant.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C, 83.55; H, 6.32. Trouvé: C, 83.33; H, 6.21.

Tétraphényl-1,2,4,5 pentanediol-2,4 (XV)

A la solution de Grignard préparée de la façon habituelle à partir de 6.5 g (0.266 g-atome) de magnésium, 31.54 g (0.25 mole) de chlorure de benzyle et 165 ml (1.6 moles) d'éther anhydre, on ajoute 15.8 g (0.05 mole) de l'hydroxycétone IX dissous dans 150 ml d'éther. On chauffe pendant 45 min et laisse sous agitation pendant 1 nuit. Après hydrolyse, on obtient une huile (18.1 g) qui cristallise par addition de *n*-hexane, le tétraphényl-1,2,4,5 pentanediol-2,4, p.f. 141 °C. La structure de ce diol a été prouvée par le spectre infrarouge (bande à 3 475 cm^{-1} (OH)) et par le spectre de résonance magnétique nucléaire, qui présente un singulet à 3.55 p.p.m. (OH) et deux multiplets légèrement superposés, entre 2.45 et 3.45 p.p.m., dus aux groupements CH_2 . L'intensité de ces signaux est proportionnelle au nombre de protons. La pureté de ce diol a été également contrôlée par chromatographie sur couches minces (*n*-hexane - acétate d'éthyle (90:10)).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2$: C, 85.29; H, 6.85. Trouvé: C, 85.03; H, 6.75.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Conseil National de Recherches pour l'aide financière apportée sous forme de subventions. Nous exprimons notre gratitude au Dr L. C. Leitch et à son collaborateur M. R. N. Renaud pour la mesure des spectres de résonance magnétique nucléaire, ainsi qu'à M. H. Seguin pour les analyses élémentaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. ZELINSKY. Ber. **35**, 2138 (1902).
2. I. SMEDLY. J. Chem. Soc. **97**, 1493 (1910).
3. D. VORLÄNDER, J. OSTERBURG et O. MEYE. Ber. **56**, 1136 (1923).
4. E. P. KOHLER et I. L. E. ERICKSON. J. Am. Chem. Soc. **53**, 2301 (1931).
5. G. P. WOODS et I. W. TUCKER. J. Am. Chem. Soc. **70**, 2174 (1948).
6. A. CHANEY et M. J. ASTLE. J. Org. Chem. **16**, 57 (1951).
7. A. DREIDING et S. N. NICKEL. J. Am. Chem. Soc. **76**, 3965 (1954).
8. A. DREIDING et J. A. HARTMAN. J. Am. Chem. Soc. **75**, 939 (1953).
9. J. P. FREEMAN. J. Am. Chem. Soc. **80**, 1926 (1958).
10. T. H. ZEREWITINOFF. Ber. **41**, 2243 (1908).
11. L. N. FERGUSON. The modern structural theory of organic chemistry. 2nd ed. Prentice-Hall, Inc., New York. 1964. pp. 153 et 370.
12. A. S. N. MURTHY, A. BALASUBRAMANIAN, C. N. R. RAO et T. R. KASTURI. Can. J. Chem. **40**, 2267 (1962).
13. E. S. GOULD. Mechanism and structure in organic chemistry. Holt, Rinehart & Winston Inc., New York. 1964. p. 376.
14. W. GORDY. J. Chem. Phys. **8**, 518 (1940).
15. J. ENGLISH, JR. et F. V. BRUTCHER, JR. J. Am. Chem. Soc. **74**, 4279 (1952).