

## CYCLISATIONS RADICALAIRES—XVIII

### ETUDE DU MÉCANISME DE LA FORMATION DE DÉRIVÉS TETRALINIQUES À PARTIR DE RADICAUX ARYL BUTYLES. CYCLISATION DU RADICAL (NAPHTYL-1')-4 BUTYLE-1 EN TÉTRAHYDRO-1,2,3,4 PHÉNANTHRÈNE

J. C. CHOTTARD et M. JULIA

Université de Paris VI, Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie, 75, Paris Ve, France

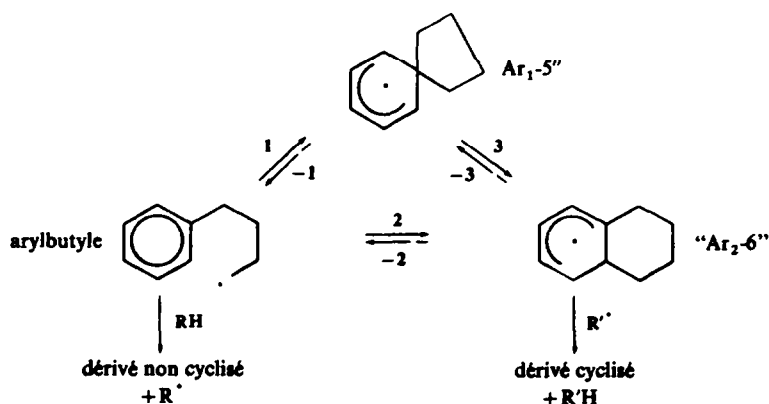
(Received in France 6 June 1972; Received in the UK for publication 24 July 1972)

**Résumé**— On montre que la cyclisation du radical (naphtyl-1')-4 butyle-1 en tétrahydrophénanthrène se fait par deux chemins réactionnels en compétition, l'un passant par le radical intermédiaire spirocyclohexadiényle "Ar<sub>1</sub>5", l'autre directement par le radical cyclohexadiényle "Ar<sub>2</sub>6". A 80° C la cyclisation en radical "Ar<sub>1</sub>5" est réversible.

**Abstract**— The 4-(1'-naphthyl)-1-butyl radical cyclizes to tetrahydrophenanthrene through two competitive routes, one involving the intermediate "Ar<sub>1</sub>5" spirocyclohexadienyl radical, the other going directly through the "Ar<sub>2</sub>6" cyclohexadienyl radical. Cyclization to the "Ar<sub>1</sub>5" intermediate is reversible at 80°C.

LES RÉSULTATS obtenus précédemment au laboratoire<sup>1</sup> nous avaient conduits à penser que la cyclisation par alkylation radicalaire intramoléculaire d'un noyau aromatique devait être réversible. De plus l'intervention de radicaux intermédiaires cyclohexadiényles spiranniques, avait été invoquée à plusieurs reprises dans la littérature pour expliquer l'obtention de dérivés non cyclisés réarrangés, lors de réactions radicalaires intramoléculaires, sur un noyau aromatique.<sup>2, 8</sup> Dans certains cas ces intermédiaires ont pu être isolés sous forme des dimères correspondants.<sup>9, 10</sup> Il faut noter que dans tous les cas étudiés la chaîne latérale comportait des substituants ou un hétéroatome influençant le cours de la réaction, il paraissait donc souhaitable d'étudier un exemple à chaîne butyle simple.

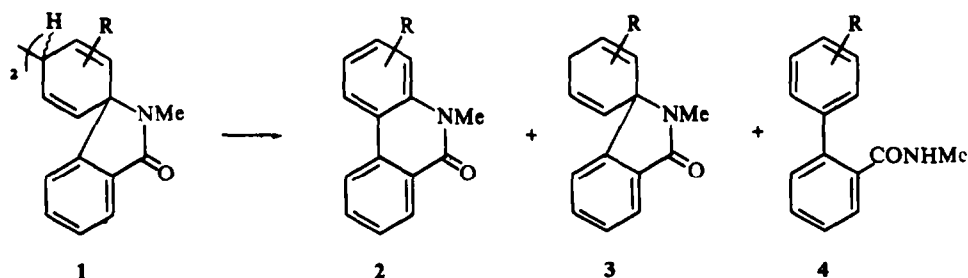
Avec le radical phényl-4 butyle-1, les évolutions possibles du système sont les suivantes :



Il nous a paru intéressant de chercher à savoir si un radical "Ar<sub>1</sub>-5" est un intermédiaire sur le, ou l'un des chemins réactionnels conduisant du radical arylbutyle au radical "Ar<sub>2</sub>-6" précurseur du dérivé cyclisé.<sup>11</sup> Cette étude peut être rapprochée de celle de la taille du cycle formé dans les réactions de cyclisation d'un radical δ-ε éthylénique.<sup>12</sup>

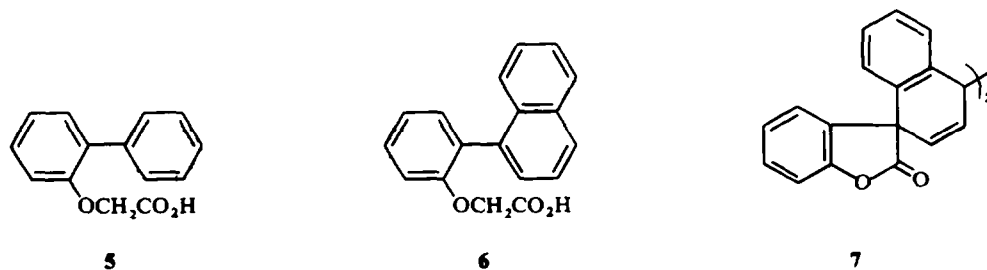
Il a été montré au laboratoire<sup>13</sup> que le radical spirocyclohexadiényle, créé par traitement du spiro (4.5) décadiène-1,4 par le peroxyde de di-tert-butyle dans le cyclohexane à 140 et 200°, conduit au phénylbutane et à la tétraline. Il est donc possible de passer du radical "Ar<sub>1</sub>-5" aux radicaux arylbutyle et "Ar<sub>2</sub>-6" dans ces conditions.

La pyrolyse de dimères du type di-spirodiényl lactame **1** (R = H, OMe) à 213° dans le trichlorobenzène conduit à la, ou les, phénanthridinones **2** correspondant à la migration de l'atome d'azote de la γ-lactame de départ. Très récemment, cette



pyrolyse en présence de dihydro-9,10 anthracène a permis d'isoler aussi dans certains cas, où R = OMe, le diène **3** et l'amide **4**.<sup>9</sup> Ces résultats peuvent être interprétés par la formation du radical spirodiényl (Ar<sub>1</sub>-5) suivie de la cassure de la liaison C—N et recyclisation (Ar<sub>2</sub>-6) en δ-lactame: ceci n'explique cependant pas la sélectivité de la migration observée dans un cas (exclusivement en para de R = OMe).<sup>9</sup>

L'oxydation par le persulfate de potassium, à 100°, des acides aryloxyacétiques **5** et **6** conduit à 60% du dérivé pyranique pour **5** contre 2% seulement du dérivé correspondant pour **6** accompagné de la lactone dimère **7** (17%).<sup>10</sup> Les auteurs



concluent qu'il doit exister dans ces oxydations un équilibre entre les radicaux intermédiaires de type "Ar<sub>1</sub>-5" et "Ar<sub>2</sub>-6", mais la réouverture de l'intermédiaire "Ar<sub>1</sub>-5" n'est pas démontrée.

Ne voulant pas placer de substituants sur la chaîne latérale, il nous fallait introduire un marquage de cette chaîne et une dissymétrie sur le noyau aromatique. Notre étude a porté sur la cyclisation des deux radicaux naphtyl-4 butyle-1 dideutériés en

position 1 ou 4, respectivement **8** 1D<sub>2</sub> et **8** 4D<sub>2</sub>. Il est en effet possible, en RMN (100 MHz), de distinguer les deux tétrahydrophénanthrènes isomères dideutérés en position 1 ou 4, respectivement **12** 1D<sub>2</sub> et **12** 4D<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub> en position 4: triplet à 3.1 ppm; CH<sub>2</sub> en position 1: triplet à 2.9 ppm, CDCl<sub>3</sub>, TMS), et de mettre en évidence la formation d' $\alpha$ -naphtyl-butane réarrangé **11** 1D<sub>2</sub> à partir du radical **8** 4D<sub>2</sub> (apparition du triplet du CH<sub>2</sub> benzylique à 3.05 ppm).

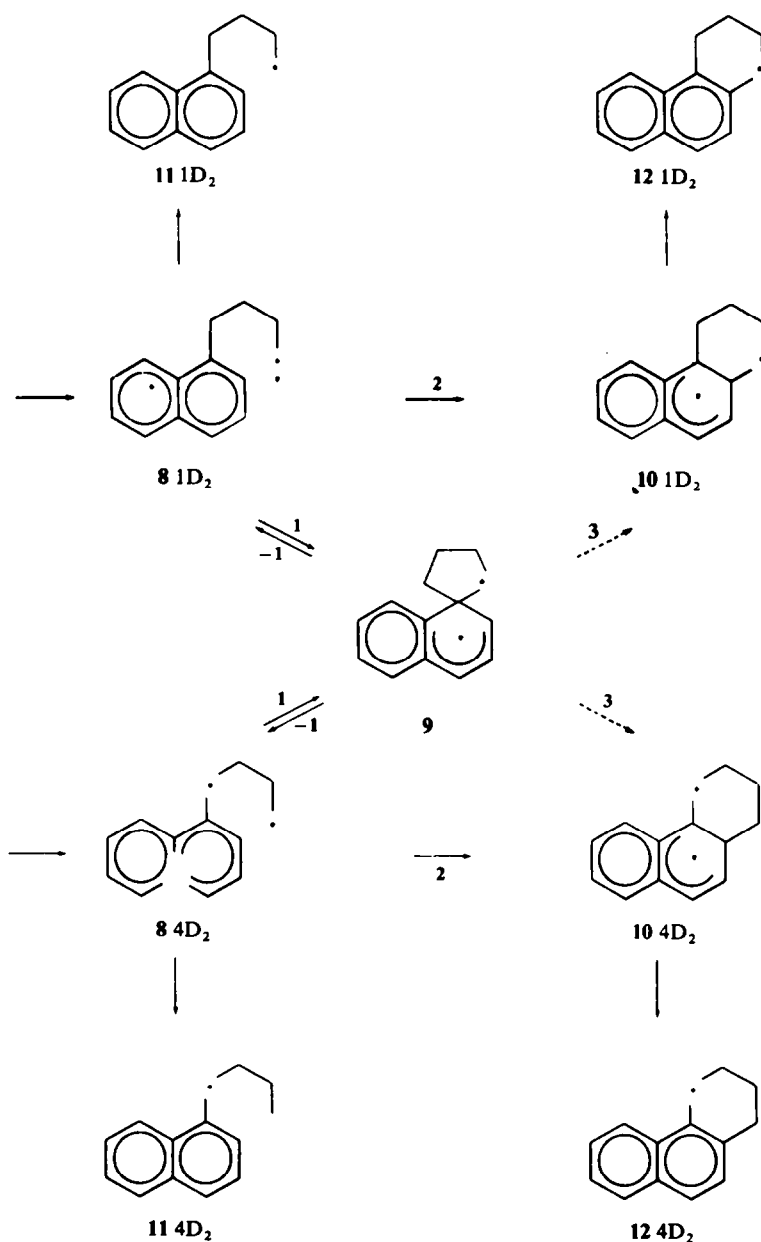


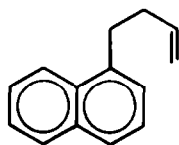
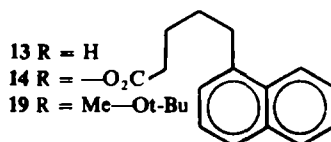
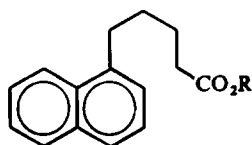
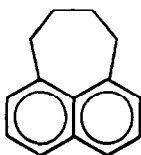
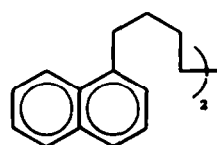
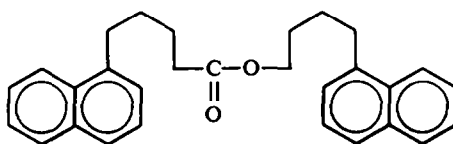
SCHÉMA 2

Différentes méthodes de création des radicaux  $8\ 1D_2$  et  $4D_2$  ont été utilisées, toujours à  $80^\circ$ , afin d'obtenir des résultats complémentaires. Les produits de départ deutériés le sont à 100% dans la position choisie (partie expérimentale).

