

CYCLISATION DE SYSTEMES TRIENIQUES—IV DIPROPENYLBENZENES

L. DAVID et A. KERGOMARD

Faculté des Sciences, 63-Clermont-Ferrand, France

(Received in France 21 April 1970; Received in UK for publication 21 May 1970)

Résumé—Le mélange des *ortho* dipropénylbenzènes (*cis-cis*- et *cis-trans*) réagit avec le sodium en suspension dans l'isopropylamine pour donner le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène-1 et le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3.

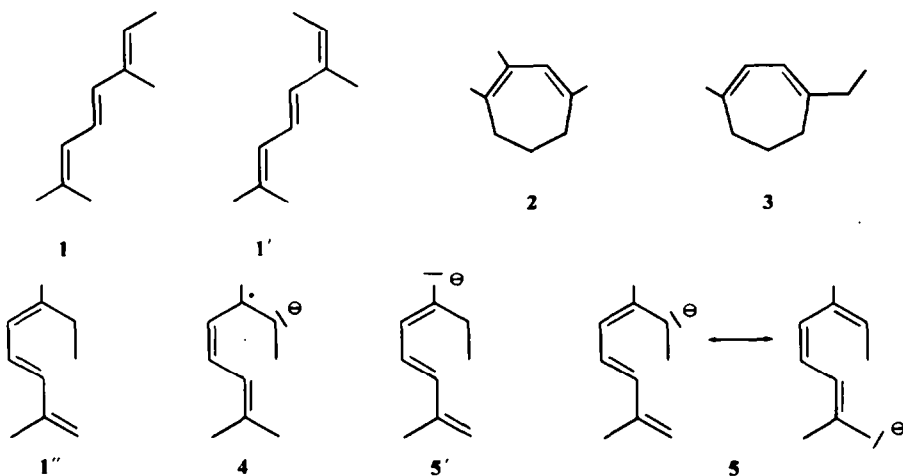
Le mécanisme de la réaction est étudié à l'aide des calculs CLOA et des données thermochimiques.

Abstract—*Ortho* dipropenylbenzenes (*cis-cis* and *cis-trans*) mixture reacts with sodium suspended in isopropylamine and affords 6-methyl-1,2-benzocyclohept-1-ene and 6-methyl-1,2-benzo-cyclohepta-1,3-diene. The reaction mechanism has been studied from LCAO calculations and thermochemical data.

DANS une publication précédente,¹ nous avons montré que l'alloocimène, (mélange de diméthyl-2,6 octatriène-2,4,6 (4E, 6E) **1** et diméthyl-2,6 octatriène-2,4,6 (4E, 6Z) **1'**) en solution dans l'isopropylamine, en présence de sodium, se transformait en un mélange complexe de carbures. La réaction se fait à température ambiante. Nous avons déterminé la structure des deux constituants principaux: le triméthyl-1,2,4 cycloheptadiène-1,3 **2** et l'éthyl-1 méthyl-4 cycloheptadiène-1,3 **3**.

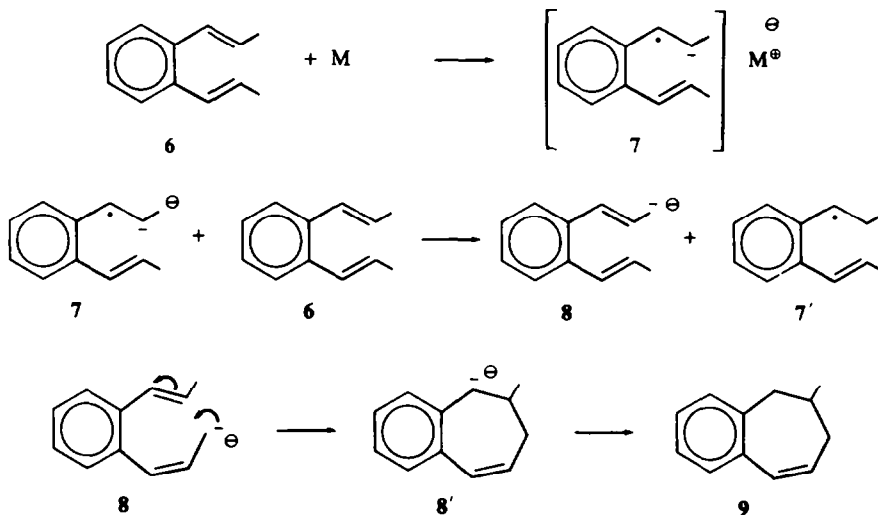
Le mécanisme proposé² fait intervenir un radical-anion **4** obtenu par fixation d'un électron du sodium par l'alloocimène. Le radical-anion réagirait avec une molécule d'alloocimène **1** et **1'** ou avec un de ses isomères **1''** pour donner les carbanions **5** et **5'** dont la cyclisation conduirait respectivement aux carbanions des carbures **2** et **3**.

