

Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Photochimie à l'État Solide: Réactivité, Structure Cristalline et Fluorescence des Dichloro-1,8 Méthyl-9 et Méthyl-10 Anthracènes

Jean Pierre Desvergne^{a b}, Henri Bouas-laurent^{a b}, René Lapouyade^{a b}, Jacques Gaultier^{a c}, Christian Hauw^{a c} & François Dupuy^{a d}

^a Univesité de Bordeaux I 351, Cours de la Liberation, 33, Talence

^b Laboratoire de Chimie Organique

^c Laboratoire de cristallographie

^d Laboratoire d'optique moléculaire

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Jean Pierre Desvergne , Henri Bouas-laurent , René Lapouyade , Jacques Gaultier , Christian Hauw & François Dupuy (1972): Photochimie à l'État Solide: Réactivité, Structure Cristalline et Fluorescence des Dichloro-1,8 Méthyl-9 et Méthyl-10 Anthracènes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 19:1, 63-85

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407208083853>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Photochimie à l'État Solide : Réactivité, Structure Cristalline et Fluorescence des Dichloro-1,8 Méthyl-9 et Méthyl-10 Anthracènes

JEAN PIERRE DESVERGNE†, HENRI BOUAS-LAURENT†, RENÉ LAPOUYADE†, JACQUES GAULTIER‡, CHRISTIAN HAUW‡ et FRANÇOIS DUPUY§

Université de Bordeaux I
351, Cours de la Libération
33-Talence

Received February 2, 1972

Résumé—La photoréactivité des deux isomères a été comparée en solution et à l'état solide (poudre microcristalline, matrice KBr) et étudiée à l'état de monocristaux. Le dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène (**5**) photodimérise moins vite que son isomère méthylé en 10 (**6**) en solution. A l'état solide (monocristaux, poudre microcristalline) l'ordre de réactivité est inversé. La structure cristalline et moléculaire de **6** a été établie et comparée à celle de **5**, déjà connue, pour tenter d'interpréter les spectres de fluorescence (à l'état cristallin) et la différence de réactivité. Comme dans le cas de plusieurs dérivés monosubstitués, la photodimérisation de **5** et **6** n'est pas topochimique mais on a montré qu'elle débute aux zones de défauts cristallins notamment le long de l'axe *c* dans le composé **6**. Le rôle de la compacité des structures cristallines est envisagé pour expliquer la différence de réactivité.

Abstract—Photoreactivity of the two isomers has been compared in solution as well as in the solid state (microcrystalline powder, KBr matrices) and sites of nucleation of the dimers have been investigated by microscopic observation on monocrystals.

In solution, 1,8-dichloro 10-methyl anthracene (**6**) photodimerises faster than its 9-methylated isomer (**5**). The reverse order of reactivity is observed in the solid state (microcrystals and microcrystalline powder). Crystalline and molecular structure of **6** have been established and compared to that, already known, of **5** in view to interpretate fluorescence spectra (excimer type) and the difference of reactivity. As for several monosubstituted derivatives, the photodimerisation of **5** and **6** is not topochemical but photodimers have been shown to appear in areas of crystalline defects, especially along the *c* axis in the compound **6**. Compacity of crystalline lattices is considered to play a major role in the difference of reactivity.

† Laboratoire de Chimie Organique

‡ Laboratoire de cristallographie

§ Laboratoire d'optique moléculaire

1. Introduction

A l'état solide les molécules réagissent avec leurs plus proches voisines (postulat du minimum de mouvement) si bien que la vitesse et la nature des réactions photochimiques peuvent être différentes de celles qui sont observées en solution.^(1,2)

Certaines réactions sont conditionnées par la disposition relative des molécules les plus proches dans la maille cristalline (topochimie). C'est le cas de la photodimérisation stéréospécifique des formes α et β de l'acide cinnamique trans et d'autres familles de composés.^(1,3)

Cependant il ne semble pas que la photodimérisation à l'état solide soit toujours topochimique comme le montre l'étude récente de la série anthracénique.

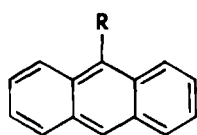
Les molécules aromatiques présentent deux modes d'assemblage. Celles qui ont une forme ellipsoïdale (comme l'anthracène) s'assemblent selon le *type A*, caractérisé par une distance entre les molécules parallèles supérieure à 4 Å et une grande inclinaison de ces molécules par rapport à l'axe d'empilement, limitant ainsi fortement le recouvrement électronique des orbitales π des molécules adjacentes parallèles. Les molécules de forme circulaire s'assemblent selon le *type B* avec une faible inclinaison le long de l'axe d'empilement : dans les réseaux de type B_1 (pyrène), le motif est une paire de molécules distantes d'environ 3,5 Å ; dans les réseaux de type B_2 (coronène) les molécules sont empilées en colonnes, la distance entre deux molécules superposées étant du même ordre de grandeur (inférieure à 4 Å).⁽⁴⁾

Les cristaux de type A émettent une fluorescence voisine de celle du monomère en solution diluée (les spectres subissent un très léger déplacement bathochrome—effet Davydov) tandis que les spectres des cristaux de type B sont généralement fortement déplacés vers le rouge par suite de fortes interactions intermoléculaires.⁽⁵⁾

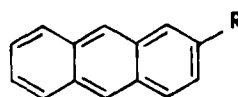
L'anthracène et un grand nombre de ses dérivés de substitution photodimérisent en solution.⁽⁶⁾ En 1964, B. Stevens,⁽⁸⁾ réussit à photodimériser le cyano-9 anthracène (type B_2) à l'état solide. De plus, ayant séparé par microsublimation deux formes du chloro-1 anthracène (les dérivés anthracéniques présentent fréquemment le phénomène de polymorphisme⁽⁷⁾) il montra que les cristaux de fluorescence verte (due à une association intermoléculaire) dimérisaient par irradiation, tandis que les cristaux de fluorescence bleue

(analogue à celle du monomère) restaient inchangés dans les mêmes conditions.⁽⁹⁾

Deux d'entre nous ont, par la suite, généralisé ces résultats en émettant l'hypothèse que la substitution par un groupe d'encombrement moyen en méso devait accentuer la caractère circulaire de la molécule et donc la faire cristalliser en réseau de type B tandis que le substituant en position 2, augmentant le caractère elliptique, favoriserait la cristallisation en réseau de type A.



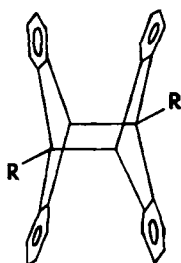
1



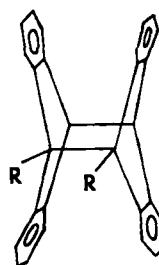
2

En irradiant des poudres microcristallines de dérivés substitués en méso ou en 2 par $R = \text{CN}$, Cl , CH_3 , COCH_3 nous avons montré que les premiers (1) de fluorescence jaune vert (sauf COCH_3 dont l'intensité de fluorescence était trop faible) dimérisaient facilement contrairement aux seconds (2), de fluorescence bleue.⁽¹⁰⁾ D'autres dérivés (mono et disubstitués) ont été étudiés dans nos conditions^(10,80) et permettent de généraliser l'observation : seuls dimérisent avec des vitesses appréciables les dérivés de fluorescence verte, sauf en cas d'empêchement stérique.