# RESULTATS

## Décomposition thermique des peroxydes de bis (naphtyl-1')-5 valeroyl, **14**, **14** $2D_2$ et **14** $5D_2$

Elle a été effectuée avec une solution  $1.6 \times 10^{-2}$  molaire du peroxyde dans le benzène ou le cyclohexane (dégazée et sous azote), 24 h à reflux. Les produits identifiés à partir du peroxyde **14** sont : le naphtyl butane **11**, le (naphtyl-1')-4 butène-1 **15**, le tétrahydrophénanthrène **12**, le pléiadane **16**, le di-(naphtyl-1')-1,8 octane **17**, le (naphtyl-1')-5 pentanoate de (naphtyl-1'')-4 butyle **18** et l'acide (naphtyl-1')-5 valérique **13**.

**15****16****17****18**

Les résultats, correspondant chacun à plusieurs essais, sont rassemblés dans le Tableau 1.

On obtient les deux tétrahydrophénanthrènes isomères  $12\ 1D_2$  et  $12\ 4D_2$  à partir de chacun des radicaux  $8\ 1D_2$  et  $8\ 4D_2$ . Les proportions des deux isomères **12** obtenues respectivement à partir des deux radicaux isomères **8** sont symétriques.

Dans le cyclohexane le rendement en produits cyclisés isolés est plus faible que dans le benzène.

Les produits non cyclisés sont obtenus avec des rendements du même ordre dans chaque solvant et ne sont pas réarrangés. Le dimère **17** est le produit majoritaire de la réaction.

TABLEAU 1

Radical	solvant	Carbures identifiés <sup>a</sup>							Total carbures <sup>b</sup> Rdt %
		11 Rdt % <sup>c</sup> xD <sub>2</sub> <sup>d</sup>	15 Rdt % xD <sub>2</sub>	12 Rdt %	12 1D <sub>2</sub> %	12 4D <sub>2</sub> %	16 Rdt %	17 Rdt % xy D <sub>4</sub>	Total Rdt %
8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1-2	2-5	9-5			0-5	17	31
8	1D <sub>2</sub>	1-5	2	14	80 ± 10	20 ± 4	1-1	15-5	34
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1D <sub>2</sub>	1D <sub>2</sub>					4-5D <sub>4</sub>	
8	4D <sub>2</sub>	2	2-8	13-5	19 ± 4	81 ± 10	0-7	20	39
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4D <sub>2</sub>	4D <sub>2</sub>					1-8D <sub>4</sub>	58
8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2	2-5	4			0-4	19	28
8	1D <sub>2</sub>	2-5	3-5	6	90 ± 10	10 ± 2	0-5	17	30
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1D <sub>2</sub>	1D <sub>2</sub>					4-5D <sub>4</sub>	42
8	4D <sub>2</sub>	1-7	2-7	5	10 ± 2	90 ± 10	0-2	15	25
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4D <sub>2</sub>	4D <sub>2</sub>					1-8D <sub>4</sub>	38

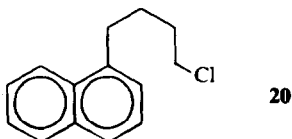
<sup>a</sup> L'ester 18 et l'acide 13, non réarrangés, sont aussi isolés avec des rendements respectifs de 5 et 1 à 2%.

<sup>b</sup> Ce total tient compte de carbures isolés en mélange et n'ayant pu être identifiés mais qui dérivent du squelette naphtyl butyle d'après les données spectroscopiques (RMN, couplage CPV-spectrographie de masse), partie expérimentale.

<sup>c</sup> Rdt %: rendement par rapport au peroxyde de départ.

<sup>d</sup> En partant du radical 8 1D<sub>2</sub>, l'analyse par RMN ne permet pas de déceler pour le carbure 11 moins de 15% de l'isomère 11 4D<sub>2</sub>; en partant de 8 4D<sub>2</sub> il est possible de déceler au minimum 2% de l'isomère 11 1D<sub>2</sub> (partie expérimentale).

*Réduction des chloro-1(naphtyl-1')-4 butanes 20, 20 1D<sub>2</sub> et 20 4D<sub>2</sub>, par l'hydrure de tri-n-butyl étain*



Nous avons étudié la réduction des chlorures 20 par l'hydrure de tri-n-butyl étain, pour essayer de mettre en évidence l'étape ( - 1) et d'obtenir du naphtyl butane et du tétrahydrophénanthrène réarrangés, dans une même expérience. Cette réduction, catalysée par l'azo bis isobutyronitrile,<sup>14</sup> a été effectuée à une concentration 0-1 ou 0-01 molaire en hydrure d'étain dans le benzène à reflux (dégazé, sous azote) avec un rapport molaire chlorure/hydrure = 1/1-1. Les produits identifiés sont: les naphtyl butane 11, le tétrahydrophénanthrène 12 et le pléiadane 16. Les résultats correspondant chacun à plusieurs essais sont rassemblés dans le Tableau 2.

Ces expériences ont permis d'isoler du naphtylbutane 11 et du tétrahydrophénanthrène 12 réarrangés. Les taux de réarrangement de 11 et 12 sont différents. Les proportions des deux isomères 12 obtenues respectivement à partir des radicaux isomères 8 peuvent encore être considérées comme symétriques.

La dilution de 0-1 M à 0-01 M en hydrure d'étain diminue nettement le rendement en naphtyl butane 11, ce qui était prévisible, cette dilution ayant pour but de diminuer le piégeage du radical 8 sitôt créé. Parallèlement le rendement en tétrahydrophénanthrène 12 est augmenté mais reste faible. Cependant 40 à 50%

TABLEAU 2

Radical	Bu <sub>3</sub> SnH conc. M	Carbures identifiés							Total carbures <sup>b</sup> Rdt %
		11 Rdt % <sup>c</sup>	11 1D <sub>2</sub> %	11 4D <sub>2</sub> %	12 Rdt %	12 1D <sub>2</sub> %	12 4D <sub>2</sub> %	16 Rdt %	
8	0.1	58			2			0.6	77
8 4D <sub>2</sub>	0.1	60	6 ± 0.6	94 ± 6	2.6	17 ± 4	83 ± 10	0.8	80
8	0.01	25			3.5			1	78
8 4D <sub>2</sub>	0.01	26	7 ± 0.6	93 ± 6	4.7	20 ± 4	80 ± 10	1.4	75
8 1D <sub>2</sub>	0.01	25	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>	9.3	91 ± 20 <sup>e</sup>	9 ± 3	2.8	70

<sup>a</sup> Le taux de conversion du chlorure de départ varie avec la concentration en Bu<sub>3</sub>SnH et le temps de réaction: 0.1 M, 46 h, 75–80%; 0.01 M, 80–100 h, 40–60%. Dans le second cas la reproductibilité des expériences est moins bonne et semble dépendre de très nombreux facteurs (hydrure d'étain, dégazage...)

<sup>b</sup> Ce total tient compte de carbures isolés en mélange et n'ayant pu être identifiés mais qui dérivent du squelette naphthyl butyle d'après les données spectroscopiques (RMN, couplage CPV-spectrographie de masse), partie expérimentale.

<sup>c</sup> Rdt %: rendement par rapport au chlorure converti.

<sup>d</sup> La précision de l'analyse ne permet pas de déceler moins de 15% de 11 4D<sub>2</sub> formé.

<sup>e</sup> imprécision due à l'utilisation conjointe de résultats CPV et RMN (partie expérimentale).

seulement des carbures formés ont pu être identifiés après les réactions 0.01 M comparés à 80% après les réactions 0.1 M en hydrure d'étain. Les analyses par RMN et couplage CPV-spectrographie de masse montrent que parmi les carbures non identifiés avec certitude se trouvent très probablement différents isomères dihydrocyclohexadienyles en particulier spiranniques ("Ar<sub>1</sub>5") (partie expérimentale).

*Décarboxylation oxydante par le tétraacétate de plomb des acides (naphthyl-1')-5 valériques 13, 13 2D<sub>2</sub> et 13 5D<sub>2</sub>*

On sait que l'étape de propagation de la décarboxylation des acides par le tétraacétate de plomb est



et qu'un radical intermédiaire ainsi créé peut conduire à une cyclisation intramoléculaire sur un noyau aromatique.<sup>15, 16</sup>

La décarboxylation des acides 13 a été effectuée en solution  $5.4 \times 10^{-2}$  molaire dans le benzène (dégazée, sous azote) avec un rapport molaire acide/tétraacétate de plomb = 2, 30 min à 50–60° puis 24 h à reflux.<sup>1b</sup> Les produits identifiés sont le tétrahydrophénanthrène 12 et le pléiadane 16. Les résultats correspondant chacun à plusieurs essais, sont rassemblés dans le Tableau 3.

De toutes les réactions utilisées, la décarboxylation des acides 13 par le tétraacétate de plomb est celle qui a donné le meilleur rendement en tétrahydrophénanthrène 12. Comme précédemment les proportions des deux isomères 12, obtenues respectivement à partir des radicaux isomères 8, sont symétriques. De plus la proportion de tétrahydrophénanthrène réarrangé est ici nettement plus importante que celles obtenues lors des autres réactions étudiées.

TABLEAU 3

Radical	Carbures identifiés				
	12 Rdt % <sup>a</sup>	12 1D <sub>2</sub> %	12 4D <sub>2</sub> %	16 Rdt %	Total <sup>b</sup> Rdt %
<b>8</b>	53.5			4.5	58
<b>8 1D<sub>2</sub></b>	46	65 ± 5	35 ± 3	5	51
<b>8 4D<sub>2</sub></b>	47	35 ± 3	65 ± 5	5	52

<sup>a</sup> Rdt %: ces rendements sont calculés par rapport à l'acide consommé. On récupère 46% d'acide de départ inchangé.