La réaction se fait à partir du mélange des 2 isomères de l'alloocimène **1** et **1'**, mais nous obtenons le même mélange en utilisant l'un ou l'autre des isomères. De plus, il a



été prouvé² que les mélanges de carbanions produits au cours de la réaction provoquaient très facilement les migrations de doubles liaisons ce qui justifie l'hypothèse de l'isomérisation de 1 et 1' en 1".

Poursuivant notre travail, nous avons utilisé un système conjugué dont la liaison π centrale est une liaison aromatique, celui de l'*ortho* dipropénylbenzène 6. Le produit attendu était le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 9. En effet, dans ce cas particulier, on pouvait attendre la formation d'un radical-anion 7 susceptible de donner un carbanion 8; ce dernier se cycliserait pour donner le carbanion 8' dérivé du benzocycloheptadiène.



Préparation des *ortho*-dipropénylbenzènes

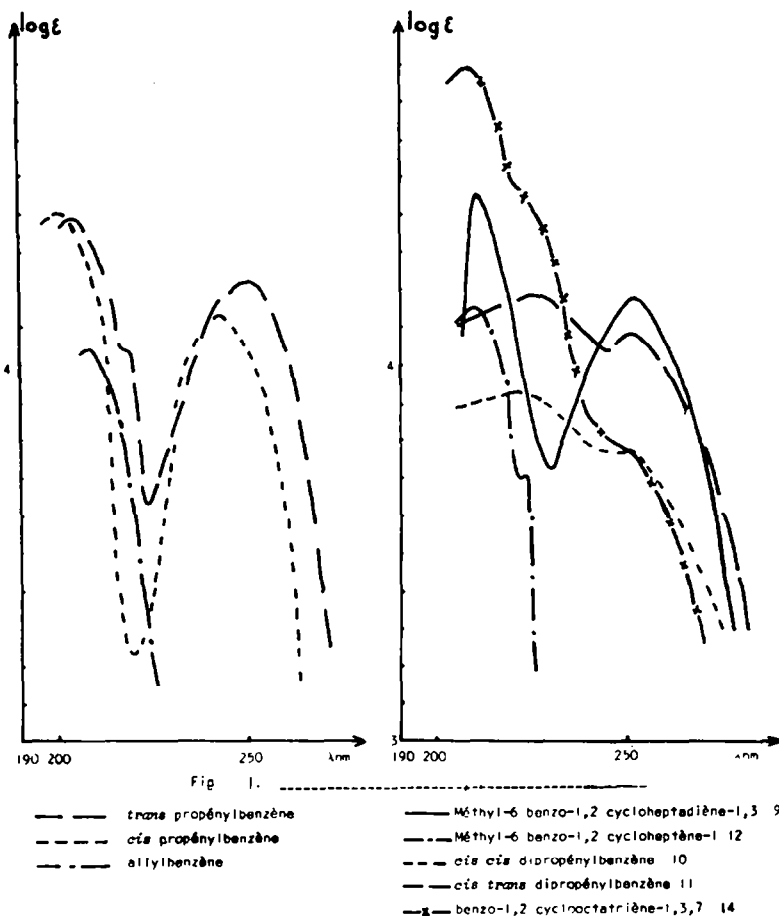
L'*ortho*-dipropénylbenzène a été préparé par réaction de Wittig³ de l'éthylidène-triphenylphosphorane sur l'aldéhyde phtalique. Nous avons, en fait, obtenu deux carbures en quantités équivalentes, le *cis, cis* dipropénylbenzène 10 et le *cis, trans* dipropénylbenzène 11.

Les principales caractéristiques des spectres de RMN sont données dans le Tableau 1 avec celles des spectres des deux propénylbenzènes *cis* et *trans*. Les protons éthyléniques sont couplés entre eux avec des constantes de couplage variant entre 11.4 et 11.8 Hz pour les doubles liaisons *cis* (des *cis* propénylbenzène, *cis, cis* dipropénylbenzène et *cis, trans* dipropénylbenzène) et entre 15.6 et 16 Hz pour les doubles liaisons *trans* (des *trans* propénylbenzène et *cis, trans* dipropénylbenzène). Les spectres IR confirment les attributions, on trouve la bande caractéristique *trans* à 962 cm^{-1} et 965 cm^{-1} respectivement pour les *trans* propénylbenzène et *cis, trans* dipropénylbenzène.

