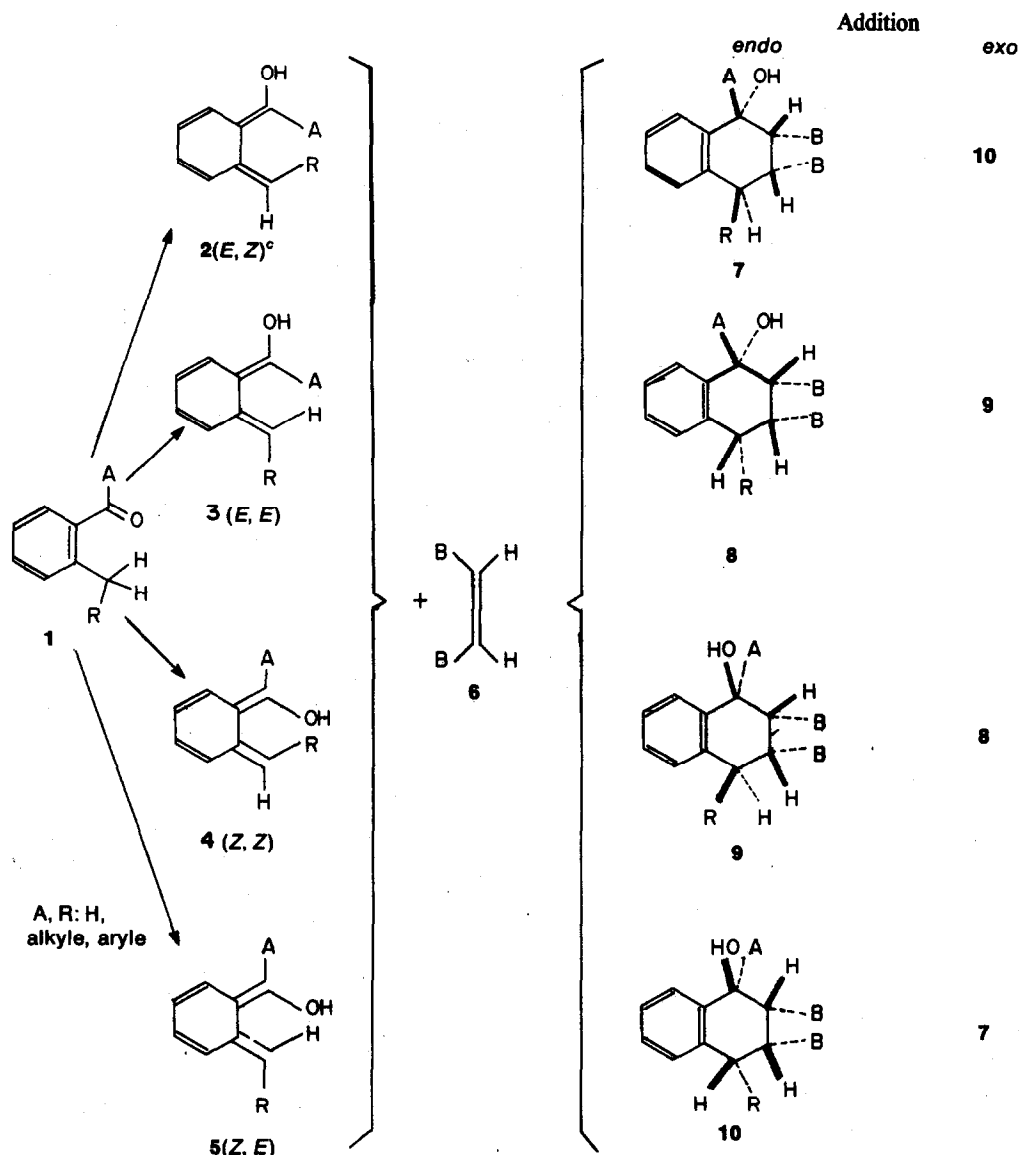




méthyl-2 benzophénone^{6,10} ou du méthyl-2 benzaldéhyde^{7,11-13} que par ouverture thermique des benzocyclobuténols correspondants, sont les mêmes.

Les réactions décrites ci-après sont donc bien du type ($\pi_4 + \pi_2$).