Cependant cette question méritait un examen plus attentif et les résultats précédents ne prouvaient pas qu'on avait affaire à une réaction topochemique : d'autres travaux, à la même époque indiquaient l'absence de corrélation entre la structure cristalline et la photodimérisation.^(11,12,13,14)



3



4

MOLCALC C

En effet Craig et Sarti-Fantoni ont remarqué que les photodimères des cyano-9 et formyl-9 anthracènes obtenus à partir des cristaux avaient la structure tête-à-queue (3) alors que, d'après la structure cristalline (de type B) ils auraient dû obtenir des dimères de structure tête-à-tête (4).

Par ailleurs, les cristaux d'anthracène lui-même, de type A, conduisaient au dimère par irradiation sous forme de poudre microcristalline purifiée (Chandross et Ferguson⁽¹¹⁾) ou de matrice KBr (Pitts et coll.⁽¹⁵⁾).

Ces réactions ne pouvaient être topochimiques et J. M. Thomas et coll. montraient, dans le cas de l'anthracène, que le photodimère apparaissait au niveau des dislocations dans les monocristaux. Ces derniers travaux ont été récemment approfondis, notamment dans le cas du cyano-9 anthracène dont on a étudié systématiquement la fluorescence,⁽¹⁶⁾ la cinétique de dimérisation⁽¹⁷⁾ et la localisation des sites réactionnels dans les monocristaux.^(14,18) Dans ce domaine, M. D. Cohen, J. M. Thomas et coll. ont suggéré que la réaction avait lieu aux zones de fautes régulières d'empilement qui agiraient comme pièges de l'énergie d'excitation.

Par ailleurs, Cohen^(18a) signala que l'acide anthracène méso carboxylique et le bromo-9 anthracène dont les plus proches molécules ont, dans le cristal, des contacts entre les sommets 9-9' et 10-10' de moins de 4 Å ne dimérisent pas du tout (voir aussi Réfs. 10 et 6c pour le bromo-9 anthracène) alors que l'anthracène et le méthoxy-9 anthracène (émission structurée) dimérisent extrêmement lentement.

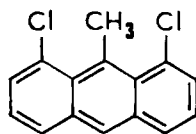
Il n'en serait pas de même, toujours d'après Cohen^(18a), pour les méthyl-9 et amido-9 anthracènes dont certaines formes cristallines (dans lesquelles les plus proches molécules auraient des distances 9-10' de moins de 4 Å et seraient reliées par une centre de symétrie) conduisent rapidement aux dimères tête-à-queue à température ordinaire†; notons que dans la photodimérisation des dérivés anthracéniques méso substitués l'orientation tête-à-queue est générale^(6,12,21) sauf dans le cas particulier du deutério-9 anthracène.^(6a,6b)

Ainsi la nature et la position des substituants influent fortement sur

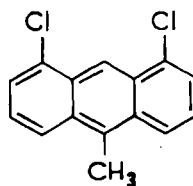
† La structure cristalline du méthyl-9 anthracène a été publiée par H.K.L. Verma¹⁹. D'après les données de cet article elle serait de type B₁. Cf aussi N.B. Terekhova²⁰ pour la photodimérisation.

le type d'arrangement moléculaire des dérivés anthracéniques à l'état cristallin; cependant celui-ci ne semble pas lié directement à la photoréactivité.

En vue de préciser ces observations, nous avons choisi de comparer la réactivité de deux isomères dont l'un (5) adopte un arrangement cristallin de type A et l'autre (6) un arrangement de type B.[†]



5



6

Dans le présent mémoire, nous rapportons les résultats de la photoréactivité des composés 5 et 6, de l'étude des spectres de fluorescence et de la détermination de la structure cristalline et moléculaire de 6. Dans la discussion qui suivra, nous essaierons d'envisager l'origine de la différence de réactivité de ces deux isomères.

2. Resultats

2.1. REACTIVITÉ PHOTOCHEMIQUE EN SOLUTION

Les composés 5 et 6 conduisent rapidement aux photodimères^(6a,p), en solution étherée dans un récipient en Pyrex, sous l'effet du rayonnement ultraviolet. Le dérivé méthylé en 10 (6) réagit plus vite que son isomère méthylé en 9 (5) alors que dans ces conditions 5 absorbe plus d'énergie que son isomère 6.

Les résultats précédents sont confirmés par la détermination des rendements quantiques.

A une concentration de $0,75 \cdot 10^{-3}$ M et à 25 °C dans l'éther, nous avons trouvé les rendements quantiques initiaux suivants (Φ_0)

[†] Les deux isomères ont déjà servi de modèles à deux d'entre nous pour une étude de l'effet péri²⁷.

($\lambda = 366$ mn) pour **5**, $\phi_0 = 3,61 \cdot 10^{-3}$; pour **6**, $\phi_0 = 8,14 \cdot 10^{-3}$.
Soit un rapport de $\phi_0(\mathbf{6})/\phi_0(\mathbf{5}) = 2,28$.

TABLEAU 1

Monomère irradié	Rdt en photodimère	
	durée d'irradiation	
5	15 mn	30 mn 2 heures
	12%	20% 55%
6	15%	25% 61%

Solvant: éther conc = $3,8 \cdot 10^{-2}$ M

Source: lampe à vapeur de mercure HPK 125 W

2.2. REACTIVITE À L'ÉTAT SOLIDE

A l'état solide nous considérons les composés suivant deux formes.

a—Les monocristaux obtenus par cristallisation lente.

b—Les poudres microcristallines obtenues par broyage au mortier des monocristaux; elles seront irradiées telles quelles ou en matrices KBr.

(a) Les monocristaux

Un monocristal de **5** ou un monocristal de **6**, semblent apparemment inchangés après irradiation (sous argon, lampe à vapeur de mercure HPK 125); en effet, à l'oeil nu, le solide ne paraît pas altéré et le point de fusion est toujours celui du monomère.

Mais au microscope† (grossissement $\times 100$), on aperçoit une multitude de zones d'aspect blanchâtre (les cristaux des monomères sont jaunes et translucides avant irradiation). Nous avons représenté schématiquement, sur la Fig. 1, l'aspect des échantillons observés au microscope.

Les photoproduits apparaissent donc au niveau de zones privilégiées, en particulier au niveau des faces, des arêtes et des cassures des cristaux.

† Les résultats ont été confirmés ultérieurement par une étude faite au microscope à contraste de phase.

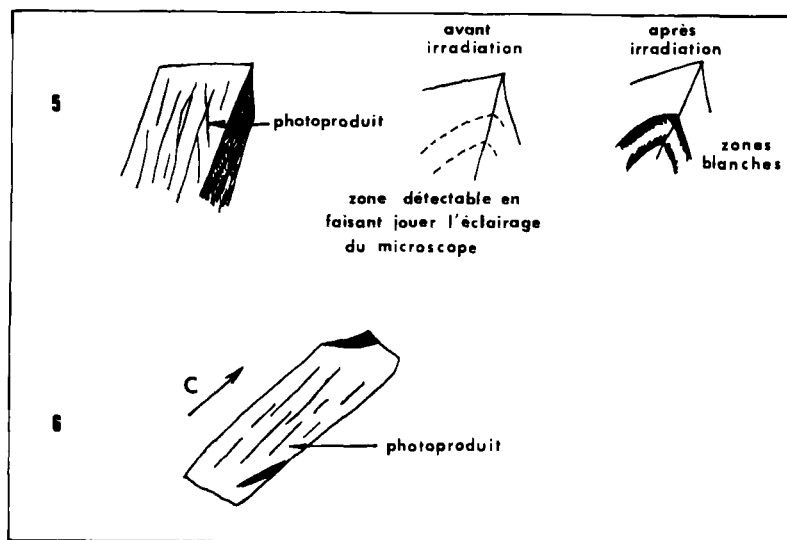


Figure 1.