Les spectres UV des *ortho* dipropénylbenzènes et ceux des propénylbenzènes sont représentés sur la Fig 1, ils nous seront utiles dans les discussions ultérieures.

Réaction de cyclisation

Le mélange des carbures 10 et 11 a été isomérisé dans les mêmes conditions que l'alloocimène.¹ On obtient avec un rendement de 50%, un mélange de deux carbures, le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène 12 (10%) et le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 9 (90%).



Méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène-1 12

Le spectre de RMN de ce carbure nous a guidé dans l'établissement de la formule. Il comprend, en effet, des signaux correspondant à 4 protons à 6-95 ppm (protons aromatiques), à 4 protons entre 2-58 et 2-80 ppm (protons benzyliques), à 3 protons constituant un doublet mal résolu, entre 0-90 et 1-03 ppm, pouvant correspondre à un méthyle et enfin à 5 protons entre 1-2 et 2 ppm.

Le spectre UV correspond à un carbure aromatique alcoylé (Fig 1).

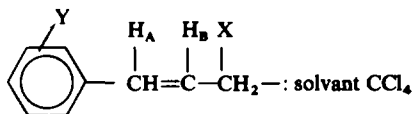
Pour prouver cette structure, nous avons synthétisé le carbure 12.

Dans un premier essai, nous avons tenté la synthèse du méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptatriène-1,3,6 13 que nous espérons ensuite hydrogéner. Pour cela nous avons fait réagir l'alcoylidène-triphényl phosphorane double préparé à partir du dibromo-1,3 butane sur l'aldéhyde phtalique. En fait nous avons obtenu le benzo-1,2 cyclooctatriène-1,3,7 14 dont le spectre IR est identique à celui d'un échantillon déjà préparé par réaction de Wittig utilisant le dibromo-1,4 butane.³ Les spectres UV et de

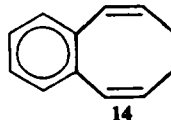
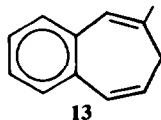
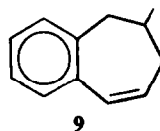
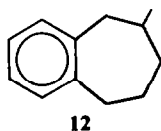
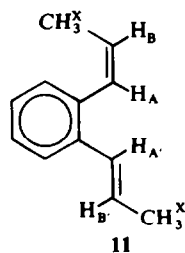
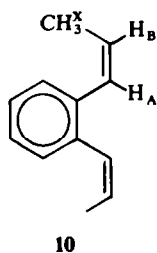
TABLEAU I.
(δ en ppm par rapport au TMS, J en Hz)

	$\delta_{\text{aromatique}}$	δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
Propénylbenzène <i>cis</i>	7.18	6.38	5.72	1.71	11.4	6.9	1.8
Propénylbenzène <i>trans</i>	7.17	6.40	6.17	1.84	15.6	6.6	1.4
Dipropénylbenzène <i>cis,cis</i> 10	7.14	6.38	5.72	1.71	11.8	6.9	1.7
Dipropénylbenzène <i>cis,trans</i> 11	7.07	6.48	5.79	1.66	11.6	6.9	1.7
		6.49	6.06	1.84	16	6.1	1.2
Méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 9	7.00	6.37	5.78	—	11.8	—	—
Benzo-1,2 cyclooctatriène-1,3,7 14 ⁷	7.03	6.54	5.92	—	11.8	—	—

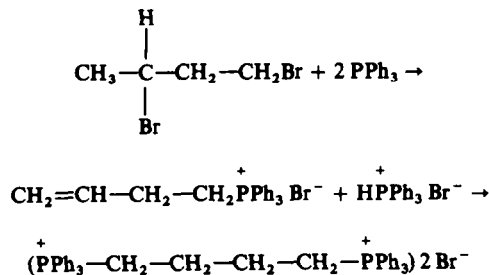
Spectre RMN des carbures du type :



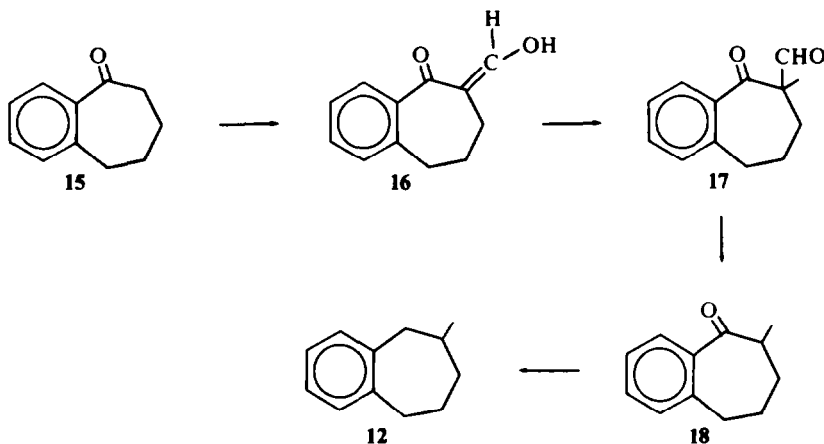
RMN (Fig 1 et Tableau I) indiquent des différences de structures appréciables entre le benzocyclooctatriène et les propénylbenzènes substitués étudiés dans ce travail.