Les produits d'addition 7-10 peuvent *a priori* se former. Avec un diénoïle *trans*-disubstitué les résultats sont analogues, les deux substituants B étant en *trans* dans les composés 7-10. Par convention nous appellerons dans ce cas additions *endo*, celles où un substituant B du diénoïle se trouve au-dessous du carbone hydroxylé du diénoïle, dans l'état de transition.

Plusieurs exemples de ce type de réaction ont été rapportés dans la littérature dans le cas où R=H, c'est à dire dans le cas où 2=3 et 4=5; il ne peut alors se

former que deux composés 7=8 et 9=10. On voit que la structure d'un de ces deux composés éventuels isolés ne permet pas de distinguer s'il provient dans un cas de la réaction (*E*-endo ou (*Z*-exo et dans l'autre cas de la réaction (*Z*-endo ou (*E*-exo.

En fait, dans tous les exemples, les différents auteurs n'ont isolé qu'un seul composé d'addition, du type 7=8 ou dérivé (ou analogue, dans le cas des oléfines *trans*), montrant que la réaction stéréospécifique est soit du type (*E*-endo soit du type (*Z*-exo.

Les expériences ont été effectuées avec la méthyl-2 benzophénone (1, A=Ph, R=H) et l'anhydride maléique (rdt. 80%),⁶ l'acide maléique (37%),⁶ l'acide fumarique (53%),⁶ le maléate de méthyle (35%),⁵ le fumarate de méthyle (58%),⁵ le buténolide-4 (50%)^{5,8} et le crotonaldéhyde⁴ (27%).^{5,8} Dans les deux derniers exemples, l'addition est également régiospécifique, le groupement carbonyle étant en position vicinale avec l'hydroxyle, dans le produit d'addition.

Selon Block et Stevenson^{5,8} toutes ces expériences montrent que bien que les deux diénoïles 2=3 (*E*) et 4=5

⁶Nous convenons de considérer successivement la stéréochimie de la double liaison substituée par le groupe hydroxyle, puis celle de l'autre double liaison exocyclique.

⁴La preuve non équivoque de la stéréochimie du produit d'addition n'a pu être obtenue dans ce cas.

(Z) (A=Ph, R=H) doivent être formés, seul le premier, ayant une durée de vie suffisamment longue, peut réagir efficacement avec un diénophile (de façon *endo*).

Sammes *et al.*^{3,7,11} de leur côté ont obtenu un résultat similaire avec le méthyl-2 benzaldéhyde (1, A=R=H) et l'anhydride maléique (rdt. 50% d'un composé du type 7=8); admettant une addition *endo* plus probable qu'une addition *exo*, ce dernier auteur en a déduit que le diénol réagissant était aussi du type 2=3 (E) et que l'autre diénol 4=5 (Z) n'était sans doute pas formé.

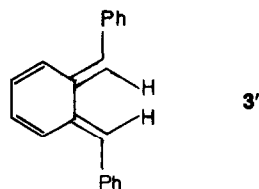
Le cas avec R≠H a été par Horii *et al.*¹⁴ avec le benzyl-2 benzaldéhyde (1, A=H, R=Ph) irradié dans l'acétone en présence d'anhydride maléique. Deux composés d'addition dérivés des types 8 et 7 ont été isolés (17% et 4% de rendement respectivement). Dans l'opinion des auteurs, leur formation résulterait respectivement d'une addition *endo* et *exo*, donc implicitement d'un diénol 3 (E,E) et 5 (Z,E). Dans cet exemple le groupement R étant encombrant, le diénol 4 (Z,Z) ne doit pas pouvoir se former et en conséquence, dans ce cas, on peut être en effet en mesure d'affirmer que le composé de type 8 provient bien d'une addition *endo* avec un diénol 3 (E,E). La possibilité que le composé du type 7 provienne d'un diénol 5 (Z,E) peut sembler raisonnable car ce diénol est probablement moins encombré que l'autre diénol possible 2 (E,Z) s'additionnant selon le mode *endo*. Sammes *et al.*¹¹ qui ont effectué la même expérience (40% et 10% de rendements respectifs) admettent cependant à nouveau que les additions *endo* étant plus probables, la formation des composés du type 8 et 7 est due aux diénols 3 (E,E) et 2 (E,Z) respectivement.