De plus, pour le dérivé **6**, on peut observer un alignement du photoproduit, suivant la direction de croissance du cristal (direction *c*).

Sur le Tableau 2 nous avons résumé ces expériences.

TABLEAU 2

Composé	Durée d'irradiation	Rdt en photoproduit	Zone d'apparition
5	5 heures	traces	cassures, faces, arêtes
6	15 jours	traces	même chose, plus la direction <i>c</i>

(b) *Poudres microcristallines*

L'irradiation des poudres microcristallines (échantillons de 100 mg, voir conditions expérimentales) dans les mêmes conditions que les monocristaux, a conduit à des résultats différents pour **5** et **6**. **5** se transforme aisément et avec un bon rendement en le photodimère correspondant. **6** dimérise difficilement; le photoproduit est sous

forme de traces mais il est décelable par spectrométrie infrarouge (voir Tableau 3)

TABLEAU 3

Composé	Durée d'irradiation	Rendement en photoproduit
5	15 heures	88%
6	20 heures	traces

(c) *Monomères en matrice KBr*

L'irradiation en pastille KBr, pendant 5 heures, toujours dans les mêmes conditions opératoires, transforme presque intégralement 5 et 6 en photoproduit correspondant. (En infrarouge, nous ne détectons plus les bandes relatives aux monomères).

Notons que les spectres infrarouges des photoproduits obtenus sont rigoureusement identiques à ceux obtenus en solution.

2.3. FLUORESCENCE

(a) *En solution*

Les spectres d'absorption et de fluorescence des solutions à 298 °K sont représentés sur la Fig. 2.

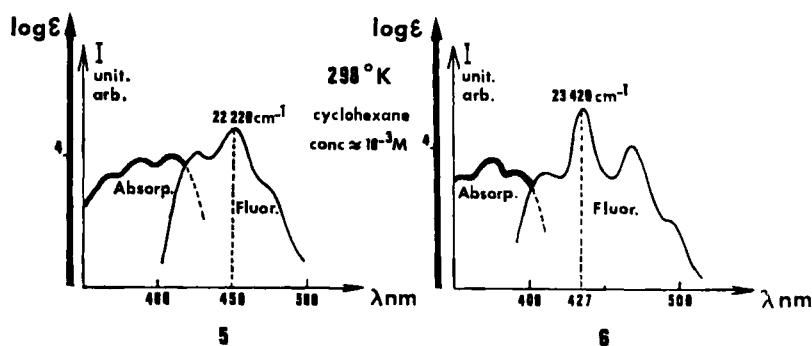


Figure 2.

A température ordinaire, on observe pour 5 et 6 le spectre d'émission du monomère. A 77 °K (Fig. 3) en plus du spectre de raies caractéristique du monomère apparaît une bande large peu structurée attribuable à des associations intermoléculaires ("dimères",

agréats, excimères, cristallites). Pour le dérivé **6** cette attribution a été confirmée par un effet de concentration (10^{-6} à 10^{-2} M) et de température (77° à 298°K) permettant de mettre en évidence le spectre de chacune de ces associations.⁽²⁴⁾

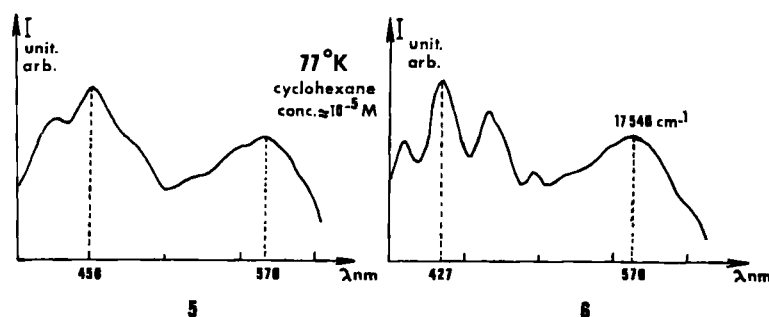


Figure 3.

(b) *A l'état cristallin*

Les spectres d'émission des poudres cristallines ont été enregistrés à 298°K et 77°K (Fig. 4)

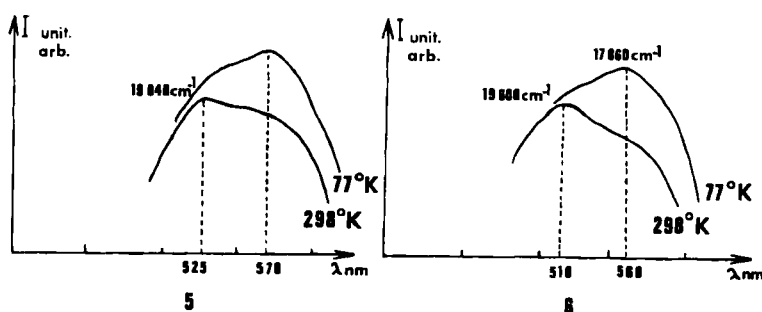


Figure 4.

Dans les deux cas, ils se présentent sous la forme d'une bande large peu structurée.

Nous avons reporté dans le tableau 4 les écarts énergétiques entre le maximum de la bande large et celui du spectre du monomère obtenu en solution.

TABLEAU 4

5 $\begin{cases} \Delta\bar{\nu} = 3180 \text{ cm}^{-1} (25^\circ\text{C}) \\ \Delta\bar{\nu} = 4580 \text{ cm}^{-1} (77^\circ\text{K}) \end{cases}$	6 $\begin{cases} \Delta\bar{\nu} = 3820 \text{ cm}^{-1} (25^\circ\text{C}) \\ \Delta\bar{\nu} = 5560 \text{ cm}^{-1} (77^\circ\text{K}) \end{cases}$
---	---

Nous envisagerons l'origine de ces bandes dans la discussion.

2.4. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

(a) Structure moléculaire des dimères

Nous avons cherché à préciser la configuration des photodimères par analyse radiocristallographique :

Pour le photodimère de **5** le groupe spatial centré $P_{21/n}$ présente 4 motifs par maille. D'après la valeur de la densité mesurée ($\approx 1,50$) on peut placer 2 molécules par maille. Celles-ci sont donc situées sur un centre de symétrie et par suite possèdent une configuration tête-à-queue.