La formation du dérivé cyclooctatriénique 14 s'explique parce que le sel de phosphonium obtenu à partir du dibromo-1,3 butane est, en fait, celui du dibromo-1,4 butane (spectre de RMN, point de fusion: 297°) résultant d'une transposition. On peut admettre un premier stade caractérisé par une réaction de substitution en 1 et d'élimination du brome en 3. Le deuxième stade consisterait en une addition de bromhydrate de triphénylphosphine sur la double liaison du bromure de triphényl buten-1 yl-4 phosphonium.



Dans un deuxième essai, nous avons synthétisé le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène 12 à partir de la benzosubérone 15.⁴ Nous l'avons formylée, l'aldéhyde-cétone 16 obtenu existe entièrement sous forme énolique ainsi que l'indique son spectre de RMN; nous avons méthylé l'aldéhyde-cétone, déformylé l'aldéhyde-cétone méthylée 17 suivant la méthode générale décrite par Birch.⁵ La méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptanone-7 18 est réduite en carbure 12 selon Huang-Minlon.⁶



La chromatographie en phase vapeur, les spectres IR et de RMN montrent que le carbure synthétisé 12 est identique à celui obtenu par cyclisation réductrice des dipropénylbenzènes.

Méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 9

Selon le mécanisme proposé plus haut, on attendait, comme produit de cyclisation, un dérivé benzocycloheptadiénique. Le carbure principal isolé au cours de la réaction d'isomérisation correspond effectivement à un tel composé. Son hydrogénation en présence de charbon palladié fournit le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène 12 (même temps de rétention en CPV, mêmes spectres IR et RMN). Son squelette est ainsi déterminé.

Le spectre UV de carbure montre qu'il s'agit d'un carbure aromatique à chaîne

aliphatique portant une double liaison conjuguée avec le noyau (Fig 1). Le spectre de RMN montre qu'il s'agit du méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 puisqu'il indique l'existence de 2 protons éthyléniques (signal entre 5-55 et 6-55 ppm) et d'un méthyle fixé sur un carbone saturé. Le spectre des protons éthyléniques est complexe, il pourrait correspondre à la partie AB d'un spectre ABXY. La moitié qui résonne au champ le plus faible correspond à la partie A d'un spectre AB avec une structure fine pouvant correspondre à un couplage allylique faible avec les protons XY. La partie B est beaucoup plus complexe, elle n'est pas interprétable.

On trouve également, entre 2-55 et 2-7 ppm, un massif correspondant aux 2 protons benzyliques, entre 0-92 et 1-03 ppm un massif correspondant aux protons du méthyle. Enfin, entre 1-8 et 2-5 ppm environ se trouve un massif très étalé correspondant aux 3 autres protons.

Une expérience de double irradiation⁷ sur ces derniers protons à 2-2 ppm simplifie le spectre. Le signal du méthyle devient un singulet, celui des protons oléfiniques un spectre AB classique: on obtient alors les constantes de couplage et les déplacements de ces protons (Tableau 1). La comparaison des différents spectres RMN montre que les protons éthyléniques correspondent bien à ceux des doubles liaisons *cis* déjà étudiées.

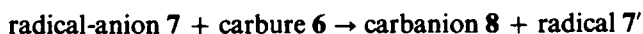
Ainsi le mélange d'*ortho* dipropénylbenzènes s'est cyclisé en dérivé benzocycloheptadiénique montrant que le système triénique envisagé subissait bien la cyclisation déjà observée sur d'autres triènes. Le carbure 12 proviendrait de la réduction dans le milieu du carbure 9.