Bien qu'il s'agisse d'une réaction d'addition intramoléculaire, au moins un exemple certain d'addition *exo* a été rapporté. Oppolzer et Keller¹⁵ ont en effet obtenu par irradiation d'un benzaldéhyde *o*-substitué par une chaîne comportant une liaison éthylénique terminale, deux produits de cycloaddition dont les structures sont du type 8 et 9 (le substituant B en position vicinale avec l'hydroxyle étant égal à H et l'autre B et le substituant R, formant un cycle). Le diénol 4 (Z,Z) étant exclu comme précurseur pour des raisons stériques, les deux composés doivent nécessairement provenir du diénol de type 3 (E,E) et les modes d'addition sont alors nécessairement *endo* pour le premier et *exo* pour le second.

Par ailleurs, Quinkert *et al.*¹⁶ ont montré que les additions *exo* étaient possibles, en utilisant un système apparenté. En effet, la réaction de la *N*-phénylmaléimide avec le diène 3' donne naissance aux produits d'addition *endo* (principal) et *exo*.

2. RÉSULTATS

Dans le but d'obtenir des résultats moins ambigus que ceux décrits dans la plupart des exemples précédents, tendant à confirmer ou infirmer la possibilité qu'une



addition avec un diénol (Z) puisse effectivement avoir lieu, nous avons entrepris ce travail en choisissant des cétones de type 1 possédant des groupes A et R encombrants. Avec la benzyl-2 benzophénone (1, A=R=Ph) ou l'éthyl-2 benzophénone (1, A=Ph, R=Me), l'examen de modèles a montré que pour des raisons stériques impératives, seuls les diénols 3 (E,E) et 5 (Z,E) sont susceptibles de se former à l'exclusion des diénols 2 (E,Z) et 4 (Z,Z).⁶ En conséquence, l'étude stéréochimique des produits d'addition de ces cétones avec divers diénophiles éthyléniques de type 6 doit indiquer sans ambiguïté la configuration des diénols précurseurs correspondants et le mode d'addition (Schéma 2). Il en est de même avec un diénophile acétylénique en ce qui concerne la configuration des diénols précurseurs. Dans le cas d'un tel diénophile symétrique, seuls deux composés d'addition, ayant leurs groupements A et R en *trans* ou en *cis*, sont susceptibles de se former. La *p*-méthylbenzyl-2 benzophénone (1, A=Ph, R=*p*-Me-Ph) a été irradiée en présence d'acétylènedicarboxylate de méthyle.¹⁷ De même, la benzyl-2 benzophénone (1, A=R=Ph) a été irradiée en présence du même diénophile et également en présence de propiolate de méthyle (quatre composés d'addition possibles *a priori*) (ce travail). Il ne s'est malheureusement produit aucune réaction (voir discussion).

Les réactions observées avec des diénophiles éthyléniques sont décrites ci-dessous.

2.1 Anhydride maléique (Schéma 3, Tableau 1)

Avec la benzyl-2 et l'éthyl-2 benzophénone 11a et 11b, nous avons obtenu comme seuls produits de réaction les anhydrides 12a et 12b respectivement. Ces deux composés sont très facilement lactonisés thermiquement pour donner les acide-lactones 13a et 13b. La cyclisation n'est possible que si l'hydroxyle-1 et le carbonyle-3 sont en position *cis* dans les anhydrides. D'autre part, la RMN¹ des acides-lactones 13a et 13b (le spectre de RMN de l'ester-lactone 13c, obtenu par action du méthyl-1 *p*-tolyl-3 triazène sur le composé 13a, n'apporte pas d'indications stéréochimiques supplémentaires) montre que le couplage entre H-2 et H-3 est nul, ce qui est en accord avec la configuration où l'angle $\alpha \sim 90^\circ$ mais non pas avec l'autre configuration où $\alpha \sim 45^\circ$; de plus, on observe un couplage de 5 Hz entre H-3 et H-4 en accord avec la configuration où l'angle $\alpha \sim 45^\circ$ mais non pas avec l'autre configuration où $\alpha \sim 80^\circ$. Il ressort de ces déductions que dans les anhydrides 12a et 12b, H-2, H-3 et H-4 doivent être en position *cis* par rapport au phényle-1, c'est à dire que la structure de ces composés d'addition est du type 8, donc qu'ils proviennent du diénol de type 3, par addition *endo* (Schéma 2).