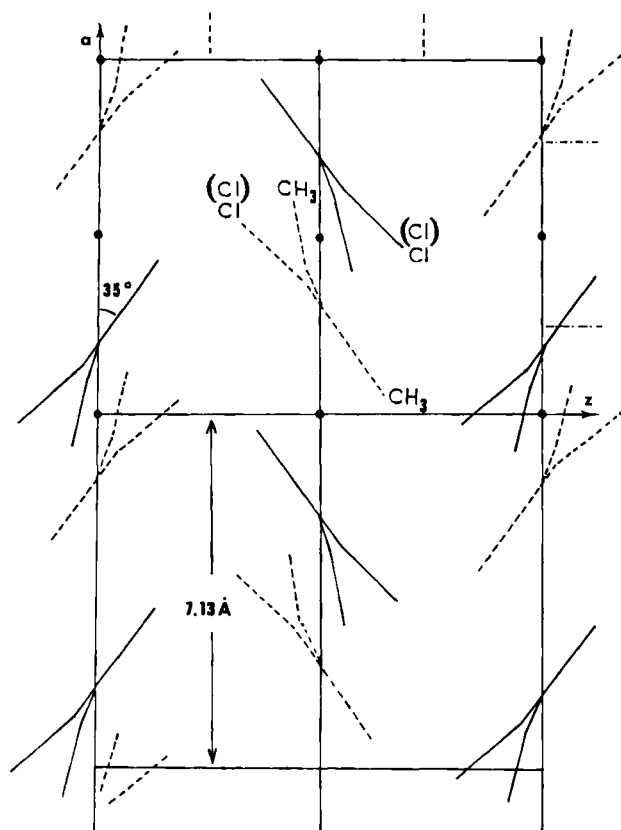
Le photodimère de **6** donne des cristaux présentant le groupe spatial $C_{2/m}$ centré, avec 8 motifs par maille. A partir de la densité mesurée du cristal ($\approx 1,40$) on peut placer 4 molécules par maille, mais dans ce cas la maille possède un miroir, un axe d'ordre 2 et un centre ; si bien que l'un de ces éléments de symétrie du cristal doit être également élément de symétrie de la molécule et l'on ne peut affirmer que celle-ci est centrosymétrique.

Mais comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction et pour des raisons stériques et électroniques développées ailleurs,⁽⁶⁾ il est très vraisemblable que le photoproduit de **6** possède une structure tête-à-queue.

(b) Structure cristalline du dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène (**5**)

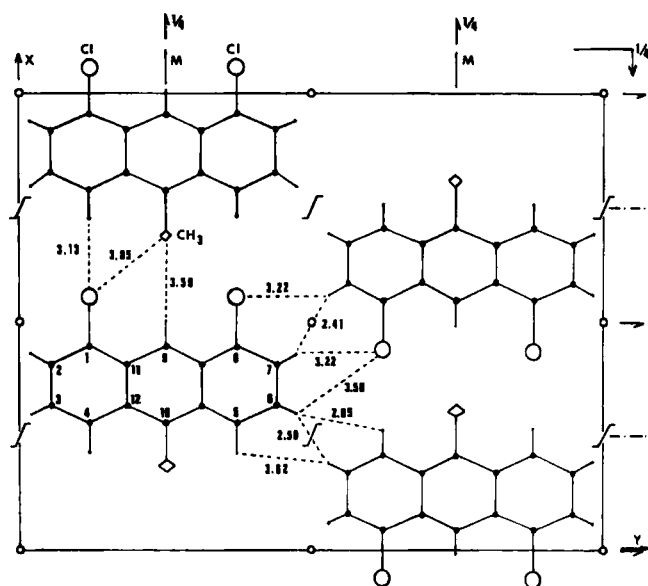
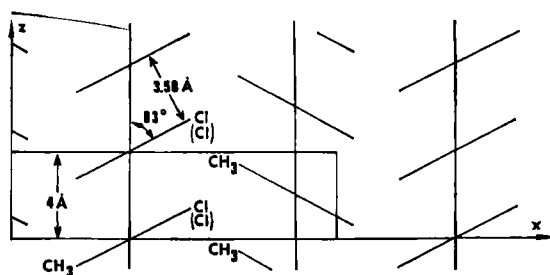
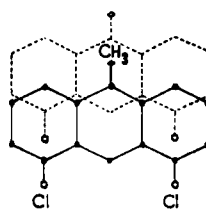
La structure cristalline de **5** a été établie par le Dr. Penfold et coll.⁽²²⁾ Le groupe spatial est P_{nma} (orthorhombique) avec 4 molécules par maille : chaque molécule admet un plan de symétrie.

L'organisation moléculaire est voisine de celle de l'anthracène : les cycles aromatiques sont presque perpendiculaires (75°) les uns par rapport aux autres et la période entre deux plans moléculaires est de 7,13 Å. Selon la classification de Robertson l'arrangement cristallin est de type A.⁽⁴⁾ Nous avons représenté sur la figure suivante la projection (010).



(e) *Structure cristalline du dichloro 1,8-méthyl-10 anthracène (6).*⁽²³⁾

Nous avons déterminé la structure de **6** par analyse de la fonction tridimensionnelle de Patterson et par des considérations géométriques : le facteur de reliabilité est 0,07. Le groupe spatial est P_{nma} avec quatre molécules par maille : la molécule présente là encore un plan de symétrie.

Projection (001)*Projection (010)**Superpositions moléculaires*

L'empilement est donc de type B₂, ce qui implique un fort recouvrement électronique entre les molécules.

La comparaison des structures moléculaires de **5** et **6** montre que l'effet péri est sensible pour **5**, l'isomère **6** étant pratiquement plan.

Figure 1 displays four chemical structures of 1,2,3,4-tetrachloro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (1,2,3,4-TCN) showing bond lengths and angles. The structures are labeled (a), (b), (c), and (d).