<sup>b</sup> Le naphtylbutane 11 a pu être décelé en très faible proportion (<1%).

## DISCUSSION

*Décomposition thermique des peroxydes de bis(naphtyl-1')-5 valéroyle 14*

L'obtention des deux isomères 12 1D<sub>2</sub> et 12 4D<sub>2</sub> à partir de chacun des radicaux 8 4D<sub>2</sub> implique le passage par un intermédiaire symétrique, tel que le radical spiro-cyclohexadiényle 9, lors de la formation du tétrahydrophénanthrène. Cependant les proportions des deux isomères 12 obtenues à partir des deux radicaux isomères 8 ne sont pas identiques mais symétriques. Un effet isotopique secondaire lors de la "réouverture" du radical 9 ne saurait rendre compte de cette symétrie. L'explication la plus simple paraît être la compétition entre deux chemins réactionnels, l'un passant par l'intermédiaire spirannique 9 ("Ar<sub>1</sub>-5"), l'autre directement par l'intermédiaire 10 ("Ar<sub>2</sub>-6"). Dans la benzène 40% du tétrahydrophénanthrène isolé proviennent du premier chemin réactionnel et 60% de la cyclisation directe "Ar<sub>2</sub>-6".

L'intervention de l'intermédiaire 9 étant établie, deux possibilités sont à considérer pour le premier chemin réactionnel, représentées par la succession d'étapes (1, —, 1, 2) et (1, 3).

L'étape (3) de passage direct du radical "Ar<sub>1</sub>-5" au radical "Ar<sub>2</sub>-6" implique une transposition radicalaire 1, 2 de groupe alkyle, réarrangement qui n'a jamais été observé en solution dans le domaine de température employé.<sup>17, 18</sup> Une telle transposition qui ferait intervenir un radical non classique est de plus très peu probable d'après des considérations théoriques.<sup>18, 19</sup>

Dans l'hypothèse de la succession d'étapes (1, —, 1, 2) on pouvait espérer isoler du naphtyl butane 11 réarrangé.

Dans le benzène, les produits non cyclisés isolés 11, 15, 17 et 18 ont tous les atomes de deutérium dans leur position d'origine. Les dimères 17 et 18 sont, au moins en très forte proportion,<sup>20b</sup> des produits de réaction en "cage" de solvant<sup>20</sup> et ne peuvent provenir du piégeage du radical 8 après l'éventuelle succession d'étapes (1, —, 1). Pour les naphtylbutane et butène 11 et 15 une ambiguïté subsistait car une partie de ces produits peut provenir d'une dismutation de deux radicaux 8, elle aussi en "cage",<sup>20</sup> et l'excès d'oléfine peut résulter d'une autre dismutation :



qui expliquerait l'obtention d'acide (naphtyl-1')-5 valérique (Rdt 1 à 2%).<sup>20a</sup> Nous

avons donc décomposé thermiquement le (naphtyl-1')-5 pervalérate de tertiobutyle 19, en solution  $2.4 \times 10^{-2}$  molaire dans le benzène à 80°. Dans ces conditions nous avons obtenu du tétrahydrophénanthrène, du pléiadane et du naphtylbutène avec de faibles rendements mais nous n'avons pas pu déceler la formation de naphtylbutane 11 et de dinaphtyloctane 17.

Dans le cyclohexane, le rendement en produits cyclisés diminue mais pas au profit du naphtyl butane,\* les produits non cyclisés, obtenus avec des rendements du même ordre que dans le benzène, ne sont pas réarrangés.

Il apparaît donc bien que dans ces deux solvants les produits 11, 15, 17 et 18 proviennent de réactions de dismutation et de dimérisation en "cage" de solvant. Si la cyclisation en intermédiaire "Ar<sub>1</sub>-5" et la réouverture de celui-ci, étapes (1) et (-1), ont lieu en dehors de la "cage" de solvant, il faut admettre que dans les conditions employées la vitesse de transfert d'un atome d'hydrogène sur le radical 8 est bien inférieure aux vitesses de cyclisation.

Nous avons alors décomposé le peroxyde 14 5D<sub>2</sub> en solution  $1.8 \times 10^{-2}$  molaire dans le benzène à 80° en présence de deux équivalents d'hydruure de tri-nbutyl étain très bon donneur d'hydrogène.<sup>21</sup> Dans ces conditions on isole avec un rendement de 19% le naphtyl butane 11 partiellement réarrangé: 11 4D<sub>2</sub>  $91 \pm 15\%$ , 11 1D<sub>2</sub>  $9 \pm 2\%$ : le rendement en tétrahydrophénanthrène est de l'ordre de 0.2% (trop faible pour distinguer les isomères).

Ce résultat met en évidence la réversibilité de la cyclisation "Ar-5" à 80° si on élimine la succession d'étapes (1, 3, -2). (voir suite de la discussion).

#### *Réduction des chloro-1(naphtyl-1')-4 butanes 20 par l'hydruure de tri-nbutyl étain*

Les résultats obtenus confirment l'intervention de l'intermédiaire "Ar<sub>1</sub>-5" 9, dans la formation des naphtyl butane 11 et tétrahydrophénanthrène 12 réarrangés.

Si nous éliminons l'étape (3), la formation de naphtyl butane 11 réarrangé, même peu importante dans les conditions utilisées, montre que pour une concentration 0.1 M en hydruure, environ 12% de 11 proviennent du chemin réactionnel (1, -1). Ainsi la vitesse de cyclisation  $v_1$ ("Ar<sub>1</sub>-5") n'est pas négligeable devant celle de transfert d'un atome d'hydrogène de Bu<sub>3</sub>SnH,  $v_{RH}$ , sur le radical 8. Pour cette dernière réaction la constante de vitesse a été évaluée à  $10^6 \times M^{-1} \times \text{sec}^{-1}$ ,<sup>22</sup> ce qui dans notre cas, avec (Bu<sub>3</sub>SnH) = 0.1 M donne une constante de vitesse  $k_1$  de l'ordre de  $10^4 \text{ sec}^{-1}$ . Cette valeur peut être rapprochée de celle de  $5 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$  calculée pour la cyclisation du radical phényl-4 butyle-1, d'après le rapport des constantes de vitesse des réactions d'oxydation et de cyclisation de ce radical en présence de cuivre II.<sup>23†</sup>

Le taux de réarrangement du naphtylbutane 11 reflète le rapport  $v_1/v_{RH}$  et on peut considérer, si l'étape (2) est irréversible (voir plus loin la comparaison des enthalpies des réactions (-1) et (-2)) que le taux de réarrangement du tétrahydro-

\* Il est possible que le radical 8 soit en partie piégé par des traces d'éthyléniques restant dans le solvant malgré la purification de celui-ci (à la concentration employée, une proportion d'éthylénique de 1‰ le mettrait à peu près équimolaire avec le peroxyde). Dans l'hypothèse du chemin réactionnel (1, -1, 2) ceci expliquerait la plus faible proportion de tétrahydrophénanthrène 12 réarrangé observée, par rapport à celle obtenue dans le benzène.

† La cyclisation du radical phényl-4 butyle-1 considérée ici recouvre les deux voies possibles par les intermédiaires "Ar<sub>1</sub>-5" et "Ar<sub>2</sub>-6", car ces deux intermédiaires sont oxydés par le cuivre II, le cation Ar<sub>1</sub>-5 se transposant alors en cation Ar<sub>2</sub>-6 qui se réaromatise en tétraline; voir la suite de la discussion.

phénanthrène 12 reflète, en le sous estimant beaucoup\* le rapport des vitesses  $v_1/v_2$ . Ainsi

$$\frac{v_1}{v_{RH}} \simeq \frac{12}{88} = \frac{14}{100} \quad \text{et} \quad \frac{v_1}{v_2} \simeq \frac{34}{66} = \frac{52}{100},$$

cette comparaison montre que  $v_{RH}$  est bien supérieure à  $v_2$ , ce qui n'est pas étonnant. On pouvait s'attendre à obtenir de plus fortes proportions de 11 et 12 réarrangés en passant d'une concentration 0.1 à 0.01 M en  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , les résultats sont en fait très peu modifiés mais il faut noter que l'accroissement de la dilution a entraîné la formation de produits secondaires non identifiés.

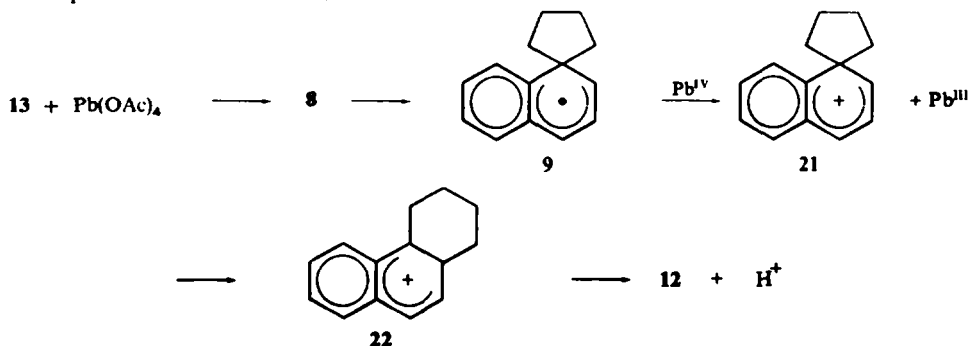
On peut remarquer que les taux de réarrangement observés pour le tétrahydro-phénanthrène 12 sont du même ordre pour les expériences de décomposition thermique des peroxydes d'acyle 14 et les expériences de réduction par  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  des chlorure 20. Cependant nous avons vu que dans ce dernier cas le taux de réarrangement de 12 conduirait à sous estimer le rapport  $v_1/v_2$ .

#### Décarboxylation oxydante par le tétracétate de plomb des acides (naphtyl-1')-5 valériques 13

Les réactions de cyclisation observées lors de la décarboxylation par le tétracétate de plomb d'acides aryl-5 valériques diversement substitués sur le noyau aromatique (H,  $p\text{-NO}_2$ ,  $p\text{-MeO}$ ) sont très bien interprétées comme résultant de l'attaque intramoléculaire du noyau par les radicaux intermédiaires provenant de la décarboxylation.<sup>24</sup>

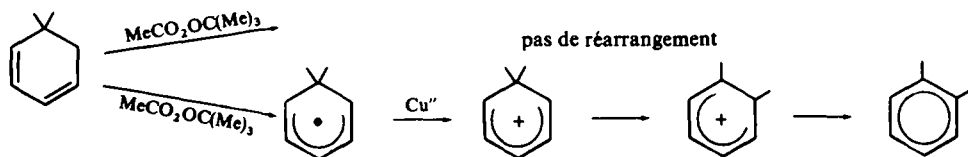
Le fait que nous n'ayons pas mis en évidence parmi les produits formés le (naphtyl-1')-4 butène 1, 15, et l'acétate de (naphtyl-1')-4 butyle-1 est en accord avec la faible efficacité de l'oxydation des radicaux primaires par le plomb IV.<sup>16, 25</sup> Cependant le plomb IV oxyde facilement les radicaux allyliques en cations correspondants,<sup>26</sup> et peut donc oxyder les radicaux cyclohexadiényles 9 ( $\text{Ar}_1\text{-5}$ ) et 10 ( $\text{Ar}_2\text{-6}$ );<sup>27</sup> ce qui peut modifier le cours ultérieur de la réaction par rapport à celle observée avec les radicaux 8 engendrés différemment.