Les diesters 14a et 14b ont été obtenus par traitement méthanolique acide des composés 13a et 12b respectivement, qui sont ainsi déshydratés et estérifiés. On observe en RMN avec le diester 14a un système AB ($J = 7$ Hz) correspondant aux hydrogènes H-3 et H-4. Cette valeur est compatible avec une relation *cis* (a'e ou

⁶ Avec la benzyl-2 benzophénone, Porter et Tchir n'ont précisément observé que deux diénols en photolyse éclair (Schéma 1).^{2b} Or Sammes³ se sert de cette observation pour en déduire un argument supplémentaire en faveur de la formation exclusive de diénols (E), impliquant donc tacitement qu'il s'agirait des diénols 2 (E,Z) et 3 (E,E), sans reconnaître que le premier cité est très hautement improbable (deux phényles en relation cisoidé avec le diène).

¹⁷ Dans cette démonstration et celles qui suivent, les relations qualitatives entre les valeurs des couplages observés et les angles de torsion mesurés sur modèles de Dreiding, sont extraites des règles modifiées de Karplus.¹⁷

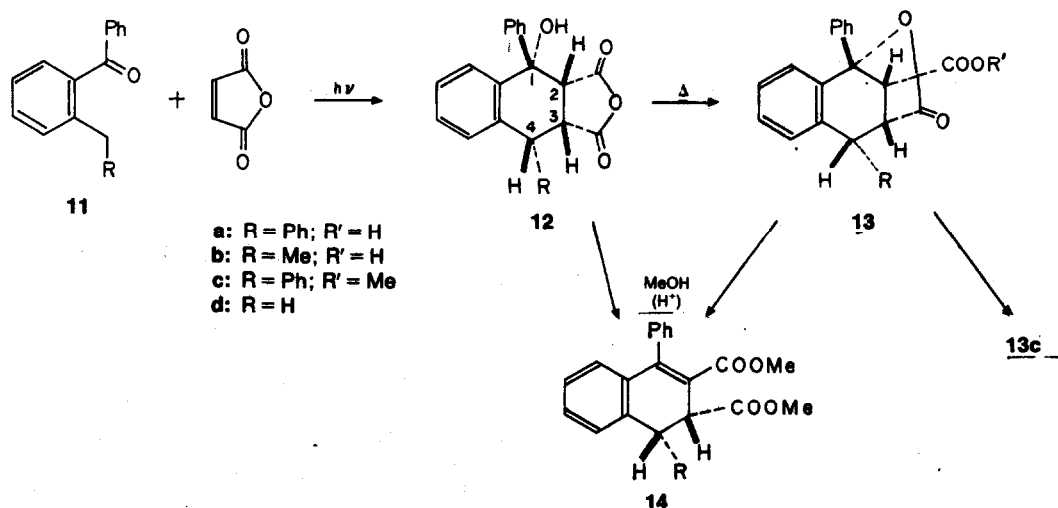


Schéma 3.

Tableau 1. Données de RMN^a

	H-2	H-3	H-4
12a ^b	4.30 $J_{e-2,e-3} = 9$	3.52 $J_{e-2,e-3} = 9$ $J_{e-3,a-4} = 8.5$	3.96 $J_{e-3,a-4} = 8.5$
12b ^b	4.26 $J_{e-2,e-3} = 9$	3.33 $J_{e-2,e-3} = 9$ $J_{e-3,a-4} = 8.5$	2.69 $J_{Me,a-4} = 7$ $J_{e-3,a-4} = 8.5$
12d ^c (Réf. 6)	4.11 $J_{e-2,e-3} = 10$	3.50 $J_{e-2,e-3} = 10$ $J_{e-3,a-4} = 9$ $J_{e-3,a-4} = 3$	a: 2.75; c: 3.09 $J_{a-4,e-4} = 16$ $J_{e-3,a-4} = 9$ $J_{e-3,a-4} = 3$
13a ^d	3.76 $J_{2,3} = 0$	3.35 $J_{3,4} = 5$	4.76 $J_{3,4} = 5$
13b ^d	3.60 $J_{2,3} = 0$	3.15 $J_{3,4} = 5$	3.5 (m)
14a ^b	—	4.25 $J_{e-3,a-4} = 7$	4.62 $J_{e-3,a-4} = 7$
17a ^d	3.67 $J_{a-2,a-3} = 12^e$ $J_{a-2,a-3} = 11.90^f$ $J_{a-2,a-4} = 0^g$ $J_{a-2,a-4} = 0.00^f$	3.87 $J_{a-2,a-3} = 12^e$ $J_{a-3,a-4} = 11^e$	4.44 $J_{a-3,a-4} = 11^e$ $J_{a-3,a-4} = 11.37^f$
17c ^d	$J_{a-2,a-3} = 12.50^f$ $J_{a-2,a-4} = -1.10^f$	4.0 à 4.75 (m)	$J_{a-3,a-4} = 11.98^f$
18a ^d	—	4.25 $J_{a-3,a-4} = 4$	4.75 $J_{a-3,a-4} = 4$
18c ^b	—	4.45 $J_{a-3,a-4} = 6.5$	4.70 $J_{a-3,a-4} = 6.5$