Structure (a) shows bond lengths (Å) for the left ring: C1-Cl1 (1.16), C1-C2 (1.23), C2-C3 (1.21), C3-C4 (1.24), C4-C5 (1.21), C5-C6 (1.17), C6-C7 (1.43), C7-Cl2 (1.51), C7-C8 (1.45), C8-C9 (1.38), C9-C10 (1.40), C10-C11 (1.44), C11-C12 (1.33), C12-C13 (1.40), C13-C14 (1.43), C14-C15 (1.45), C15-Cl3 (1.73), C15-C16 (1.38), C16-C17 (1.40), C17-C18 (1.33), C18-C19 (1.40), C19-C20 (1.33), C20-Cl4 (1.73), C20-C21 (1.38), C21-C22 (1.40), C22-C23 (1.33), C23-C24 (1.40), C24-C25 (1.33), C25-Cl5 (1.73), C25-C26 (1.38), C26-C27 (1.40), C27-C28 (1.33), C28-C29 (1.40), C29-C30 (1.33), C30-Cl6 (1.73), C30-C31 (1.38), C31-C32 (1.40), C32-C33 (1.33), C33-C34 (1.40), C34-C35 (1.33), C35-Cl7 (1.73), C35-C36 (1.38), C36-C37 (1.40), C37-C38 (1.33), C38-C39 (1.40), C39-C40 (1.33), C40-Cl8 (1.73), C40-C41 (1.38), C41-C42 (1.40), C42-C43 (1.33), C43-C44 (1.40), C44-C45 (1.33), C45-Cl9 (1.73), C45-C46 (1.38), C46-C47 (1.40), C47-C48 (1.33), C48-C49 (1.40), C49-C50 (1.33), C50-Cl10 (1.73), C50-C51 (1.38), C51-C52 (1.40), C52-C53 (1.33), C53-C54 (1.40), C54-C55 (1.33), C55-Cl11 (1.73), C55-C56 (1.38), C56-C57 (1.40), C57-C58 (1.33), C58-C59 (1.40), C59-C60 (1.33), C60-Cl12 (1.73), C60-C61 (1.38), C61-C62 (1.40), C62-C63 (1.33), C63-C64 (1.40), C64-C65 (1.33), C65-Cl13 (1.73), C65-C66 (1.38), C66-C67 (1.40), C67-C68 (1.33), C68-C69 (1.40), C69-C70 (1.33), C70-Cl14 (1.73), C70-C71 (1.38), C71-C72 (1.40), C72-C73 (1.33), C73-C74 (1.40), C74-C75 (1.33), C75-Cl15 (1.73), C75-C76 (1.38), C76-C77 (1.40), C77-C78 (1.33), C78-C79 (1.40), C79-C80 (1.33), C80-Cl16 (1.73), C80-C81 (1.38), C81-C82 (1.40), C82-C83 (1.33), C83-C84 (1.40), C84-C85 (1.33), C85-Cl17 (1.73), C85-C86 (1.38), C86-C87 (1.40), C87-C88 (1.33), C88-C89 (1.40), C89-C90 (1.33), C90-Cl18 (1.73), C90-C91 (1.38), C91-C92 (1.40), C92-C93 (1.33), C93-C94 (1.40), C94-C95 (1.33), C95-Cl19 (1.73), C95-C96 (1.38), C96-C97 (1.40), C97-C98 (1.33), C98-C99 (1.40), C99-C100 (1.33), C100-Cl20 (1.73), C100-C101 (1.38), C101-C102 (1.40), C102-C103 (1.33), C103-C104 (1.40), C104-C105 (1.33), C105-Cl21 (1.73), C105-C106 (1.38), C106-C107 (1.40), C107-C108 (1.33), C108-C109 (1.40), C109-C110 (1.33), C110-Cl22 (1.73), C110-C111 (1.38), C111-C112 (1.40), C112-C113 (1.33), C113-C114 (1.40), C114-C115 (1.33), C115-Cl23 (1.73), C115-C116 (1.38), C116-C117 (1.40), C117-C118 (1.33), C118-C119 (1.40), C119-C120 (1.33), C120-Cl24 (1.73), C120-C121 (1.38), C121-C122 (1.40), C122-C123 (1.33), C123-C124 (1.40), C124-C125 (1.33), C125-Cl25 (1.73), C125-C126 (1.38), C126-C127 (1.40), C127-C128 (1.33), C128-C129 (1.40), C129-C130 (1.33), C130-Cl26 (1.73), C130-C131 (1.38), C131-C132 (1.40), C132-C133 (1.33), C133-C134 (1.40), C134-C135 (1.33), C135-Cl27 (1.73), C135-C136 (1.38), C136-C137 (1.40), C137-C138 (1.33), C138-C139 (1.40), C139-C140 (1.33), C140-Cl28 (1.73), C140-C141 (1.38), C141-C142 (1.40), C142-C143 (1.33), C143-C144 (1.40), C144-C145 (1.33), C145-Cl29 (1.73), C145-C146 (1.38), C146-C147 (1.40), C147-C148 (1.33), C148-C149 (1.40), C149-C150 (1.33), C150-Cl30 (1.73), C150-C151 (1.38), C151-C152 (1.40), C152-C153 (1.33), C153-C154 (1.40), C154-C155 (1.33), C155-Cl31 (1.73), C155-C156 (1.38), C156-C157 (1.40), C157-C158 (1.33), C158-C159 (1.40), C159-C160 (1.33), C160-Cl32 (1.73), C160-C161 (1.38), C161-C162 (1.40), C162-C163 (1.33), C163-C164 (1.40), C164-C165 (1.33), C165-Cl33 (1.73), C165-C166 (1.38), C166-C167 (1.40), C167-C168 (1.33), C168-C169 (1.40), C169-C170 (1.33), C170-Cl34 (1.73), C170-C171 (1.38), C171-C172 (1.40), C172-C173 (1.33), C173-C174 (1.40), C174-C175 (1.33), C175-Cl35 (1.73), C175-C176 (1.38), C176-C177 (1.40), C177-C178 (1.33), C178-C179 (1.40), C179-C180 (1.33), C180-Cl36 (1.73), C180-C181 (1.38), C181-C182 (1.40), C182-C183 (1.33), C183-C184 (1.40), C184-C185 (1.33), C185-Cl37 (1.73), C185-C186 (1.38), C186-C187 (1.40), C187-C188 (1.33), C188-C189 (1.40), C189-C190 (1.33), C190-Cl38 (1.73), C190-C191 (1.38), C191-C192 (1.40), C192-C193 (1.33), C193-C194 (1.40), C194-C195 (1.33), C195-Cl39 (1.73), C195-C196 (1.38), C196-C197 (1.40), C197-C198 (1.33), C198-C199 (1.40), C199-C200 (1.33), C200-Cl40 (1.73), C200-C201 (1.38), C201-C202 (1.40), C202-C203 (1.33), C203-C204 (1.40), C204-C205 (1.33), C205-Cl41 (1.73), C205-C206 (1.38), C206-C207 (1.40), C207-C208 (1.33), C208-C209 (1.40), C209-C210 (1.33), C210-Cl42 (1.73), C210-C211 (1.38), C211-C212 (1.40), C212-C213 (1.33), C213-C214 (1.40), C214-C215 (1.33), C215-Cl43 (1.73), C215-C216 (1.38), C216-C217 (1.40), C217-C218 (1.33), C218-C219 (1.40), C219-C220 (1.33), C220-Cl44 (1.73), C220-C221 (1.38), C221-C222 (1.40), C222-C223 (1.33), C223-C224 (1.40), C224-C225 (1.33), C225-Cl45 (1.73), C225-C226 (1.38), C226-C227 (1.40), C227-C228 (1.33), C228-C229 (1.40), C229-C230 (1.33), C230-Cl46 (1.73), C230-C231 (1.38), C231-C232 (1.40), C232-C233 (1.33), C233-C234 (1.40), C234-C235 (1.33), C235-Cl47 (1.73), C235-C236 (1.38), C236-C237 (1.40), C237-C238 (1.33), C238-C239 (1.40), C239-C240 (1.33), C240-Cl48 (1.73), C240-C241 (1.38), C241-C242 (1.40), C242-C243 (1.33), C243-C244 (1.40), C244-C245 (1.33), C245-Cl49 (1.73), C245-C246 (1.38), C246-C247 (1.40), C247-C248 (1.33), C248-C249 (1.40), C249-C250 (1.33

Comme il a été montré, cette différence influe fortement sur leur spectre d'absorption ultraviolette ainsi que sur les propriétés photochimiques en solution 6n,p et 27.

2.5. AUTRES DONNÉES PHYSICOCHIMIQUES

TABLEAU 5

	F° C	ΔH_f (Kcal Mole ⁻¹)†	Compacité	densité g/cm ³
5	127	4,85	0,72	1,43
6	156	5,18	0,77	1,49

† Les valeurs ΔH_f sont en réalité des valeurs moyennes résultant de plusieurs mesures. Pour chaque couple de mesures effectuées ΔH_f correspondant à **6** est supérieur à ΔH_f correspondant à **5**).

Les enthalpies de fusion (ΔH_f) ont été déterminées à l'aide d'un appareil d'analyse thermique différentielle (Mazières BDL licence CNRS) sur des quantités de produit voisines de quelques milligrammes (de 5 à 10 mg) (Tableau 5).

On définit la compacité d'un empilement moléculaire comme le rapport de volume des molécules dans la maille sur le volume de la maille. Ce calcul utilise des incréments de volume qui rendent compte des encombrements de Van der Waals de chaque atome (Kitaigorodskii⁽²⁸⁾).

3. Discussion

Nous considérons d'abord la fluorescence puis la photoréactivité des deux dichloro-1,8 méso méthyl anthracènes.