On sait que pour les cations spirocyclohexadiényles, le réarrangement du cation " $\text{Ar}_1\text{-5}$ " en cation " $\text{Ar}_2\text{-6}$ " est plus rapide que l'ouverture du cycle et que seuls les dérivés téraliniques sont obtenus.<sup>3, 28</sup> Si dans nos conditions, l'oxydation du radical spirocyclohexadiényle 9 par le plomb IV est plus rapide que les autres réactions possibles de ce radical, nous aurons :



\* à cause de la "perte" de radicaux 8 après la succession d'étapes (1, -1) par piégeage par un donneur d'hydrogène ou toute autre réaction.

c'est à dire que l'étape (3) du schéma général, après piégeage du radical 9 par oxydation en cation 21, interviendra au détriment de l'étape (– 1). Le fait que l'étape (3) soit maintenant devenue possible est à rapprocher du résultat suivant:<sup>17</sup>



Le bon rendement en tétrahydrophénanthrène 12, obtenu lors de la décarboxylation des acides 13 par le tétracétate de plomb, comparé à ceux obtenus lors des autres réactions étudiées, peut donc s'expliquer par l'oxydation par le plomb IV du radical 10 ("Ar<sub>2</sub>-6") en cation 22 facilement réaromatisé en tétrahydrophénanthrène. De plus, la plus forte proportion de réarrangement observée pour cette réaction (70% du tétrahydrophénanthrène 12 a été formé après passage par un intermédiaire spirannique) s'explique par le piégeage du radical 9 par le plomb IV, aux dépens de la réouverture (– 1), suivi du réarrangement du cation 21 en cation 22 conduisant au carbure 12.

Dans ces conditions on peut considérer que les proportions des tétrahydrophénanthrènes deutériés isomères obtenues par décarboxylation des acides 13 avec le tétracétate de plomb, reflètent le contrôle cinétique des réactions de cyclisation du radical 8 en l'intermédiaire 9 (Ar<sub>1</sub>-5) ou l'intermédiaire 10 (Ar<sub>2</sub>-6). La différence des énergies d'activation pour ces deux cyclisations à 80° serait de l'ordre de 0.6 kcal·mole<sup>-1</sup>, en faveur de la formation de l'intermédiaire spirocyclohexadiényle 9.

Nous pouvons comparer nos résultats à ceux obtenus pour la réduction-cyclisation de divers bromures éthyléniques par l'hydruire de tri-n-butyl étain, réactions pour lesquelles il a été montré que la cyclisation est irréversible.<sup>29, 30, 31</sup>




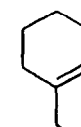
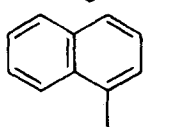
Il faut remarquer que la réactivité radicalaire du sommet  $\alpha$  du noyau naphyle est supérieure à celle du sommet  $\beta$ <sup>33</sup> et par conséquent dans le cas du radical arylbutyle du schéma 1, il est possible que les vitesses de cyclisation  $v_1$ (Ar<sub>1</sub>-5) et  $v_2$ (Ar<sub>2</sub>-6) soient plus voisines. Ainsi les résultats du Tableau 4 montrent que la compétition "Ar<sub>1</sub>-5"/"Ar<sub>2</sub>-6" étudiée est comparable à la compétition C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> rencontrée lors des cyclisations d'un radical primaire par addition sur une double liaison substituée.

Les différentes réactions étudiées ne nous ont pas donné de résultats permettant de savoir si la réaction de cyclisation "Ar<sub>2</sub>-6" est réversible ou non dans nos conditions expérimentales (80°). Nous avons donc fait un calcul approché des enthalpies des deux réactions de "réouverture" du radical "Ar<sub>1</sub>-5" et du radical "Ar<sub>2</sub>-6" en radical phényl-4 butyle-1.<sup>34</sup> Le calcul est basé sur la valeur de 11.5 kcal·mole<sup>-1</sup>



donnée par Benson pour la réaction ci-dessus, en tenant compte des différences d'énergie de la liaison C—C à rompre en fonction de la substitution des atomes de carbone concernés<sup>35</sup> et d'une part de l'énergie d'un cyclopentane demi-chaîse 1,1 disubstitué pour le radical "Ar<sub>1</sub>-5"<sup>36</sup> d'autre part de l'énergie d'un méthylène-1

TABLEAU 4

Radical	Réaction température °C	% C <sub>5</sub>	% C <sub>6</sub>	Réf.
	A 40–130	100	0	29
	A 80	40	60	30
	A 80	13	87	31
	A 65	56	44	32
	B 80	Ar <sub>1</sub> 5 70	Ar <sub>2</sub> 6 30	ce travail

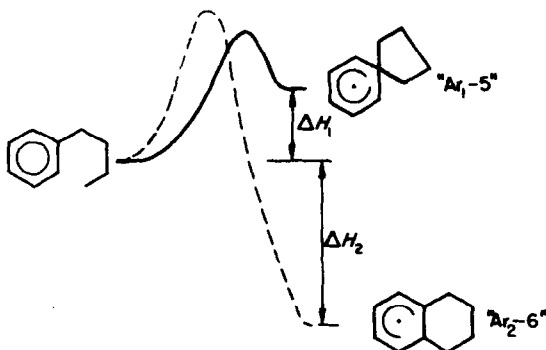
A: réduction des bromures correspondants par Bu<sub>3</sub>SnHB: décarboxylation de l'acide (naphtyl-1')-5 valérique par Pb(OAc)<sub>4</sub>

méthyl-2 cyclohexane pour le radical "Ar<sub>2</sub>-6",<sup>37</sup> ainsi que de l'énergie d'une chaîne n butyle.<sup>36</sup>

Nous trouvons:  $\Delta H_{(-1)} \simeq -2.5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$  et  $\Delta H_{(-2)} \simeq +6.2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$

Ces valeurs très imprécises ont cependant une signification relative et permettent de penser que l'énergie d'activation de l'étape (–2) sera bien supérieure à cel de l'étape (–1) et ce d'autant plus que l'énergie d'activation de la cyclisation (1) en radical "Ar<sub>1</sub>-5" sera inférieure à l'énergie d'activation de la cyclisation (2) en radical "Ar<sub>2</sub>-6", comme nous l'avons vu dans le cas du radical (naphtyl-1')-4 butyle-1.

Il paraît donc raisonnable de considérer que la cyclisation "Ar<sub>2</sub>-6" est irréversible à 80°. Une étude correspondante est en cours au Laboratoire.



## CONCLUSION

Notre étude a apporté les résultats suivants:

- un radical intermédiaire " $\text{Ar}_1\text{-5}$ " intervient effectivement, mais pas exclusivement, lors de la réaction globale de cyclisation d'un radical arylbutyle en dérivé tétralinique.
- le chemin réactionnel passant par l'intermédiaire " $\text{Ar}_1\text{-5}$ " est en compétition avec la cyclisation directe du radical arylbutyle en radical " $\text{Ar}_2\text{-6}$ " précurseur du dérivé tétralinique.
- dans les conditions de nos réactions, à  $80^\circ$ , et en l'absence d'oxydant, la cyclisation du radical arylbutyle en intermédiaire " $\text{Ar}_1\text{-5}$ " est réversible. La transposition directe du radical " $\text{Ar}_1\text{-5}$ " en radical " $\text{Ar}_2\text{-6}$ ", étape (3), pouvant être raisonnablement écartée, la cyclisation du radical arylbutyle en dérivé tétralinique, passant par l'intermédiaire " $\text{Ar}_1\text{-5}$ ", suit les étapes (1, - 1, 2).
- les énergies d'activation des réactions de cyclisation du radical arylbutyle en radical " $\text{Ar}_1\text{-5}$ " et en radical " $\text{Ar}_2\text{-6}$ " sont du même ordre de grandeur et la compétition entre ces deux modes de cyclisation d'un radical primaire sur un noyau aromatique semble comparable à la compétition  $\text{C}_5/\text{C}_6$  rencontrée lors des cyclisations d'un radical primaire sur une double liaison substituée.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les spectres IR sont obtenus à partir des produits purs pour les liquides et en pastilles de KBr pour les solides; ils sont enregistrés sur appareils Perkin-Elmer 157 ou 257. Les spectres RMN sont enregistrés sur appareil Varian A 60 A pour les produits de départ et sur appareil Varian HA100\* ou XL 100 pour l'étude des produits de réaction. Les chromatographies en phase vapeur (CPV) sont faites sur appareils Perkin-Elmer F 20 ou Girdel 75-s. Les chromatographies sur couche mince (CCM) et sur plaques préparatives (CPP) sont faites avec les gels de silice Merck HF 254 et PF 254-366. Les spectres de masse (SM) sont enregistrés sur un appareil Varian Mat CH7. Les couplages CPV-spectrographie de masse (CPV-SM) sont effectués avec les appareils Varian Aerograph 1740-Varian Mat CH7.

(Naphtyl-1')-1 butane 11. Préparé par action du n-BuLi sur le bromo-1 naphthalène (60%).<sup>38</sup> La pureté du bromo-1 naphthalène a été contrôlée par comparaison des spectres IR des isomères bromo-1 et bromo-2 (fondu), et par comparaison de leurs spectres RMN (absence totale de signal entre 7.8 et 8.0 ppm pour le bromo-1 dans  $\text{CDCl}_3$ ).

Le carbure 11 isolé,  $\text{Eb}_{0.4}$  92-95°, contient moins de 5% d'une impureté non identifiée (CPV SE 30, 3%, 2m-180°), mais est totalement exempt de (naphtyl-2')-1 butane. RMN (XL 100) ( $\text{CDCl}_3$ ) — $\text{CH}_3$  terminal, 0.96 ppm (t déformé),  $\alpha$   $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—CH}_2\text{—}$  3.05 ppm (t,  $J$  8 Hz); SM (120°, 70 eV)  $m/e$  184 (0.35), 142 (0.31), 141 (1.00) (cation tropylium), 128 (0.08), 127 (0.04), 115 (0.25) (cation tropylium —  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ).

Tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène 12. Echantillon aimablement fourni par le Dr Ng. Ph. Buu Hoi<sup>39</sup>  $F = 33^\circ$  IR (fondu)  $\nu$  (naphtyle) 832, 802, 768,  $740\text{ cm}^{-1}$  RMN (HA 100) ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{CH}_2$  position 1, 2.82 ppm (t,  $J \simeq 5$  Hz);  $\text{CH}_2$  position 4, 3.02 ppm (t,  $J \simeq 5$  Hz); autres  $\text{CH}_2$ , 1.7-2.0 ppm (m); naphtyle 7-8 ppm (m);  $m/e$  182 (1.00), 167 (0.22), 166 (0.13), 165 (0.23), 154 (0.63), 153 (0.23), 152 (0.18), 141 (0.41).