^aδ(ppm), J(Hz), e... pseudo-équatorial, a... pseudo-axial; ^b60 MHz, CDCl₃; ^c100 MHz, CDCl₃; ^d100 MHz, CDCl₃-DMSO-d₆ (5:1); ^eobservé; ^fcalculé; ^g60 MHz, DMSO-d₆.

e'a, $\alpha \sim 20^\circ$) mais aussi avec une relation *trans* a'a ($\alpha \sim 140^\circ$) et ces indications n'apportent pas de renseignements stéréochimiques utiles.

Les anhydrides 12 peuvent exister dans les conformations bateau *endo* ou *exo* stables (similaires aux structures 15, Schéma 4). On observe dans les spectres RMN des composés 12a et 12b un couplage de 9 Hz entre H-2 et H-3, en accord avec une disposition *cis* dans les deux conformations possibles (H_a-2 , H_a-3 ou H_e-2 , H_e-3 , $\alpha \sim 0^\circ$). Il en est de même avec la valeur de 8.5 Hz observée pour le couplage entre H-3 et H-4 (H_e-3 , H_e-4

ou H_a-3 , H_a-4 , $\alpha \sim 45^\circ$). Ces indications en RMN ne permettent donc pas d'attribuer une conformation donnée aux anhydrides 12a et 12b.

Avec la méthyl-2 benzophénone 11d, Nerdel et Brodowski⁶ ont obtenu l'anhydride 12d (pour lequel ne se pose pas la question de configuration en position 4). Ces auteurs ont proposé que la conformation du composé était du type *exo* sur la base des constantes de couplage observées. D'autre part ils ont supposé que dans cette conformation le phényle-1 équatorial occupe une position moins encombrée.

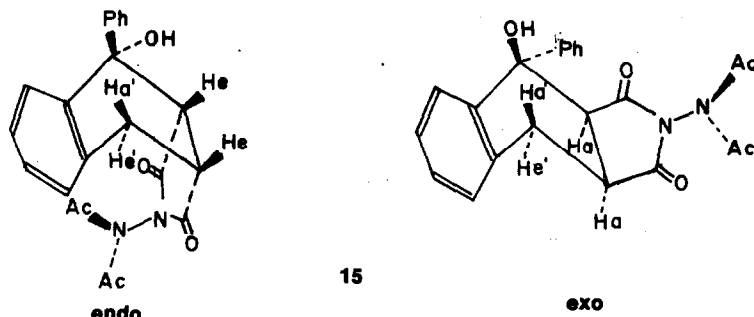


Schéma 4.

Pour essayer de résoudre ce problème de façon non ambiguë, nous avons refait l'expérience de ces auteurs et préparé le dérivé *N*-diacétylamino-imide 15 (Schéma 4) de l'anhydride 12d. En effet ce type de dérivé peut permettre par RMN de systèmes apparentés comportant un pont en 1-4, la différenciation entre structures *endo* et *exo* rigides.¹⁸

Nous avons observé que les déplacements chimiques des méthyles des groupes acétyles sont nettement différents ($\delta = 1.79$ ppm, valeur faible due au blindage par le phényle condensé et $\delta = 2.47$ ppm, valeur normale) et que par conséquent la conformation privilégiée du composé 15 et donc également de l'anhydride 12d était très probablement du type *endo*.⁸

Pour le composé 12d (Tableau 1), la petite constante de couplage ($J = 3$ Hz) correspondrait donc à $H_{\alpha-3}$, $H_{\alpha-4}$ *trans* ($\alpha \sim 70^\circ$) et la grande ($J = 9$ Hz) à $H_{\alpha-3}$, $H_{\alpha-4}$ *cis* ($\alpha \sim 45^\circ$). Dans la conformation *exo* proposée par les auteurs précités,⁶ les constantes de couplage avaient été interprétées par $J = 3$ Hz pour $H_{\alpha-3}$, $H_{\alpha-4}$ *cis* ($\alpha \sim 45^\circ$) et $J = 9$ Hz pour $H_{\alpha-3}$, $H_{\alpha-4}$ *trans* ($\alpha \sim 160^\circ$).