Depuis la publication de nos premiers résultats concernant ce type de cyclisation est paru un article de Kleinschmidt *et al.*⁸ concernant des réactions analogues. Ces auteurs ont cyclisé à chaud des octatriènes en présence de piperidino-sodium. Ils admettent la cyclisation par l'intermédiaire de carbanions suivant un mécanisme plus simple que le nôtre puisqu'il ne fait pas intervenir d'intermédiaire radicalaire. De plus ce procédé ne semble pas donner lieu à la formation de composé d'hydrogénation. Cependant notre procédé nous paraît beaucoup plus simple à mettre en oeuvre. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'il permettait aussi, et ce, à température ordinaire, de cycliser les octatriènes avec de bons rendements. Bien que nous ne mettions absolument pas en doute les résultats de ces auteurs, nous signalons que nous n'avons réussi ni à reproduire leurs essais, ni à cycliser l'alloocimène et le dipropénylbenzène.

Nous avons également essayé de cycliser le dipropénylbenzène par le butyllithium suivant la méthode de Bates *et al.*⁹ Il semble que la molécule se polymérise, mais on obtient probablement une petite quantité de benzométhylcycloheptadiène.

Précisions sur le mécanisme

Il nous a paru intéressant d'étudier plus précisément les différents facteurs intervenant dans les divers stades de la réaction. Le deuxième stade peut s'inscrire:



Le facteur important pourrait être ici l'énergie de conjugaison. Pour l'évaluer, nous avons fait les calculs par la méthode des orbitales moléculaires selon Hückel.¹⁰ On peut trouver dans les tables¹¹ les orbitales pour 7, 6 et 7'. Celles de 8 manquant, nous avons déterminé les différents paramètres.¹² Ils sont donnés en partie expérimentale.

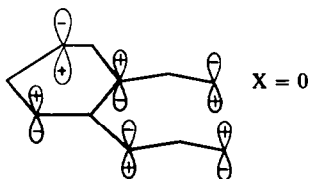
On a alors les valeurs pour les énergies des électrons π :

7	$11\alpha + 12.3096444\beta$
6	$10\alpha + 12.8646024\beta$
Total	$21\alpha + 25.1742468\beta$
8	$12\alpha + 13.849406\beta$
7'	$9\alpha + 11.2035549\beta$
Total	$21\alpha + 25.0529609\beta$

Ainsi au cours du deuxième stade de la réaction on peut attendre une très légère perte de conjugaison égale à environ 0.12β .

Le troisième stade de la réaction consisterait en la cyclisation du carbanion 8 qui donnerait le carbanion 8'. Plusieurs facteurs interviennent. Les densités électroniques sur les atomes de carbone ne semblent pas intervenir pour la cyclisation des octatriènes.⁸ On les a cependant données en partie expérimentale pour le carbanion 8, on voit que le carbone 9 porte une charge importante et que le carbone 11 est très peu chargé.

Le facteur plus important est celui de la structure de l'orbitale moléculaire de plus haut niveau occupé. On peut voir que le carbanion se prête donc bien à une cyclisation donnant un cycle à 7 chaînons.



Le dernier facteur concerne les énergies. Au cours de la cyclisation, on peut attendre une perte d'énergie de conjugaison. En effet, on a déjà donné la valeur de l'énergie des électrons π de 8.

L'énergie des électrons π de 8' est égale à $10\alpha + 11.2035549\beta$ ce qui correspond à une perte d'énergie correspondant à $2\alpha + 2.6458511\beta$.

Cependant deux électrons π sont transformés en électrons σ mais il est difficile de trouver des indications sur le passage des carbanions de l'heptatriène à celui du cycloheptadiène, ou à la rigueur, sur le passage de l'heptatriène lui-même au cycloheptadiène.

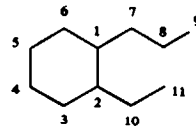
L'évaluation la plus grossière part du fait que le carbure d'arrivée a deux liaisons simples de plus et une double liaison de moins que le carbure de départ. Si l'on admet 80 et 145 kcal/mole respectivement comme énergie de formation des simples et doubles liaisons on voit que la cyclisation devrait être exothermique, la chaleur de réaction étant d'environ 15 kcal/mole.

Cette valeur ne fait pas intervenir des énergies de tension et on pouvait craindre a priori que la cyclisation n'entraîne une dépense d'énergie trop grande.

A partir des données de la littérature,¹³ on peut avoir une idée des énergies pour les réactions électrocycliques.