Acide (naphtyl-1')-5 valérique 13. Préparé par condensation du chlorure ester éthylique glutarique sur le cadmien du bromo-1 naphthalène (56%).<sup>40</sup>

Le chlorure ester éthylique glutarique est préparé par traitement de l'anhydride glutarique par l'alcool absolu puis  $\text{SOCl}_2$ .<sup>41</sup> Nous avons préparé l'anhydride glutarique par traitement de l'acide glutarique Koch-Light au chlorure d'acétyle,<sup>42</sup> car l'anhydride commercial "Fluka purum" contenait de l'anhydride succinique (10-15%).

Le (naphtoyl-1')-4 butyrate d'éthyle est saponifié puis réduit en (naphtyl-1')-5 valérate d'éthyle par la

\* L'appareil HA 100 utilisé nous a donné systématiquement un décalage de l'échelle des déplacements chimiques de 0.04-0.05 ppm vers les champs forts par rapport aux A60 et XL 100.

méthode de Wolff-Kishner,<sup>43</sup> et cet ester saponifié en l'acide 13 F = 85–86° (benzène-hexane). (Lit.<sup>40</sup> F = 86–5°): IR conforme: RMN (A60, CDCl<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>H 2.38 ppm (t mal résolu), α C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>—CH<sub>2</sub>—3.07 ppm (t mal résolu); m/e (100°, 70 eV) 228 (0.57), 182 (0.02), 168 (0.05), 155 (0.07), 154 (0.08), 153 (0.10), 152 (0.07), 142 (0.24), 141 (1.00), 115 (0.24).

*Acide (naphthyl-1')-5 valérique* 13 5D<sub>2</sub>. Nous avons choisi de réduire le (naphthoyl-1')-4 butyrate d'éthyle par le deutérium en présence de Pd/C dans l'acide acétique deutérié.<sup>44</sup> En général les autres méthodes de réduction du carbonyle conduisent à des mélanges de produits di et mono deutériés et parfois deutériés sur l'atome de carbone en α du carbonyle initial.<sup>45</sup>

Cétoester (2 g) sont dissous dans 30 ml d'acide acétique deutérié, on ajoute 200 mg de Pd/C à 5% (préalablement tiré sous vide et conservé sous atmosphère de deutérium), la réduction a lieu dans un autoclave sous 20 kg de pression de deutérium, pendant 16 h. On arrête avant la réduction de la totalité du cétoester pour éviter l'accroissement de la proportion des autres produits (au moins cinq constituants dans le mélange d'après la CPV, SE 30, 4%, 2m, 220°, 1 kg). Après filtration et évaporation sous vide pendant 12 h (0.1 mm), le mélange est séparé sur trois plaques préparatives (20 × 40 cm) de silicagel après deux éluions avec le mélange cyclohexane-acétate d'éthyle 70–30. On peut distinguer neuf bandes (UV 254 nm). La pureté de l'ester deutérié ainsi isolé est supérieure à 97%. L'inconvénient de cette méthode est sa dépendance vis à vis des conditions opératoires et du catalyseur, le rendement peut varier de 25 à 66% en ester isolé pur. Par contre la deutération en position 5 est totale. RMN (A60, CDCl<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub> en α de l'ester 2.3 ppm (t mal résolu), absence totale de massif CH<sub>2</sub> benzylique (de même sur HA 100 avec meilleur rapport signal-bruit), intégrations relatives exactes.

L'ester est ensuite saponifié en acide 13 5D<sub>2</sub>. F = 85–86°, IR et RMN conformes. m/e (90°, 70 eV) 230 (0.57), 184 (0.01), 183 (0.01), 170 (0.04), 169 (0.04), 155 (0.09), 154 (0.08), 144 (0.20), 143 (1.00), 142 (0.33), 135 (0.13), 128 (0.05), 117 (0.13), 116 (0.12), 115 (0.05). Systématiquement les produits totalement deutériés en position benzylique donnent en plus des pics 144 et 143 un pic 142 et parfois un pic 141, de même un pic 115 en plus de 117 et 116 attendus.

*Acide (naphthyl-1')-5 valérique* 13 2D<sub>2</sub>. La deutération directe en α d'une fonction acide carboxylique primaire conduisant en général à des mélanges<sup>46</sup> nous avons choisi la succession d'étapes suivantes: l'acide α naphthylacétique est réduit par LAH en α Naphthyléthanol (96%), le tosylate correspondant est condensé avec le cyanacétate d'éthyle sodé dans le DMF pour donner le cyano-2 (naphthyl-1')-4 butyrate d'éthyle (37%), le cyanoester est saponifié en diacide par la potasse glycolique (82%), décarboxylé en acide (naphthyl-1')-4 butyrique (78%), l'acide est réduit par LAD (Merck) en 1, 1D<sub>2</sub>-(naphthyl-1')-4 butanol-1 (95%), l'alcool est converti en chlorure par le SOCl<sub>2</sub> dans le benzène (quelques gouttes de pyridine) (73%), le chlorure est converti en magnésien dans le THF puis carbonaté par CO<sub>2</sub> sous pression (30–50 kg) en acide 13 2D<sub>2</sub> (54%). F = 85–86°, IR conforme, RMN (A60-CDCl<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub> benzylique 3.1 ppm (t mal résolu), absence totale de massif —CH<sub>2</sub> en α de CO<sub>2</sub>H, intégrations relatives exactes, m/e (110°, 70 eV), 230 (0.55), 184 (0.02), 168 (0.05), 167 (0.04), 155 (0.08), 154 (0.08), 153 (0.10), 142 (0.25), 141 (1.00), 128 (0.07), 115 (0.25).

*Peroxydes de bis (naphthyl-1')-5 valéroyle* 14, 14 2D<sub>2</sub>, 14 5D<sub>2</sub>. Les peroxydes d'acyle sont préparés d'après.<sup>20a, 23a</sup> 1.49 g de peroxyde de sodium (19 × 10<sup>-3</sup> mole) sont dissous dans 20 ml d'eau glacée. On ajoute goutte à goutte une solution dans 5 ml d'éther de 2.57 g du chlorure de l'acide 13 (prépare par traitement de 13 par SOCl<sub>2</sub> + une goutte de DMF, 89.5%, F = 33°). Après 10–15 min d'addition à 0°, on laisse remonter la température à 5° et après 10 min un précipité blanc apparaît, on laisse 30 min à 1 h puis isole 2.086 g de poudre blanche après rinçage et séchage sous vide. Le produit est dissous dans le benzène, filtré puis précipité par le cyclohexane. Après recristallisation (acétate d'éthyle-cyclohexane, ou benzène-cyclohexane) on isole 1.747 g de cristaux 14 (74%) F = 76–77°. IR ν (C=O) 1805, 1775 cm<sup>-1</sup>, ν (naphthyle) 1600, 795–780 cm<sup>-1</sup>. (Calc. C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>: C, 79.27; H, 6.65; O, 14.08. Tr.: C, 78.99; H, 6.62; O, 13.88%). RMN (A60, CDCl<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>—O— 2.45 ppm (t mal résolu)—CH<sub>2</sub>— benzylique 3.10 ppm (t mal résolu), intégrations relatives exactes. m/e (90°, 70 eV) 228 (0.21), 182 (0.21), 167 (0.07), 165 (0.07), 154 (0.18), 142 (0.20), 141 (1.00), 128 (0.09), 115 (0.27).

Pour les peroxydes 14 2D<sub>2</sub> et 5D<sub>2</sub> la deutération totale est de nouveau contrôlée par RMN.

*(Naphthyl-1')-4 butène-1* 15. Nous avons pensé préparer 15 par décomposition du peroxyde 14 dans AcOH en présence d'acétate cuivrique.<sup>23a</sup> A 54° la réaction est très lente et nous avons opéré à 70° de la façon suivante: 600 mg de 14 (1.32 × 10<sup>-3</sup> mole) sont mélangés avec 24 mg d'acétate cuivrique hydraté (≈ 1.32 × 10<sup>-4</sup> mole) dissous dans 16 ml AcOH, la suspension est dégazée puis tiédie pour dissoudre le peroxyde et la solution est chauffée 3 jours à 70° sous azote. Après extraction et CPP on isole une fraction carbure 175 mg (Rdt 73%) qui contient 11 (4%) 15 (56%) 16 (4%) et 12 (35%) (dans l'ordre de la CPV—

Carbowax SCOT, 16-5 m, 180°, 10 ml/mn—QF<sub>1</sub> 5%, 2 m, 190°, 1 kg). Dans notre cas le rendement en produits cyclisés est nettement plus important que celui en tétraline obtenu par Kochi lors de la réaction avec le peroxyde de bis-phenylvaléroyle. Ayant tous les carbures 11, 16 et 12 authentiques, il était possible de mettre en évidence pour 15: IR  $\nu$  (CH=CH<sub>2</sub>) 910 cm<sup>-1</sup>; RMN (HA 100 CDCl<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub> 2.47 ppm (m dont 4 pics principaux),  $\alpha$  C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>—CH<sub>2</sub>— 3.1 ppm (t), —CH=CH<sub>2</sub> 4.97 ppm (3 massifs 4.88–4.97–5.08 ppm avec couplages fins), —CH=CH<sub>2</sub> 5.8 ppm (m); couplage CPV-SM *m/e* 182–142–141–115.

**Pléiadane 16.** Echantillon aimablement fourni par le Dr M F Ansell.<sup>47</sup> F = 52–54° (MeOH), IR (KBr)  $\nu$  (naphtyle) 827, 818, 790, 770 cm<sup>-1</sup>. RMN (A60, CDCl<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>— benzyliques 3.21 ppm (pic large, non résolu), autres CH<sub>2</sub> 2 ppm (m), naphtyle 7.15–7.80 ppm (m). *m/e* (temp ambiante, 70 eV) 182 (1.00), 167 (0.66), 165 (0.35), 153 (0.32), 152 (0.35), 141 (0.18).

**Décomposition thermique des peroxydes d'acyle 14, 14 2D<sub>2</sub>, 14 5D<sub>2</sub>.** Nous décrivons un seul essai en détail, tous les autres étant semblables.

627 mg de peroxyde 14 (1.38 × 10<sup>-3</sup> mole) sont dissous dans 90 ml de benzène (déthiophéné, anhydre) (solution 1.6 10<sup>-2</sup> molaire). La solution est dégazée (par trois cycles congélation dans l'azote liquide sous vide—fusion) puis portée à reflux sous atmosphère d'azote pendant 24 h. Le solvant est évaporé laissant 570 mg d'huile. Le produit brut est déposé sur 2 plaques préparatives (40 × 20 cm) de silicagel et la séparation effectuée avec 3 éluants au cyclohexane pur. On peut alors séparer 6 fractions correspondant à 6 bandes distinctes (UV 254 nm), dans l'ordre d'éluion décroissante: f1 17 mg, f2 89 mg, f3 48 mg, f4 37 mg, f5 100 mg, f6 65 mg, soit 356 mg, le reste du mélange brut ne quitte pas la ligne de départ. Les bandes correspondant à une partie de la fraction f3 (27 mg) et à la fraction f4 jaunissent beaucoup si la plaque est laissée quelques heures à l'air après éluion. Les fractions f1, f2 et f5 sont alors étudiées par CPV IR, RMN, SM et couplage CPV-SM: pour les autres fractions la CPV ne peut être utilisée à cause de la décomposition de certains produits. Les analyses CPV ont été effectuées dans diverses conditions et comparées, pour f1 et f2 SE 30 4%, 2m, 180°, 1 kg; QF<sub>1</sub> 5%, 2m, 210°, 1 kg; OV 17, 4%, 2m, 200°, 1 kg; SE 30 SCOT, 16-5 m, 160°, 10 ml/mn; Carbowax SCOT, 16-5 m, 180°, 10 ml/mn; pour f5 SE 30, 0-5%, 1-5 m en verre, 275°.