Plusieurs essais n'ont malheureusement pas permis d'obtenir avec l'hydrazine, les dérivés *N*-aminés des imides dérivés des composés 12a et 12b; dans chaque cas nous avons en effet isolé l'acide-hydrazide correspondant, probablement formé après transposition thermique initiale des anhydrides en acides-lactones 13a et 13b. Cependant, la stricte analogie des données spectrales pour les composés 12d, 12a et 12b permet d'affirmer que les deux derniers composés ont aussi très probablement une conformation *endo*. Comme nous l'avons signalé au

paragraphe 1, Sammes¹¹ a obtenu à partir du méthyl-2 benzaldéhyde et de l'anhydride maléique un anhydride analogue au composé 12d comportant un hydrogène à la place du phényle-1. Il a admis que la conformation de ce composé était probablement *endo* car l'hydroxyle présente une liaison hydrogène intramoléculaire.

Il ressort de ce qui précède que la disposition de H-3, H-4 ($\alpha \sim 90^\circ$) déterminée pour les lactones 13a et 13b correspond bien à une relation *cis* pour ces hydrogènes dans les anhydrides précurseurs 12a et 12b ($H_{\alpha-3}$, $H_{\alpha-4}$, $J = 8.5$ Hz, $\alpha \sim 45^\circ$). En effet, dans la conformation *endo*, la valeur du couplage observé (8.5 Hz) est incompatible avec une disposition *trans* ($H_{\alpha-3}$, $H_{\alpha-4}$, $\alpha \sim 70^\circ$).

2.2 Esters fumariques (Schéma 5, Tableau 1)

Pour confirmer les conclusions déduites des expériences avec l'anhydride maléique, la benzyl-2 et l'éthyl-2 benzophénone 11a et 11b ont été irradiées en présence de fumarate de méthyle 16a et de phényle 16c.

2.2.1 Fumarate de méthyle

Les seuls produits d'addition 17a et 17b obtenus sont stables thermiquement et sont retrouvés inchangés après chauffage à reflux dans le toluène. Puisque la lactonisation de ces composés n'est pas possible, les groupements hydroxyle-1 et carboxylate-3 doivent être en position *trans*.

Par déshydratation des composés 17a et 17b, on obtient les dihydronaphtalène-diester 18a et 18b, isomères des composés 14a et 14b respectivement (Schéma 3). Les hydrogènes H-3 et H-4 sont donc en position *trans* dans les diesters 18a et 18b et par conséquent dans les hydroxy-diester 17a et 17b. Les constantes de couplage entre ces hydrogènes sont de

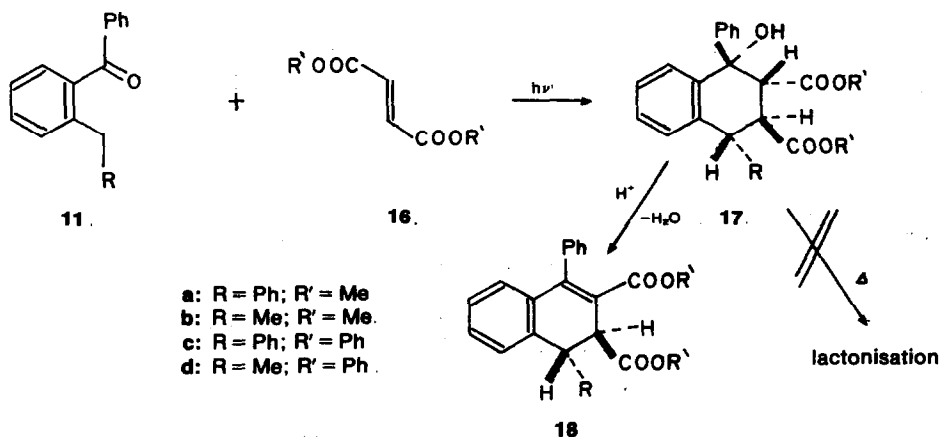


Schéma 5.