3.1. FLUORESCENCE

(a) A l'état solide, l'isomère **5** présente une bande large peu structurée fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre du monomère qui n'apparaît pas. ($\Delta\bar{\nu}_{\max} = 3180$ cm⁻¹ à 298 °K et 4580 cm⁻¹ à 77 °K). La bande centrée à 17860 cm⁻¹ est analogue à celle des solutions concentrées dans le cyclohexane à 77 °K.

La forme et le domaine spectral de ces émissions ainsi que la variation relative des intensités des différents maximums avec la température permettent de les attribuer à différents types d'association intermoléculaires. Il faut donc tenir compte dans le cristal de la présence de divers arrangements moléculaires (défauts de cristallisation etc...).

(b) Comme le dérivé précédent, le composé **6** émet une bande de fluorescence large et peu structurée, dont le maximum est variable avec la température ($\bar{\nu}_{\max} = 3820 \text{ cm}^{-1}$ à 298°K et 5560 cm^{-1} à 77°K). Là encore, les variations spectrales observées ne peuvent s'expliquer que par la présence de "défauts" cristallins.⁽¹⁶⁾

En somme, pour les deux composés précédents (**5** et **6**), on ne peut trouver de corrélation entre structure cristalline et fluorescence puisque celle-ci ne semble due qu'aux défauts. En outre, nous avons vérifié par l'examen de la fluorescence au cours de l'irradiation, que la fin de la réaction a lieu lorsqu'apparaît la fluorescence des monomères isolés dans la matrice (spectre structuré, $\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}$) comme cela a été observé par ailleurs.^(8b)

3.2. PHOTORÉACTIVITÉ

(a) L'ensemble des résultats précédents montre que la photodimérisation de **5** et **6** n'est pas topochemique.

—Dans le cas des réseaux de dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène (**5**) de type A les molécules voisines sont trop éloignées et mal orientées; pour l'isomère **6** une réaction topochemique conduirait au dimère tête-à-tête, instable.

—Les résultats des irradiations en pastilles KBr corroborent le raisonnement précédent. En matrice de KBr, les poudres se présentent sous forme de microcristallites de faible épaisseur ($\geq 1\mu$) minés par les défauts de structure. Sous cette forme le composé **6** photodimérise à une vitesse appréciable (5 heures) de même que certains dérivés monosubstitués en 2 ($2\text{R} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{COCH}_3, \text{CH}_3$) apparemment inertes sous forme de poudres microcristallines.⁽²⁰⁾ La multiplication des défauts accélère la dimérisation.

—De plus, on peut mettre directement en évidence, par examen au microscope, l'apparition de photodimères aux zones de défauts (cassures, arêtes, dislocations) de monocristaux de **5** et **6** après irradiation ainsi que nous l'avons schématisé (Fig. 1).

En outre, dans le cas de **6**, la direction *c* (axe d'empilement moléculaire) est favorable à la dimérisation.†

† Une étude plus approfondie au Laboratoire de M. le Professeur J. M. Thomas des monocristaux de **6**, nous a permis de localiser les dislocations dans le cristal ainsi que les zones d'apparition du photodimère. Les zones ne présentant pas de dislocations ne conduisent pas au photoproduit (à paraître).

On peut suggérer à la suite de Thomas et Cohen⁽¹⁸⁾ que comme dans le cas du cyano-9 anthracène, cette réactivité accrue selon la direction *c* provient de fautes régulières dans la masse cristalline amenant des rangées entières de molécules en position tête-à-queue par rapport à leurs vis-à-vis.

(b) Quant à la grande différence de vitesse de dimérisation de **5** et **6** (à l'état de poudre microcristalline ou de monocristal, **5** se transforme beaucoup plus vite que **6** (tableaux 2 et 3)) elle n'est pas due à une différence de réactivité moléculaire puisque, en solution, **6** photodimérise plus de deux fois plus vite que son isomère.

Pour l'expliquer on peut émettre deux hypothèses, liées au fait que les cristaux de **6** sont plus compacts et possèdent une enthalpie de fusion plus élevée que celles de **5** (tableau 5).

—Les interactions intermoléculaires entre molécules de **5** seraient moins fortes qu'entre molécules de **6** si bien qu'il pourrait apparaître un plus grand nombre de fautes régulières (*cf.* Thomas et Cohen) lors de la cristallisation du monomère.

—Une fois la photodimérisation amorcée, la réaction se transmettrait plus facilement au reste de cristal lorsque celui-ci est moins compact, c'est-à-dire pour le cristal de **5**.

Nous poursuivons nos recherches sur l'effet des substituants dans la photodimérisation à l'état solide en série anthracénique.

Remerciements

Nous adressons nos remerciements au Dr. Nguyen Ba Chanh pour son aide et ses conseils pour la mesure des enthalpies de fusion ainsi qu'à M. A. Castellan pour la détermination des rendements quantiques.

Partie Experimentale

ORIGINE DES PRODUITS

Nous avons préparé **5** et **6** selon la méthode de E. Barry Barnett et M. A. Matthews⁽²⁵⁾ par action de l'iodure de méthyl magnésium sur les anthrones correspondantes obtenues par réduction de la dichloro-1,8 anthraquinone (technique, Fluka); celle-ci a été utilisée sans purification préalable.

Nous donnons ci-dessous une description plus précise que les auteurs précédents.

PREPARATION DES ANTHRONES

Dichloro-1,8 anthrone :

10 g de dichloro-1,8 anthraquinone dissous dans 96 cm³ d'H₂SO₄ concentré sont soumis à une *agitation efficace* dans un ballon Grignard d'un litre. On ajoute 2,7 g d'aluminium en poudre (Prolabo) par *petites portions et très lentement* (1 heure 30 mn). La température de l'ensemble est maintenue à 25 °C par un bain d'eau. Quatre heures après le début de l'addition la solution noire vire brusquement au vert. On verse le contenu dans un litre d'eau glacée, on essore, lave longuement à l'eau; sèche au dessiccateur. Après cristallisation dans un mélange éther de pétrole lourd-chloroforme, on isole 6 g de dichloro-1,8 anthrone F = 167°, R^{dt} = 63%.

Dichloro-4,5 anthrone :

On porte au reflux un mélange de 12,5 g de dichloro-1,8 anthraquinone et de 160 cm³ d'acide acétique puis on introduit quelques gouttes d'acide chloroplatinique (catalyseur), 12,5 g d'étain en grenaille et goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, 22,5 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N; tout en maintenant l'ensemble à l'ébullition. La solution devient noire, puis vire au jaune clair dès la fin de l'addition. Une heure après on observe un verdissement léger et il apparaît un fin précipité.

On filtre sur büchner; dans le filtrat se forment de gros cristaux que l'on essore, lave à l'acide acétique puis à l'eau, et on sèche au dessiccateur. Le produit brut fond vers 140°. Après plusieurs cristallisations dans l'acétone, jusqu'à ce que le point de fusion s'élève à 180°, puis dans un mélange éther de pétrole lourd-chloroforme, nous obtenons 7,2 g de dichloro-4,5 anthrone en cristaux fins, jaune clair. F = 201°, R^{dt} = 60%.