On a les chaleurs de combustion en phase gazeuse à 25° des *trans* pentène-2

TABLEAU 2. ORBITALES MOLECULAIRES DU SYSTEME



Niveau d'énergie 1 = -2.255245										
0.482044	0.474305	0.325847	0.260561	0.261782	0.329820	0.283003	0.156197	0.069259	0.261782	0.116077
Niveau d'énergie 2 = -1.558206										
0.229653	-0.165424	-0.306912	-0.312808	-0.180507	0.031540	0.491731	0.536565	0.344348	-0.180507	-0.115843
Niveau d'énergie 3 = -1.414213										
0	0.353554	0	-0.353554	-0.50	-0.353554	0	0	0	0.50	0.353554
Niveau d'énergie 4 = -1.000000										
0.408248	0	-0.408248	-0.408248	0	0.408248	0	-0.408248	-0.408248	0	0
Niveau d'énergie 5 = -0.697039										
0.219604	0.284611	0.364640	-0.030442	-0.385860	-0.238517	0.106979	-0.145036	-0.208075	-0.385860	-0.553570
Niveau d'énergie 6 = 0										
0	0.288675	0	-0.288675	0	0.288675	-0.577350	0	0.577350	0	-0.288675
Niveau d'énergie 7 = 0.697039										
0.219604	-0.284611	0.364640	0.030442	-0.385860	0.238517	-0.106979	-0.145036	0.208075	-0.385860	0.553570
Niveau d'énergie 8 = 1										
0.408248	0	H^- 0.408248	0.408248	0	-0.408248	0	-0.408248	0.408248	0	0
Niveau d'énergie 9 = 1.414213										
0	0.353554	0	-0.353554	0.500000	-0.353554	0	0	0	-0.50	0.353554
Niveau d'énergie 10 = 1.558206										
0.229653	0.165524	-0.306911	0.312807	-0.180507	-0.031540	-0.491731	0.536565	-0.344348	-0.180507	0.115843
Niveau d'énergie 11 = 2.255245										
0.482044	-0.474305	0.325847	-0.260561	0.261782	-0.329820	-0.283003	0.156197	-0.069259	0.261781	-0.116077
Densité des électrons pour l'anion. Atomes de 1 à 11										
1.000000	1.083332	1.000000	1.089018	1.000000	1.083328	1.333330	1.000000	1.333330	1.000000	1.083328

(804.26 kcal/mole), *trans* hexène-2 (961.66), *trans* heptène-2 (1119.09), *trans* pentadiène-1,3 (761.63), hexadiène-1,5 (918.44), cyclopentène (744.35), cyclohexène (896.37).

On a également les chaleurs de combustions des cyclanes ordinaires.¹⁴ On en déduit les chaleurs des réactions suivantes:

		— ΔH
<i>trans</i> pentène-2	→ cyclopentane	10.74 kcal/mole
<i>trans</i> hexène-2	→ cyclohexane	17.18 kcal/mole
<i>trans</i> heptène-2	→ cycloheptane	10.89 kcal/mole
<i>trans</i> pentadiène-1,3	→ cyclopentène	10.78 kcal/mole
hexadiène-1,5	→ cyclohexène	22.07 kcal/mole

La dernière valeur doit être corrigée du fait qu'une molécule conjuguée donnerait une valeur plus faible d'environ 3.5 kcal/mole soit de l'ordre de 18.6. La cyclisation d'une chaîne droite en un cycle à 5 donne donc environ 10.7 kcal/mole, celle d'une chaîne droite en un cycle à 6 environ 17 ou 18 kcal/mole. On peut admettre que les 6–7 kcal/mole de différence sont dûes aux énergies de tension du cycle à 5 par rapport au cycle à 6. Le cycle à 7 aurait alors à peu près la même tension que le cycle à 5.

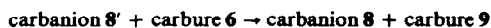
On pourrait encore se demander si les diènes conjugués cycliques ne donnent pas des tensions différentes.

On peut évaluer ce dernier facteur grâce aux chaleurs d'hydrogénations.¹⁵ Ces chaleurs sont égales à 26.9 et 28.6 kcal/mole respectivement pour les cyclopentène et cyclohexène. La différence de 1.7 doit être retranchée de l'énergie de tension du cyclopentane (6.5 kcal/mole). On trouve alors une tension de 4.8 kcal/mole pour le cyclopentène par rapport au cyclohexène, on trouverait de même 4.2 pour le cycloheptène. La valeur de 4.8 est légèrement plus faible que la différence de 6–7 kcal/mole entre les chaleurs de cyclisation menant au cyclopentène et cyclohexène.

Par la même méthode, on trouve comme énergie de tension par rapport au cyclohexadiène-1,3, 4.5 et 4.1 kcal/mole respectivement pour les cyclopentadiène-1,3 et cycloheptadiène-1,3. Ainsi, il ne semble pas que le facteur de tension puisse perturber les phénomènes.

Quoiqu'il en soit, le raisonnement précédent repose sur des déterminations indirectes, nous avons l'intention de procéder à des déterminations calorimétriques directes.