Les analyses des différentes fractions sont détaillées plus loin.

**Fraction f1 à partir du: 1—peroxyde 14.** La fraction contient trois constituants principaux parmi lesquels le naphtylbutane 11 représente 65 à 75% du mélange (selon les essais et surtout la séparation par CPP). La RMN (HA 100, CDCl<sub>3</sub>) correspond essentiellement au spectre du naphtylbutane 11, le CH<sub>3</sub> terminal (0.96 ppm) et le CH<sub>2</sub> benzylique (3.05 ppm) ont des intégrations relatives conformes à 11 et dans ces conditions 75% de l'intégration totale aromatique peut être attribuée à 11. Les deux autres constituants n'ont pu être identifiés mais ils sont isomères du naphtyl butane (CPV-SM: *m/e* 184) le spectre RMN révèle un massif éthylénique à 5.7–6.35 ppm (voir plus loin le cas de la réduction des chlorures 20).

**2—peroxyde 14 2D<sub>2</sub>.** La RMN (XL 100) montre le CH<sub>2</sub> benzylique à 3.05 ppm, le triplet du méthyle terminal de 11 est remplacé par un petit massif large (CHD<sub>2</sub>) à 0.95 ppm. L'imprécision des intégrations relatives dans ce cas ne permettrait pas de déceler avec certitude un défaut de moins de 15% dans celle du CH<sub>2</sub> benzylique, qui correspondrait à la présence de 11 4D<sub>2</sub>. Couplage CPV-SM 11: *m/e* 186–142–141–115. Pas de pic significatif à *m/e* 143–117.

**3—peroxyde 14 5D<sub>2</sub>.** Dans ce cas la RMN révèle l'absence totale de signal vers 3 ppm correspondant au CH<sub>2</sub> benzylique de 11 (même avec une très forte amplitude). Couplage CPV-SM, 11: *m/e* 186–144–143–117–116.

**Fraction f2 à partir du: 1—peroxyde 14.** La CPV montre que cette fraction contient 3 produits: le naphtylbutène 15, le pléiadane 16 et le tétrahydrophénanthrène 12, dans les proportions respectives 16, 4 et 76% (pour l'essai décrit). Une étude IR comparée permet de confirmer la présence de 15, 16 et 12. La RMN (HA 100) correspond aussi au mélange des trois constituants: les signaux des CH<sub>2</sub> benzyliques de 15 et 16 sont partiellement superposés au triplet du CH<sub>2</sub> en position 4 de 12, on peut vérifier que les intégrations relatives de ces différents CH<sub>2</sub> sont en bon accord avec les proportions des constituants déterminées par CPV, cette correspondance peut être utilisée pour l'étude du mélange des carbures deutériés. Le couplage CPV-SM confirme aussi l'identification de 15, 16 et 12.

**2—Péroxyde 14 2D<sub>2</sub>** RMN (HA 100 CDCl<sub>3</sub>): le massif du CH<sub>2</sub> allylique observé est identique à celui de 15, par contre seul reste un signal large non résolu à 5.85 ppm correspondant à —CH<sub>2</sub>—CH=CD<sub>2</sub>, les intégrations relatives sont en accord avec 15 1D<sub>2</sub>; à côté du massif correspondant à la superposition partielle des CH<sub>2</sub> benzyliques de 16 1D<sub>2</sub> (2H), de 15 1D<sub>2</sub> et de 12 1D<sub>2</sub>, se trouve à 2.83 ppm un petit triplet correspondant au CH<sub>2</sub> benzylique en position 1 de 12 4D<sub>2</sub>. La comparaison des intégrations permet, connaissant les proportions des carbures 15 1D<sub>2</sub> et 16 1D<sub>2</sub> dans le mélange, de déterminer pour le

carbure 12, la proportion de l'isomère 12 4D<sub>2</sub>. Les valeurs sont dans le Tableau 1 avec la précision résultant du calcul d'erreur (qui tient compte du recours aux proportions déterminées par CPV). Couplage CPV-SM, pics correspondant à 15 1D<sub>2</sub>: *m/e* 184, 142, 141, 115; pics correspondant à 16 1D<sub>2</sub>: *m/e* 184, 169, 168, 167, 155, 154, 153, 143; pics correspondant à 12 1D<sub>2</sub> + 12 4D<sub>2</sub>: *m/e* 184, 169, 168, 167, 166, 165, 156, 155, 154, 153, 152, 143, 142, 141, il est impossible de trouver une corrélation entre les proportions des deux isomères et les abondances relatives de pics correspondant aux principales cassures (perte de Me, de CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, de CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>).<sup>48</sup>

3—peroxyde 14 5D<sub>2</sub> RMN (XL 100, CDCl<sub>3</sub>): le massif du CH<sub>2</sub> allylique centré à 2.48 ppm est devenu un doublet large qui correspond à —CD<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>, le massif vinylique à 5.04 et 5.90 ppm est identique à celui de 15, les intégrations relatives sont en accord avec 15 4D<sub>2</sub>; à 2.88 ppm se trouve le triplet du CH<sub>2</sub> benzylique de 12 4D<sub>2</sub>, centré à 3.09 ppm se trouve le petit triplet correspondant au CH<sub>2</sub> benzylique de 12 1D<sub>2</sub>, partiellement superposé au CH<sub>2</sub> benzylique de 16 1D<sub>2</sub>. Comme précédemment la comparaison des intégrations donne la proportion de 12 réarrangé (Tableau 1). Couplage CPV-SM, pics correspondant à 15 4D<sub>2</sub>: *m/e* 184, 144, 143, 117, 116; pics correspondant à 16 1D<sub>2</sub>: spectre identique au cas précédent; pics correspondant à 12 1D<sub>2</sub> + 12 4D<sub>2</sub>: spectre très proche de celui du cas précédent.

Remarque concernant les deux isomères 12 1D<sub>2</sub> et 4D<sub>2</sub>: nous avons observé en subdivisant la bande de CPP correspondant à la fraction f2 que l'isomère 12 1D<sub>2</sub> est légèrement plus retenu sur gel de silice que l'isomère 12 4D<sub>2</sub>. Ce phénomène est aussi observé en chromatographie sur colonne de gel de silice (Merck 0.05–0.2 mm) avec élution au cyclohexane. Nous n'avons cependant pas pu isoler l'un des isomères pur par cette méthode.

Fraction f3. Cette fraction est dans tous les cas un mélange complexe de carbures que nous n'avons pas pu identifier. IR: doublet à 1485, 1450 cm<sup>-1</sup>, *v* (arom) 800–740 cm<sup>-1</sup> différent du spectre du noyau naphyle. RMN (A60, CDCl<sub>3</sub>) massif aromatique centré à 7.2 ppm (différent de ceux caractéristiques d'un naphthalène mono ou *ortho* disubstitué), deux massifs éthyléniques centrés à 6.55 et 5.80 ppm, autres massifs centrés à 3.7, 1.9 et 1.4 ppm (m), pas de Me en bout de chaîne. SM (40–70°, 70 eV), dans le cas du peroxyde 14 *m/e*: 220, 205, 198, 183, 182, 167, 165, 154, 141, 115. L'étude des fractions obtenues à partir des peroxydes 14 D<sub>2</sub> n'apporte pas de renseignements supplémentaires.

Fraction f4. Cette fraction est aussi un mélange de carbures. IR: d à 1485, 1450 cm<sup>-1</sup>, *v* (arom) 750 cm<sup>-1</sup>; RMN (A60, CDCl<sub>3</sub>) massif aromatique 7.28 ppm (m), massifs éthyléniques 5.70 et 4.95 ppm (m), autres 3.90 ppm (m), 1.9 ppm (m), pas de Me en bout de chaîne. SM (50°, 70 eV) dans le cas du peroxyde 14, *m/e* 260, 218, 214, 198, 183, 182, 141. D'après le couplage CPV-SM, cette fraction doit contenir du (naphyl-1')-1 phényl-4 butane, produit de substitution du benzène par le radical 8, mais sa quantité ne peut être déterminée.

Fraction f5—di-(naphyl-1')-1,8 octane 17. Elle contient un constituant principal représentant 90 à 95% du mélange (CPV voir conditions plus haut). IR: 1595, 1505, 1460, 1390 cm<sup>-1</sup>, *v* (arom) 775 cm<sup>-1</sup>. RMN (XL 100, CDCl<sub>3</sub>) naphyle 7–8 ppm (m caractéristique du naphyl-1), CH<sub>2</sub> benzylique 3.05 ppm (t), autres CH<sub>2</sub> vers 1.7 ppm, l'intégration est correcte pour 95% du dimère 17. SM (90°, 70 eV) *m/e* 366, 183, 142, 141, 115, confirmé par couplage CPV-SM.

Dans le cas du peroxyde 14 2D<sub>2</sub>, la RMN présente toujours le triplet des CH<sub>2</sub> benzyliques mais l'intégration révèle seulement 6 CH<sub>2</sub> dans la chaîne: SM (100°, 70 eV) *m/e* 370, 185, 142, 141, 115.

Dans le cas du peroxyde 14 5D<sub>2</sub>, la RMN révèle l'absence totale du triplet des CH<sub>2</sub> benzyliques, l'intégration correspond à 6 CH<sub>2</sub> dans la chaîne: SM (90°, 70 eV) *m/e* 370, 185, 144, 143, 142, 141, 117, 116, 115.

Nous n'avons pas décelé la présence de dimères cyclohexadiéniques.

Fraction f6—(naphyl-1')-5 pentanoate de (naphyl-1'')-4 butyle 18. D'après les spectres IR, RMN et SM (70°) cette fraction contient un mélange d'ester inconnu et d'acide 13. Le spectre de masse enregistré à 130° révèle un pic à *m/e* = 410. Après séparation de l'acide 13 (environ 25 mg pour f6 = 65 mg) on a un produit huileux, IR *v* (C=O) 1730, RMN (A60, CDCl<sub>3</sub>) massif naphyl-1 7–8 ppm (caractéristique), —CO<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>— 4.1 ppm (t mal résolu), CH<sub>2</sub> benzylique 3.05 ppm (t), —CH<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>— 2.35 ppm (t mal résolu), autres CH<sub>2</sub> vers 1.75 ppm, les intégrations relatives correspondent à l'ester 18, *m/e* (70 eV, 130°), 115, 410–183, 141.

L'ester obtenu à partir du peroxyde 14 2D<sub>2</sub> présente en RMN le triplet des CH<sub>2</sub> benzyliques mais pas de signaux pour —CH<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—: *m/e* 414, 185, 141, 115.