Préparation des Dérivés Anthracéniques

Dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène (5)

A la solution étherée d'iodure de méthyl magnésium (préparée à partir de 30 g d'iodure de méthyle, 5,2 g de magnésium dans 150 cm³

d'éther), on ajoute goutte à goutte à 0 °C 11 g de dichloro-1,8 anthrone dissous dans 250 cm³ de benzène. L'addition se fait sous vive agitation. L'huile obtenue est dissoute dans l'éthanol bouillant auquel on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour catalyser la déshydratation de l'alcool intermédiaire formé. **5** précipite rapidement sous forme de cristaux jaunes $F = 128^\circ$, $R^d = 60\%$.

Dichloro-1,8 méthyl-10 anthracène (6)

Même mode opératoire que ci-dessus. Le produit brut est chromatographié sur alumine d'activité II, III "standardisée" selon Brockmann (éluant: pentane—CCl₄). On recueille **6**, $F = 156^\circ$ (cristaux jaunes) $R^d = 67\%$.

PURIFICATION

En vue de l'étude cristallographique, de la détermination des spectres de fluorescence les dérivés **5** et **6** ont été chromatographiés sur alumine, selon la technique indiquée précédemment, puis cristallisés dans divers solvants. Le pentane, et le mélange benzène-alcool ou éther de pétrole ont donné les meilleurs résultats. (On s'est aperçu que la cristallisation à basse température (0°, -70°, -180 °C) ne conduisait pas à d'autres formes cristallines, ni à de plus beaux cristaux).

La pureté des produits a été vérifiée par la constance du point de fusion et par chromatographie en phase gazeuse; l'absence de produits d'oxydation est contrôlée par spectrométrie infrarouge (en particulier absence de $\bar{\nu}_{(C=O)}$).

PASTILLES " KBr "

Avant chaque expérience, le bromure de potassium " Merck " (pour analyse) est séché au four à 450° pendant 12 heures et refroidi à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur contenant P₂O₅.

Les pastilles ont un diamètre de 13 mm et une épaisseur voisine de 0,5 mm. La concentration de la substance organique en KBr est voisine de 1% en poids.

RENDEMENTS QUANTIQUES

Nous avons déterminé les rendements quantiques en utilisant une lampe HPK 125, un filtre constitué par une solution aqueuse de

sulfate de cuivre (80 g/l) d'épaisseur 2 cm, et deux filtres " MTO " de bande passante centrée à 366 nm. L'intensité absorbée au temps zéro est mesurée par une thermopile du type Schwarz FT 16 dont l'enceinte est sous vide. La cinétique de disparition du monomère a été suivie grâce à un photomultiplicateur (RCA IP 28) et permet de déterminer la vitesse initiale d'où on tire le rendement quantique initial ϕ_0 . Les rendements quantiques ϕ_0 donnés correspondent à la moyenne de trois séries de mesures.

Les solutions éthérées ont été dégazées par gel et dégel sous un vide secondaire.

FLUORESCENCE

Nous avons utilisé un fluorimètre équipé d'un monochromateur à optique de quartz type Desvignes pourvu d'une lampe SP 500, le faisceau lumineux est ouvert à f/4,5 et un spectrographe à primes d'" Uviol " ouvert à f/4,5 (constructeur Deschamps, Paris). L'enregistrement de l'émission se fait sur plaques photographiques KODAK TRI X. Les cristaux ou les solutions sont placés dans une nacelle métallique située sur le parcours du faisceau d'excitation.

La lecture des plaques photographiques a été réalisée par un microdensitomètre du type Joyce.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Dichloro-1,8 méthyl-10 anthracène (6)

Les monocristaux choisis ont été obtenus à partir d'une solution benzène/alcool. Ils se présentent sous la forme de prismes jaunes de symétrie orthorhombique de dimensions $0,2 \times 0,1 \times 0,2$ (mm).

Les conditions de réflexions sont celles des groupes $Pna2_1$ non centré et P_{nma} centré. Le paramètre de la maille de plus faible valeur a été calculé à partir des distances entre strates des clichés de Bragg, les deux autres paramètres ont été déterminés à partir des valeurs de l'angle θ de Bragg d'une vingtaine de réflexions choisies sur film de Weissenberg et affinés par la méthode des moindres carrés.

$$\begin{aligned} a &= 15,260 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ b &= 18,969 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \\ c &= 4,000 \pm 0,002 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse volumique calculée avec ces paramètres est de 1,49 et en bon accord avec la masse volumique expérimentale. Valeur correspondant à 4 molécules présentes dans la maille.

L'analyse structurale a montré que le groupe spatial est P_{nma} avec une molécule présentant un plan de symétrie.

Des clichés ont été réalisés suivant la technique des films multiples (radiation $CuK\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) avec dispositif intégrateur associé afin de pouvoir mesurer les intensités au microdensitomètre (Nonius n° Y 874 modèle 2).

PHOTOPRODUIT DE 5

Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution de chloroforme ($F = 320^\circ C$).

Le groupe spatial est $P2_1/n$, centré, 4 motifs par maille.

Les valeurs approchées des paramètres de la maille sont :

$$a = 7,9 \text{ \AA}, \quad b = 15,0 \text{ \AA}, \quad c = 9,4 \text{ \AA}, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad v = 1133 \text{ \AA}^3$$

La densité mesurée par flotation est voisine de 1,50, elle correspond à 2 molécules par maille. Le photoproduit est centrosymétrique.

PHOTOPRODUIT DE 6

Les cristaux sont obtenus à partir d'une solution de chloroforme ($F = 430^\circ C$)

group spatial $C2/m$, centré, 8 motifs par maille.

Les valeurs approchées des paramètres de la maille sont :

$$a = 18,3 \text{ \AA}, \quad b = 15,8 \text{ \AA}, \quad c = 11,1 \text{ \AA}, \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 76^\circ$$

Densité mesurée voisine de 1,40 correspondant à 4 molécules par maille : le photodimère présente un élément de symétrie.