Le dernier stade de la réaction est un échange de carbanion:



L'énergie de délocalisation dans le carbure 9 peut-être considérée comme égale à celle du styrène dont les valeurs propres sont $\pm 0.662 \pm 1$, $\pm \sqrt{2}$ et ± 2.136 .

Ceci fournit pour 9 une énergie de délocalisation de $8\alpha + 10.424\beta$.

Toutes les autres énergies ont déjà été calculées. On trouve une différence d'environ 0.20β qui favorise un peu la réaction d'échange considérée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été réalisés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 337. Le solvant utilisé est CCl_4 . Les spectres UV ont été déterminés dans le cyclohexane avec un spectrophotomètre Cary 15.

Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées avec un appareil F et M 500 (CPV analytique)

et avec un appareil Aérogaph A 700 (CPV préparative). Les colonnes sont remplies de carbowax 20 M (20 %) sur chromosorb W. Le gaz vecteur est l'hydrogène.

Les spectres de RMN ont été réalisés avec les appareils Varian A 60. Le solvant utilisé est CCl_4 . Les déplacements chimiques, δ , sont donnés en ppm par rapport au TMS.

ortho-Dipropénylbenzene 10 et 11

55 mmoles de bromure de triphényléthylphosphonium sont ajoutées à 60 mmoles d'amidure de sodium dans 300 ml NH_3 liq. On élimine NH_3 et le résidu est dissous dans 200 ml d'éther anhydre et chauffé à reflux pendant 30 min. A la soln d'éthylidénetriphénylphosphorane, on ajoute en agitant pendant 15 min 28 mmoles d'aldéhyde orthophtalique dans 100 ml d'éther anhydre. Le tout est chauffé pendant 2 h. On extrait à l'éther et on sèche sur Na_2SO_4 . Le solvant éliminé, la distillation donne le mélange d'isomères ($E_b/0.3 \text{ mm} = 65^\circ$).

Les 2 carbures 10 et 11 ont été obtenus purs par CPV préparative. On utilise une colonne de $\frac{3}{8}'' \times 6$ mètres. La temp du four de l'appareil est de 170° , celle de l'injecteur, du détecteur et du collecteur de 200° . Les temps de rétention en CPV analytique sont de 4.2 min pour le carbure 11 et 3.4 min pour le carbure 10. cis,cis ortho Dipropénylbenzene 10. $n_D^{21} = 1.5398$; Spectre IR (en cm^{-1}): 3110, 3090, 3040, 3000, 2940, 2880, 2010, 1960, 1940, 1670, 1660, 1610, 1490, 1460, 1420, 1380, 1125, 1110, 1095, 1065, 1055, 985, 970, 940, 900, 835, 800, 770, 725, 705, 640, 510, 478.

cis,trans ortho Dipropénylbenzene 11. $n_D^{21} = 1.5458$; Spectre IR (en cm^{-1}): 3110, 3080, 3040, 3000, 2990, 2940, 2900, 2860, 2850, 2750, 2010, 1960, 1930, 1670, 1660, 1605, 1495, 1460, 1420, 1390, 1380, 1110, 1075, 1045, 1040, 965, 945, 930, 880, 800, 760, 740, 705, 660, 650, 620, 505, 471.

Isomérisation des dipropénylbenzenes

Après isomérisation du mélange des carbures 10 et 11 dans l'isopropylamine en présence du sodium selon,¹ la distillation donne un liquide incolore ($E_b/0.4 \text{ mm} = 62^\circ$). Le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène-1 12 et le méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 9 ont été obtenus purs par CPV préparative (mêmes conditions que pour la séparation des orthodipropénylbenzenes). Les temps de rétention en CPV analytique sont de 8 min pour le carbure 12 et 4.8 min pour le carbure 9.

Méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène-1 12 (Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$. Calc: C, 89.94; H, 10.06. Tr: C, 89.37; H, 10.70 %). Spectre IR (en cm^{-1}): 3070, 3020, 2920, 2850, 1500, 1470, 1460, 1450, 1370, 1350, 1305, 1285, 1220, 1210, 1090, 1050, 950, 920, 870, 830, 752, 720, 615, 502.

Synthèse du méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène-1 12

Benzosubérone 15 selon.⁴ Spectre de RMN: 1.65–2.05 (4 protons en 4 et 5), 2.5–2.75 (2 protons en 6), 2.75–3.05 (2 protons benzyliques), 6.98–7.74 (4 protons aromatiques).