L'ester obtenue à partir du peroxyde 14 5D<sub>2</sub> présente en RMN une absence totale du triplet des CH<sub>2</sub> benzyliques: *m/e* 414, 185, 143, 142, 141, 117, 116, 115.

(Naphyl-1')-5 pervalérate de tertibutyle 19. Le perester a été préparé à partir du chlorure de l'acide 13

par action de la pyridine et de l'hydroperoxyde de tertibutyle dans l'éther.<sup>49</sup> Rdt 50%—IR  $\nu$  (C=O) 1780,  $\nu$  (O—O) 850,  $\nu$  (arom) 780–800  $\text{cm}^{-1}$ —RMN (A60,  $\text{CDCl}_3$ )  $\text{CH}_2$  benzylique 3.07 ppm (t mal résolu),  $-\text{CH}_2-\text{CO}_2-$  2.35 ppm (t mal résolu), t-Bu —1.30 ppm (s). (Calc.  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$ : C, 75.97; H, 8.05; O, 15.98. Tr.: C, 75.83; H, 8.09; O, 16.05%).

**Décomposition thermique du perester 19.** Le perester est purifié sur CPP, puis décomposé (450 mg) en solution  $2.4 \times 10^{-2}$  molaire dans le benzène, à 80 et à 140°. Les produits formés sont isolés et analysés comme ceux provenant de la décomposition des peroxydes 14.

Les carbures identifiés après décomposition de 19 à 80° (14 jours) sont obtenus avec de faibles rendements: 15 (2.3%), 12 (2.7%) et 16 (1.4%), le naphtylbutane 11 et le dimère 17 n'ont pas été décelés.

Après décomposition de 19 à 140° (12 h), les seuls carbures identifiés sont 12 (10%) et 16 (2%), nous n'avons pas décelé de 11, 15 et 17.

**Chloro-1 (naphtyl-1')-4 butanes 20, 20 1D<sub>2</sub> et 20 4D<sub>2</sub>.** Ces chlorures ont été préparés par la même série de réactions que celle utilisée pour la synthèse de l'acide 13 2D<sub>2</sub> (voir plus haut) à partir de l'acide  $\alpha$  naphtylacétique. Pour 20 l'acide (naphtyl-1')-4 butyrique est réduit par LAH et pour 20 1D<sub>2</sub> par LAD. Pour 20 4D<sub>2</sub>, nous avons deutérié le sel de sodium de l'acide  $\alpha$  naphtylacétique par NaOD dans D<sub>2</sub>O, 24 h à 90°, l'acide deutérié F = 129–130° (acétone–hexane) est obtenue avec 71% de rendement et est parfaitement deutérié: absence totale de signal en RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) à 4 ppm.

Les données spectrales pour les trois chlorures sont conformes. Pour 20 RMN (A60,  $\text{CDCl}_3$ ) massif aromatique 7–8 ppm (m),  $-\text{CH}_2-\text{Cl}$  3.47 ppm (t mal résolu),  $\text{CH}_2$  benzylique 3.02 ppm (t mal résolu), autres  $\text{CH}_2$  1.67–2.0 ppm (m);  $m/e$  220, 218, 153, 142, 141, 115. Pour 20 1D<sub>2</sub> et 4D<sub>2</sub> la pureté isotopique est contrôlée par RMN. (absence totale des massifs  $\text{CH}_2$  correspondant au C deutérié). 20 1D<sub>2</sub>:  $m/e$  222 (0.05), 220 (0.15), 142 (0.22), 141 (1.0), 115 (0.44), 20 4D<sub>2</sub>:  $m/e$  222 (0.04), 220 (0.12), 144 (0.16), 143 (1.0), 142 (0.14), 141 (0.08), 117 (0.19), 116 (0.18), 115 (0.08).

**Réduction des chloro-1 (naphtyl-1')-4 butanes 20, 20 1D<sub>2</sub> et 20 4D<sub>2</sub> par l'hydruure de tri-nbutyl étain.** Nous ne décrivons que deux essais caractéristiques 0.1 M (A) et 0.01 M (B) en  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ . 500 mg de chlorure 20 ( $2.29 \times 10^{-3}$  mole) sont dissous dans 25 ou 250 ml de benzène (déthiophéné anhydre), on ajoute 750 mg de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (fraichement préparé et distillé) soit 1.1 mole d'hydruure par mole de 20, puis 37 mg d'azobisisobutyronitrile (ABIN). La solution est dégazée par trois cycles congélation sous vide-fusion, puis portée à reflux sous atmosphère d'azote. On ajoute ensuite 25 mg de catalyseur toute les six heures et suit par CPV la disparition de 20 et la formation des carbures. La réaction est poursuivie respectivement 45 et 78 h (soit un rapport total AIBN/20 de 0.37 et 0.57). La solution est lavée à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N froid, à l'eau puis séchée. Le mélange brut après évaporation du solvant (de l'ordre de 1.25 g) est déposé sur 2 plaques préparatives (40  $\times$  20 cm) de silicagel et la séparation effectuée avec 3 éluations au cyclohexane pur. On peut alors séparer 4 fractions correspondant à 4 bandes distinctes (UV 254 nm), dans l'ordre d'éluition décroissante: (A): f1 182 mg, f2 18 mg, f3 21 mg, f4 244 mg et (B) f1 73 mg, f2 22 mg, f3 35 mg, f4 312 mg. Dans le premier cas 364 mg de 20 ont réagi (73%), dans le second 255 mg (51%) (ces chiffres sont ceux des deux essais types).

Les fractions isolées sont étudiées comme celles obtenues après décomposition des peroxydes (voir plus haut). Les fractions f3 et f4 sont analysées par CPV sur les colonnes courtes (mais décomposition pour f3).

**Fraction f1.** Elle contient quatre produits d'après la CPV, parmi lesquels le naphtylbutane 11 représente plus de 95%, pour les essais (A) et 65 à 83% pour les essais (B). Les trois constituants minoritaires ont des temps de rétention extrêmement voisins de ceux de 11 sur toutes les colonnes utilisées.

**1 Réduction du chlorure 20.** Le spectre de RMN (XL 100,  $\text{CDCl}_3$ ) est pratiquement identique à celui de 11 pour les essais (A), pour les essais (B) les trois autres constituants donnent les signaux supplémentaires suivants: massifs éthyléniques 6.42 ppm (d avec couplages fins), 5.74 ppm (d avec couplages fins) ces deux massifs ont la même intégration; autres signaux 3.36 ppm (s avec couplage fin), 2.70 ppm (m), 2.27 ppm (m), leurs intégrations relatives varient selon les proportions respectives des trois constituants; enfin d'autres signaux sont masqués dans les massifs aromatiques et  $\text{CH}_2$  de 11. Il faut noter que les trois constituants ne donnent absolument aucun signal qui soit superposé au triplet du  $\text{CH}_2$  benzylique (3.05 ppm) ou au triplet du  $\text{CH}_3$  terminal (0.96 ppm) de 11. Ceci est très important pour déceler l'apparition de 11 1D<sub>2</sub> dans les essais (B) à partir de 20 4D<sub>2</sub>. Couplage CPV–SM tous les constituants présentent les mêmes  $m/e$ , seules les abondances relatives varient, dans l'ordre de sortie:  $m/e$  184 (0.36, 0.15, 11 0.35, 0.26), 142 (0.38, 0.60, 11 0.31, 0.37), 141 (1), 128 (0.35, 0.44, 11 0.08, 0.13), 115 (0.38, 0.24, 11 0.25, 0.37). Les produits secondaires accompagnant 11 n'ayant pas de Me terminal, il faut conclure qu'ils sont cyclohexadiéniques et par conséquent cyclohexadiéniques. On pourrait donc penser avoir piégé les intermédiaires 9 et 10,

on ne comprend cependant pas pourquoi de piégeage serait plus efficace dans les essais (B). Nous avons remarqué que la reproductibilité des résultats des essais (B) dépend beaucoup de la fraîcheur du  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  employé et du dégazage des solutions, certains essais ont dû être poursuivis 140 h au lieu de 80 pour une conversion identique de 20.

**2 Réduction du chlorure 20  $1\text{D}_2$ .** RMN (XL 100): spectre semblable à celui obtenu pour la fraction f1 de décomposition de 14  $2\text{D}_2$  (voir plus haut): pour les trois constituants accompagnant 11  $1\text{D}_2$  les massifs sont les mêmes que ceux obtenus après réduction de 20. Couplage CPV-SM: conforme pour 11  $1\text{D}_2$  (pas de pic à  $m/e$  143 et 117); pour les deux constituants sortant avant 11  $m/e$  186, 144, 143, 142, 141, 128, 117, 116, 115, ces fragmentations rappellent celles observées avec des molécules ayant un  $\text{CD}_2$  en position benzylique.

**3 Réduction du chlorure 20  $4\text{D}_2$ .** Le spectre RMN (XL 100) correspond à celui de 11  $4\text{D}_2$  avec le triplet du  $\text{CH}_3$  terminal à 0.96 ppm, auquel s'ajoute le petit triplet à 3.05 ppm du  $\text{CH}_2$  benzylique de l'isomère 11  $1\text{D}_2$ . L'apparition de ce triplet permet de écarter au minimum 2% de cet isomère dans le mélange. La comparaison des intégrations de ces deux massifs permet de déterminer les proportions relatives des isomères 11  $1\text{D}_2$  et  $4\text{D}_2$ , les valeurs obtenues sont dans le Tableau 2 avec la précision résultant du calcul d'erreur. Pour les trois constituants accompagnant 11 les massifs sont les mêmes que ceux observés précédemment sauf celui à 2.7 ppm qui est devenu un singulet large. Couplage CPV-SM: conforme pour 11  $4\text{D}_2$ : pour les deux constituants sortant avant 11 on observe comme dans le cas précédent  $m/e$  186, 144, 143, 142, 141, 128, 117, 116, 115.

**Fraction f2.** Elle contient trois produits d'après la CPV, dont le pléiadane 16 (18 à 21%) le tétrahydro-phénanthrène 12 (63 à 68%) et un produit inconnu (11 à 19%). Il est parfois difficile d'isoler une fraction f2 totalement exempte de 11 (mais son influence sur la détermination des proportions des isomères 12 reste en général négligeable, voir cidessous). D'après le couplage CPV-SM le produit inconnu ne contient pas de squelette naphthyl mono ou disubstitué pouvant interférer avec notre étude  $m/e$  220, 205, 190, 178, 146. Le spectre RMN (XL 100,  $\text{CDCl}_3$ ) confirme ce qui précède.

**Réduction des chlorures 20  $1\text{D}_2$  et  $4\text{D}_2$ .** La détermination des proportions des isomères 12  $1\text{D}_2$  et  $4\text{D}_2$  est effectuée comme pour les mélanges obtenus à partir des peroxydes 14  $2\text{D}_2$  et  $5\text{D}_2$  (voir plus haut—ici il n'y a pas de naphthyl butène 15). Les résultats sont dans le Tableau 2. La précision moins bonne obtenue dans le cas du radical 8  $1\text{D}_2$ , provient de la présence dans f2 de 5% de 11  $1\text{D}_2$ , dont le triplet benzylique doit être pris en considération dans l'analyse RMN (dans le cas du radical 8  $4\text{D}_2$  la quantité de 11  $1\text{D}_2$  qui pourrait être présente dans f2 est totalement négligeable).