4 Hz et 3 Hz respectivement pour les composés **18a** et **18b**, compatibles avec une relation *trans* H_a-3, H_a-4 ($\alpha \sim 140^\circ$).

La conformation bateau était imposée par le cycle anhydride dans les composés **12**; dans les benzocyclohexènes **17**, c'est la conformation croisée, plus stable, qui prévaut.¹⁹ Le spectre RMN de l'hydroxy-ester **17a** montre des couplages entre H-2 et H-3 et entre H-3 et H-4 de 12 Hz et 11 Hz respectivement. Ces couplages sont compatibles avec des dispositions *trans*, H_a-2, H_a-3 et H_a-3, H_a-4 ($\alpha \sim 165^\circ$) et sont similaires aux couplages *trans* diaxiaux d'un système analogue.¹⁶ En confirmation de ces déductions, un spectre calculé, identique à celui observé, a été obtenu à partir des valeurs de couplage indiquées dans le Tableau 1. La structure du composé **17a** est ainsi fermement établie. Le spectre RMN du produit d'addition **17b** n'a pu être résolu car les signaux des hydrogènes H-2, H-3 et H-4 forment un multiplet partiellement masqué par les signaux des groupes méthoxy. Cependant, en raison de son absorption IR identique à celle du composé **17a**, de la même stabilité envers la lactonisation et enfin de la même stéréochimie H-3, H-4 observée sur le produit obtenu par déshydratation, il est hautement probable que sa stéréochimie soit la même que celle du composé **17a**, c'est à dire en particulier que les carboxylates en position 2 et 3 soient aussi en relation *trans* (conformément au principe de Alder et Stein⁹).

2.2.2 Fumarate de phényle

Les seuls produits d'addition **17c** et **17d** obtenus à partir des cétones **11a** et **11b** et du fumarate de phényle **16c** se sont montrés stables envers la lactonisation, indiquant à nouveau une disposition *trans* entre les groupements hydroxyle-1 et carboxylate-3. L'hydroxy-ester **17c** a été déshydraté en dihydronaphtalène **18c**; dans ce dernier composé la constante de couplage entre H-3 et H-4 ($J = 6.5$ Hz) est compatible à nouveau avec une relation *trans* H_a-3, H_a-4 ($\alpha \sim 140^\circ$).

Nous avons pensé que le remplacement d'un méthyle par un phényle permettrait d'observer plus aisément en RMN l'assemblage formé par les hydrogènes H-2, H-3 et H-4, qui était partiellement masqué dans le composé **17b**. Malheureusement dans le spectre RMN du produit d'addition **17d**, les déplacements chimiques de ces trois hydrogènes apparaissent dans un intervalle de 0.7 ppm et en conséquence, les couplages n'ont pu être mesurés. Avec le composé **17c** on observe bien un assemblage ABX, mais ce produit est tellement peu soluble que son spectre n'a pu être obtenu qu'à l'aide d'un accumulateur de spectres (CAT) avec 128 passages. Même dans ces conditions la sensibilité est faible et les couplages ne peuvent être déterminés aisément. Cependant, dans ce cas, un spectre calculé, identique à celui observé, a été obtenu en utilisant les constantes de couplage indiquées dans la Tableau 1, qui sont analogues à celles observées avec le composé **17a**. Ce résultat est en faveur à nouveau d'une disposition *trans* diaxiale pour les hydrogènes H-2, H-3 et H-3, H-4. La structure du composé **17c** est donc confirmée.

2.3 Diénophiles inefficaces

Avec la benzyl-2 benzophénone **11a**, aucun composé d'addition n'a été formé avec l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle et l'acrylonitrile; il en a été de même, comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe 2; avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle et le propiolate

de méthyle. Dans tous ces exemples, les produits de départ ont été retrouvés inchangés, même après de longues périodes d'irradiation.

2.4 Maléate de méthyle

Avec la benzyl-2 benzophénone **11a**, le seul composé d'addition formé, isolé avec un faible rendement, s'est révélé être identique au produit **17a** obtenu précédemment avec le fumarate de méthyle.