Hydroxyméthylène-6 benzo-1,2 cycloheptanone-7 14 selon.⁵ La distillation donne un liquide incolore. ($E_b/11 \text{ mm} = 100^\circ$) (rendement 70 %). Spectre de RMN: 1.83–2.15 ppm (4 protons en 4 et 5), 2.52–2.82 ppm (2 protons benzyliques), 7.05–7.75 ppm (4 protons aromatiques), 7.99 ppm (1 proton vinylique de l'hydroxyméthylène), 14.8 ppm (1 proton hydroxylique). L'addition de quelques gouttes de D_2O supprime le signal à 14.8 et affine celui à 7.99 ppm. Spectre IR (en cm^{-1}): 3080, 3015, 2940, 2870, 1620, 1607, 1460, 1400, 1360, 1305, 1255, 1240, 1160, 1105, 1060, 1050, 995, 890, 765, 750, 715, 700, 562.

Méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptanone-7 18 selon.⁵ ($E_b/11 \text{ mm} = 90^\circ$) (rendement 60 %). Spectre de RMN: 1.07–1.25 (3 protons du méthyle en 6) ($J = 6.5 \text{ Hz}$), 1.5–2.17 (4 protons en 4 et 5), 2.5–2.75 (1 proton en 6), 2.75–3.08 (2 protons benzyliques), 6.92–7.75 (4 protons aromatiques). Spectre IR (en cm^{-1}): 3080, 3015, 2980, 2942, 2875, 1700, 1690, 1605, 1495, 1460, 1382, 1280, 1265, 1255, 1225, 1210, 1162, 1095, 990, 975, 860, 785, 760, 740, 640, 550, 470.

Méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène-1 12 selon.⁶ 6.3 g (0.04 mole) de cétone 18, 7.8 g de KOH, 6 ml d'hydrate d'hydrazine et 60 ml d'éthylène-glycol sont chauffés à reflux pendant 4 h. La temp est alors de 210° . On refroidit, dilue le tout dans 60 ml d'eau et on traite avec 40 ml de HCl 4N. On extrait à l'éther et on sèche sur Na_2SO_4 . Le produit obtenu est identique au carbure 12 (mêmes spectres RMN et IR).

Méthyl-6 benzo-1,2 Cycloheptadiène-1,3,9. (Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$. Calc: C, 91.08; H, 8.92. Tr: C, 91.00; H, 9.11 %). Spectre IR (en cm^{-1}): 3060, 3020, 2960, 2900, 2880, 2850, 2830, 1900, 1800, 1630, 1620, 1550, 1480, 1440, 1410, 1370, 1360, 1275, 1250, 1240, 1100, 1050, 1000, 945, 930, 920, 875, 850, 790, 780, 765, 740, 710, 695, 680, 620, 605, 570, 470.

Remerciements—Au cours de ce travail nous avons bénéficié d'utiles discussions avec MM. H. J. Bestmann, J. Jacques et J. M. Lehn. Nous les remercions très vivement.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ L. David et A. Kergomard, *Ind. Chim. Belg.* **32**, 744 (1967)
- ² L. David, A. Kergomard et S. Vincent, *C.R. Acad. Sci., Paris* **266**, 338 (1968)
- ³ G. Wittig, H. Eggers et P. Duffner, *Liebigs Ann.* **619**, 10 (1958)
- ⁴ R. C. Gilmore et N. C. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1415 (1951)
- ⁵ A. J. Birch et S. M. Mukherji, *J. Chem. Soc.* 2536 (1949)
- ⁶ Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2487 (1946)
- ⁷ Les spectres ont été réalisés au laboratoire de M. Fetizon que nous remercions très vivement, ainsi que J. C. Gramain
- ⁸ E. A. Zuech, D. L. Crain et R. F. Kleinschmidt, *J. Org. Chem.* **33**, 771 (1968)
- ⁹ R. B. Bates, W. H. Deines, D. A. McCombs et D. E. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4608 (1969)
- ¹⁰ R. Streitwieser, Jr., *Molecular orbital theory for organic chemists* p. 33. Wiley, New York (1961)
- ¹¹ A. Streitwieser, Jr., et J. I. Brauman, *Supplemental tables of molecular orbital calculations*, Vol. 1, pp. 50, 75. Pergamon Press (1965)
- ¹² Les paramètres ont été déterminés par M. Roux (programmeur au laboratoire de calcul, Faculté des Sciences, Clermont-Fd) que nous remercions très vivement
- ¹³ Les valeurs des chaleurs de combustion ont été prises dans *Beilsteins Handbuch Der Organischen Chemie*, Vierte Auflage, Band 1, V. Springer-Verlag, Berlin (1963)
- ¹⁴ J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Basic principles of organic chemistry*, p. 112. Benjamin, New York (1964)
- ¹⁵ E. A. Braude et F. C. Nachod, *Determination of organic structures by physical methods*, p. 562. Academic Press, New York (1955)