**Fraction f3.** Cette fraction est un mélange qui se décompose lors des analyses CPV en donnant des pics correspondant à 11, 16, 12 et d'autres inconnus. Le spectre RMN (XL 100,  $\text{CDCl}_3$ ) révèle un massif aromatique 6.8–6.5 ppm (m) très différent de ceux caractéristiques de 11 et 12, 2 massifs éthyléniques 6.5 ppm (m) et 5.65 ppm (m), d'autres massifs à 5.0 ppm (m), 3.85 (m), un massif  $\text{CH}_2$  large 1.1–2.0 ppm et un triplet  $-\text{CH}_3$  à 0.90 ppm. Les intégrations relatives ne permettent aucune conclusion. Le spectre de masse révèle la présence de  $\text{Bu}_3\text{Sn}$   $m/e$  291, 289, 287, les pics principaux sont  $m/e$  269, 267, 265, 213, 211, 210. Cette fraction contient peut-être des produits de piégeage des radicaux 9 et 10 par couplage avec  $\text{Bu}_3\text{Sn}\dots$

**Fraction f4.** Elle contient un mélange de chlorure de départ inchangé (136 mg et 245 mg pour les essais types (A) et (B) et de  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ .

**Décarboxylation oxydante des acides (naphthyl-1')-5 valériques 13, 13  $2\text{D}_2$ , 13  $5\text{D}_2$  par le tétracétate de plomb.**

Le tétracétate de plomb est un produit Fluka, recristallisé<sup>50</sup> séché et conservé sous azote à l'obscurité.

Nous décrivons un essai type: 615 mg d'acide 13 ( $2.7 \times 10^{-3}$  mole) sont dissous dans 50 ml de benzène distillé (solution  $5.4 \times 10^{-2}$  molaire) et on ajoute 610 mg ( $1.35 \times 10^{-3}$  mole) de tétracétate de plomb. La solution est dégazée par trois cycles congélation sous vide-fusion, puis mise sous atmosphère d'azote, elle est chauffée à 50–60° pendant 30 min puis portée à reflux 24 h. Un précipité blanc de diacétate de plomb est formé. On ajoute 50 ml d'éther, filtre et rince le précipité; lave la solution avec 25 ml d'eau puis l'extrait 4 fois avec 5 ml de soude 2N. Après acidification et extraction la phase aqueuse donne 281 mg de cristaux blancs d'acide de départ (46%). Après lavage et séchage la phase organique donne 282 mg d'huile qui sont déposés sur 2 plaques préparatives de silicagel (20 × 40 cm) et la séparation effectuée par 3 éluions au cyclohexane pur. L'observation en UV (254 nm) permet de distinguer 2 bandes correspondant à 2 fractions, dans l'ordre d'éluion décroissante: f1 153 mg, et très près de la ligne de départ f2 29 mg (deux fractions intermédiaires de 3 et 1 mg n'ont pas été analysées).

**Fraction f1.** Elle ne contient d'après les analyses IR, CPV, RMN et CPV-SM que les deux carbures 16

et 12 (respectivement 9% et 91%). Le carbure 11 a pu être décelé par CPV en très faible proportion (< 1%).

**Décarboxylation des acides 13** 2D<sub>2</sub> et 5D<sub>2</sub>. Comme précédemment l'analyse par RMN, connaissant la proportion de 16 dans fl, permet de déterminer les proportions relatives des deux isomères 12 1D<sub>2</sub> et 4D<sub>2</sub>. Les résultats sont dans le Tableau 3.

**Fraction f2.** Cette fraction est un mélange qui contient un peu d'acide 13 non extrait, à côté d'acétates non identifiés et de dimère 18. IR  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1745–1724–1704  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{acétate})$  1250  $\text{cm}^{-1}$ . RMN (HA 100) naphthyl 7–8 ppm (m),  $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-$  4.1 ppm (m),  $\text{CH}_2$  benzylique 3.05 ppm (m),  $-\text{CH}_2-\text{CO}_2-$  2.35 (m) 2.22 (s).  $m/e$  (70 eV) temp. ordinaire 242, 240, 198, 155, 141, 128, 115; 70°  $m/e$  228, 141, 115 principaux; 130°  $m/e$  supplémentaires 410, 408, 183.

**Remerciements**—Nous tenons à remercier ici le Dr J. M. Salard pour sa participation au tout début de ce travail, Messieurs J. B. Zumwald et J. P. Caude pour leur collaboration technique. Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique pour son soutien financier.

### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> a M. Julia et J. C. Chottard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3691 (1968);
- b J. C. Chottard, M. Julia et J. M. Salard, *Tetrahedron* **25**, 4967 (1969)
- <sup>2</sup> De Los F. De Tar et A. Hlynsky, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4411 (1955)
- <sup>3</sup> S. Winstein, R. Heck, S. Lapporte et R. Baird, *Experientia* **12**, 138 (1956)
- <sup>4</sup> D. B. Denney et P. P. Klenchuk, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3289 (1958)
- <sup>5</sup> W. Rickatson et T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* 3960 (1963)
- <sup>6</sup> W. H. Urry, D. J. Trecker et H. D. Hartzler, *J. Org. Chem.* **29**, 1663 (1964)
- <sup>7</sup> J. W. Wilt et C. F. Dockers, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5813 (1970); H. Sakurai et A. Hosomi, *Ibid.* **92**, 7507 (1970)
- <sup>8</sup> R. Loven et W. N. Speckamp, *Tetrahedron Letters* 1567 (1972)
- <sup>9</sup> D. H. Hey, G. H. Jones et M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 105 (1972)
- <sup>10</sup> P. S. Dewar, A. R. Forrester et R. H. Thomson, *J. Chem. Soc. (C)* 3950 (1971)
- <sup>11</sup> J. C. Chottard et M. Julia, *Tetrahedron Letters* 2561 (1971)
- <sup>12</sup> M. Julia, *Accounts Chem. Res.* **4**, 386 (1971)
- <sup>13</sup> M. Julia et B. Malassiné, *Tetrahedron Letters* 987 (1971)
- <sup>14</sup> H. G. Kuivila, *Adv. Organometall. Chem.*, FGA Stone et R. West Edit., Academic Press NY, **1** 47 (1964); H. G. Kuivila, *Synthesis* 499 (1971)
- <sup>15</sup> J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3609 (1965)
- <sup>16</sup> D. I. Davies et C. Waring, *Chem. Comm.* 263 (1965)
- <sup>17</sup> C. Walling, A. A. Zavitsas, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2084 (1963)
- <sup>18</sup> *Adv. in Free Radical Chemistry* **1**, G. H. Williams Edit., R. K. H. Freidlina 271 (1965)
- <sup>19</sup> D. B. Banthorpe, *Chem. Rev.* **70** 319 (1970)
- <sup>20</sup> a De Los F. De Tar et C. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4296 (1956);
- b R. A. Sheldon et J. K. Kochi, *Ibid.* **92**, 4395 (1970)
- <sup>21</sup> K. U. Ingold et B. P. Roberts, *Free-Radical Substitution Reactions*, Wiley-Interscience, p. 167 (1971); W. P. Neumann, K. Rubsamen et R. Sommer, *Angew. Chem.* **77**, 733 (1965); *Chem. Ber.* **100**, 1063 (1967)
- <sup>22</sup> D. J. Carlsson et K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7047 (1968)
- <sup>23</sup> a J. K. Kochi et R. D. Gilliom, *Ibid.* **86**, 5251 (1964);
- b J. K. Kochi et R. Subramanian, *Ibid.* **87**, 4855 (1965)
- <sup>24</sup> D. I. Davies et C. Waring, *J. Chem. Soc. (C)* 1865 (1968)
- <sup>25</sup> J. K. Kochi, *Science* **155**, 415 (1967); J. D. Bacha et J. K. Kochi, *Tetrahedron* **24**, 2215 (1968)
- <sup>26</sup> J. D. Bacha et J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **33**, 83 (1968)
- <sup>27</sup> J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3616 (1965)
- <sup>28</sup> E. C. Friedrich et S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 475 (1962); V. R. Haddon et L. M. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3832 (1971)
- <sup>29</sup> C. Walling, J. H. Cooley, A. A. Ponaras et J. C. Racah, *Ibid.* **88**, 5361 (1966)
- <sup>30</sup> M. Julia, C. Descoins et D. Uguen, résultats non encore publiés
- <sup>31</sup> B. Jacquet, *Thèse Paris*, No CNRS AO 5888, 129 (1971)
- <sup>32</sup> D. L. Struble, A. L. J. Beckwith et G. E. Gream, *Tetrahedron Letters* 3701 (1968)
- <sup>33</sup> D. I. Davies, D. H. Hey et G. H. Williams, *J. Chem. Soc.* 3112 (1961)

- <sup>34</sup> B. Malassiné et J. C. Chottard, résultats non publiés
- <sup>35</sup> S. W. Benson, *J. Chem. Ed.* **42**, 502 (1965)
- <sup>36</sup> N. L. Allinger et coll. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1199 (1968)
- <sup>37</sup> N. L. Allinger et coll., *Ibid.* **90**, 5773 (1968)
- <sup>38</sup> H. Gilman, C. G. Brannen et R. H. Ingham, *J. Org. Chem.* **22**, 685 (1957)
- <sup>39</sup> N. P. Buu-Hoi et F. Saint-Ruf, *Ibid.* **26**, 2996 (1961)
- <sup>40</sup> R. Huisgen et U. Rietz, *Tetrahedron* **2**, 271 (1958); R. Legros et P. Cagniant, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **251**, 553 (1960); R. Legros, *Thèse Strasbourg* (1961)
- <sup>41</sup> L. J. Durham, D. J. McLeod et J. Cason, *Organic Syntheses Coll. IV*, 556 (1963)
- <sup>42</sup> L. F. Fieser et E. L. Martin, *Organic Syntheses Coll. II*, 560 (1955)
- <sup>43</sup> L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, **1**, 435 (1967)
- <sup>44</sup> R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, M. Dekker, New York, 83 (1965)
- <sup>45</sup> M. Fetizon et J. C. Gramain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 651 (1969); D. H. Williams, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2091 (1963); L. Caglioti et P. Grasselli, *Chem. and Ind.* 153 (1964); C. Djerassi, *Chem. Ber.* **98**, 3236 (1965); C. R. Enzell, *Tetrahedron Letters* 1285, 2135 (1966)
- <sup>46</sup> <sup>a</sup> A. Caspar, M. Greff et R. E. Wolff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3033 (1968);
- <sup>47</sup> <sup>b</sup> J. G. Atkinson, J. J. Csakvary, G. T. Herbert et R. S. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 498 (1968)
- <sup>48</sup> M. F. Ansell et S. S. Brown, *J. Chem. Soc.* 3956 (1958)
- <sup>49</sup> K. Biemann, *Mass Spectrometry*, McGraw Hill, 216 (1962)
- <sup>50</sup> P. D. Bartlett et R. R. Hiatt, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1398 (1958)
- <sup>51</sup> A. I. Vogel, *Textbook of Practical Organic Chemistry* (3ème édition) p. 199, Longmans, Green (1957)