MICROSUBLIMATION

Comme technique de purification et de cristallisation, nous avons aussi employé la microsublimation en utilisant un appareil conçu suivant le modèle de Melhuish⁽²⁶⁾ utilisé par B. Stevens.⁽⁸⁰⁾ Cette technique permet en particulier d'obtenir des cristaux très fins pour le dérivé 6. Les meilleurs résultats ont été obtenus en opérant pendant un laps de temps assez important (2 à 3 jours) et à une température inférieure ($5 \text{ à } 10^\circ C$) au point de fusion de la substance.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cohen, M. D. et Schmidt G. M. J., *J. Chem. Soc.* 1996 (1964).
2. Ciamician, G. et Silber, P., *Ber.* **35**, 4128 (1902); **36**, 4266, (1903); Praetorius et Korn, *Ber.* **43**, 2744 (1910).
3. Griffin, G. W., Velturo, A. F. et Furukawa, K., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2725 (1961).
Griffin, G. W., Basinski, J. E. et Peterson, L. I., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1012 (1961).
Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J. et coll., *J. Chem. Soc.*, 2000, 2014, 2021 (1964).
Rabinovich, D. et Schmidt, G. M. J., *J. Chem. Soc.*, 2030 (1964).
Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J. et Flavian, S., *J. Chem. Soc.*, 2041 (1964).
Hirshfeld, F. L. et Schmidt, G. M. J., *J. Polym. Sci.* **A2**, 2181 (1964).
Kei Sin Wei et Livingston, R., *J. Phys. Chem.* **71**, 548 (1967).
Rennert, J., Ruggiero, E. M. et Rapp, J., *Photochem. Photobiol.* **6**, 29 (1967).
Lahav, M. et Schmidt, G. M. J., *J. Chem. Soc. B*, 239, 312 (1967).
Wegner, G., *Z. f. Naturforsch.*, **24b**, 824 (1969).
Green, B. S. et Schmidt, G. M. J., *Tetrahedron Letters*, 4249 (1970).
Cohen, M. D., Green, B. S., Ludmer, Z. et Schmidt, G. M. J., *Chem. Phys. Letters* **7** (1970).
Wegner, G., Munoz Escalona, A. et Fischer, E. W., *Ber. Busenges. Phys. Chem.* **74**, 909 (1970).
Green, B. S., Lahav, M. et Schmidt, G. M. J., *J. Chem. Soc.* **5**, 1552 (1971).
Schauble, J. M., Freed, E. H. et Swardloff, M. D., *J. Org. Chem.* **9**, 1302 (1971).
Hädicke, E., Mez, E. C., Krauch, C. H., Wegner, G. et Kaiser, J., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **10**, 266 (1971).
Wegner, G., Preprint main. lecture IUPAC, Congress Boston (1971).
Wegner, G., *Polymer Letters* **9**, 133 (1971).
4. Robertson, J. M., *Proc. Roy. Soc., (London)* **A207**, 101 (1951).
5. Stevens, B., *Spectrochim. Acta*, **18**, 439 (1962).
6. a. Lalande, R., Thèse Université de Bordeaux (1955).
b. Calas, R. et Lalande, R., *Bull. Soc. Chim. France*, 763, 766, 770 (1959); 144, 148 (1960).
c. Lalande, R., Calas, R. et Bouas-Laurent, H., *Compt. rend.* **249c**, 706 (1959).
d. Bouas-Laurent, H., Calas, R., Josien, M. L. et Lalande, R., *Compt. rend.* **250c**, 4001 (1960).
e. Bouas-Laurent, H., Calas, R. et Lalande, R., *Bull. Soc. Chim. France*, 1020 (1960).
f. Calas, R., Bouas-Laurent, H. et Lalande, R., *Bull. Soc. Chim. France*, 885 (1961).
g. Bowen, E. J., *Advances in Photochemistry, Interscience*, New York **1**, 23 (1963).
h. Bouas-Laurent, H., *Bull. Soc. Chim. France*, 1720 (1964).
i. Lapouyade, R., Moulines, F. et Bouas-Laurent, H., *Bull. Soc. Chim. France*, 2736 (1964).

- j. Bouas-Laurent, H., Thèse Université de Bordeaux (1964).
- k. Bouas-Laurent, H. et Lapouyade, R., *Bull. Soc. Chim. France*, 2693 (1965).
- l. Lalande, R., Bouas-Laurent, H. et Cot, A., *Bull. Soc. Chim. France*, 2695 (1965).
- m. Bouas-Laurent, H., et Lapouyade, R., *Compt. rend.* **260c**, 6922 (1965).
- n. Bouas-Laurent, H. et Leibovici, C., *Bull. Soc. Chim. France*, 1847 (1967).
- o. Lapouyade, R., Bouas-Laurent, H. et Calas, R., *Compt. rend.* **266c**, 1674 (1968).
- p. Lapouyade, R., Thèse Université de Bordeaux (1969).
- q. Bouas-Laurent, H. et Castellan, A., *Chem. Comm.*, 1648 (1970).
- r. Chapman, O. L. et Kyuhoe Lee, *J. Org. Chem.* **34**, 4166 (1969).
7. Tanaka, J. et Saibata, M., *Bull. Soc. Chim. Japan* **41**, 34 (1968).
8. a. Stevens, B. et Dickinson, T., *Spectrochim. Acta* **19**, 1865 (1963).
b. Stevens, B., Dickinson, T. et Sharpe, R. R., *Nature* **204**, 876 (1964).
9. Stevens, B., Sharpe, R. R. et Emmons, S. A., *Photochem. Photobiol.* **4**, 603 (1965).
10. Bouas-Laurent, H., Lapouyade, R. et Faugere, J. C., *Compt. rend.* **265c**; 506 (1967).
11. Chandross, E. A. et Ferguson, J., *J. Chem. Phys.* **45**, 3544 et 3564 (1966).
12. Bernas, A., Leonardi, D. et Renaud, M., *Photochem. Photobiol.* **5**, 721 (1966).
13. Craig, D. P. et Sart-Fantoni, P., *Chem. Comm.*, 742 (1966).
14. Thomas, J. M. et Williams, J. O., *Chem. Comm.*, 432 (1967).
15. Wan, J. K. S., McCormick, R. N., Baum, E. J. et Pitts Jr, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4409 (1965).
16. Sarti-Fantoni, P. et Teroni, R., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **6**, 431 (1970); **12**, 27 (1970).
17. Kawada, A. et Labes, M. M., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **11**, 133 (1970).
18. a. Cohen, M. D., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **9**, 287 (1969).
b. Thomas, J. M., *Chemistry in Britain* **6**, no. 2, 60 (1970).
c. Cohen, M. D., Ludmer, Z., Thomas, J. M. et Williams, J. O., *Chem. Comm.*, 1172 (1969).
19. Verma, H. K. L., *Indian J. Chem.* **7**, 346 (1969).
20. Terekhova, N. B. et Eliashberg, M. B., *Russian J. Phys. Chem.* **44**, 1292 (1970).
21. Ehrenberg, M., *Acta Cryst.* **B24**, 1123 (1968).
Calas, R., Lalande, R. et Mauret, P., *Bull. Soc. Chim. France*, 148 (1960).
Applequist, D. E., Friedrich, E. C. et Rogers, M. T., *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 457 (1959).
Applequist, D. E., Brown, T. L., Kleiman, J. P. et Young, S. T., *Chem. and Ind. (London)* 850 (1959).
Calas, R., Lalande, R., Faugere, J. G. et Moulines, F., *Bull. Soc. Chim. France*, 119 (1965).
22. Dellaca, R. J., Penfold, B. R. et Robinson, J. W. T. *Acta Cryst.* **B25**, 1589 (1969).
23. Desvergne, J. P., Gaultier, J. et Hauw, C., *Compt. rend.* **271c**, 1298 (1970).
24. Turlet, J. M. et Dupuy, F., *J. Chim. Phys.* **68**, 1503 (1971).

25. De Barry Barnett, E. et Matthews, M. A., *J. Chem. Soc.*, 2549 (1923).
26. Melhuish, W. H., *Nature* **184**, 1933 (1959).
27. Bouas-Laurent, H. et Lapouyade, R., *Bull. Soc. Chim. France*, 4250 (1969).
28. Kitaigorodskii, A. I., *Org. Chem. Krystallogr.*, Consultants Bur., New York (1961).
29. Desvergne, J. P., Thèse 3ème cycle Université de Bordeaux I (1971).

Note ajoutée à la correction de l'épreuve

Deux articles viennent de paraître sur la structure cristalline et la photochimie à l'état solide de plusieurs dérivés de l'anthracène.

Bart, J. C. J. et Schmidt, G. M. J., *Israël J. Chem.* **9**, 429-448. (1971).

Heller, E. et Schmidt, G. M. J. *Israël J. Chem.* **9**, 449-462 (1971).

Grâce à leurs résultats récents, Heller et Schmidt insistent sur la nécessité, pour la photodimérisation, d'une orientation mutuelle correcte des molécules dans le cristal ou aux zones de dislocations de celui-ci.