DISCUSSION

3.1 Réactivité

Ce travail a montré que le diénol issu de la benzyl-2 benzophénone n'a réagi qu'avec les diénophiles connus pour être parmi les plus efficaces (anhydride maléique, fumarates).²⁰ Les cinq diénophiles inefficaces mentionnés au paragraphe 2.3 se sont par contre révélés réactifs avec les diénols issus de méthyl-2 benzophénones.^{17,21} Il ressort de ces résultats que la présence d'un phényle supplémentaire sur le système diénolique est cause de sa diminution de réactivité, probablement en raison de l'extension de la conjugaison qui permet l'existence de formes mésomères abaissant le caractère diénique de la molécule.

Avec le maléate de méthyle, la réactivité avec le diénol issu de la benzyl-2 benzophénone s'est également révélée nulle. Cependant, dans ce cas, la faible fraction de fumarate sans doute présente (moins de 5% avec la benzophénone utilisée comme sensibilisateur²²) et due au photoéquilibre sensibilisé par la cétone aromatique excitée, a été piégée par le diénol. Le maléate de méthyle utilisé comme diénophile lors d'irradiations effectuées avec la méthyl-2 benzophénone a permis cependant la formation du produit d'addition attendu, à l'exclusion d'un produit résultant de la forme isomérisée fumarate, présente en faible concentration.⁵ Il est connu que les maléates sont beaucoup moins réactifs que les fumarates.²⁰ De plus, dans notre exemple, il y a un empêchement stérique important dans l'état de transition du mode *endo*, entre le phényle (*E*) du diénol et l'un des carboxylates.

3.2 Stéréospécificité et régiospécificité

Dans tous les exemples que nous avons étudiés, il ne se forme qu'un seul produit d'addition, alors que quatre sont *a priori* possibles. Les rendements sont élevés (Tableau 2). La stéréochimie de cet unique composé est dans chaque cas du type **8** (Schéma 2). Avec la restriction que les diénols de type 2 et 4 sont incapables d'exister dans nos exemples, nous avons donc montré que dans tous les cas étudiés la réaction est stéréospécifique: seul le diénol de type 3 (*E, E*) s'additionne et le mode est *endo*.

Le cas des fumarates **16** est intéressant puisque dans les composés d'addition **17**, le carboxylate-2 est toujours en position *cis* de l'hydroxyle-1. Cela signifie que dans l'état de transition, des deux possibilités d'approche du diénophile, *a priori* équivalentes, il y a une préférence absolue pour une approche où le carboxylate "*endo*" se trouve au-dessous du carbone hydroxylé plutôt que sous l'autre carbone terminal du diène. Au paragraphe 1 nous avons défini cette approche comme étant le mode *endo*. La nature exacte des raisons de cette préférence n'est pas connue mais on peut supposer que de cette manière il peut s'établir une liaison hydrogène dans l'état de transition, entre l'hydroxyle et le carbonyle, qui détermine impérativement le mode d'addition. Lorsque le

Tableau 2. Conditions expérimentales d'irradiation^a

Exp.	Cétone	Diénophile	Temp. (°C)	Temps irradi. (jours)	Composé obtenu	Rdt. ^b (%)
1	11a	Anh. mal.	16–22°	0,5	12a	75 ^d
2	11a	Anh. mal.	45	5	13a	82
3	11b	Anh. mal.	20–25°	1	12b	88,5 ^e
4	11b	Anh. mal.	45	4	13b	36
5 ^f	11a	16a	40	4	17a	58 ^g
6	11a	Mal. méth.	40	3	17a	13 ^h
7 ^h	11b	16a	45	4	17b	91 ⁱ
8 ^j	11a	16c	40	2	17c	64
9 ^j	11b	16c	40	3	17d	93

^aLampe plongeante moyenne pression Hanovia 679 A-36 (450 W) équipée d'un filtre pyrex; 0,02 mole de chaque réactif, sauf indication contraire; 475 ml benzène; Schémas 3 et 5. ^bCalculé sur la quantité du composé obtenu, de pureté analytique, par rapport à la quantité des produits mis en oeuvre, sauf indication contraire. ^cRefroidissement externe sel-glacé. ^d53% (12a) et 22% (13a). ^e46,5% (12b) et 42% (13b). ^f0,03 mole de chaque réactif. ^gProduits de départ présents en notable quantité, non dosés. ^h0,0125 mole de chaque réactif. ⁱCalculé par rapport à la quantité de cétone ayant réagi. ^j0,01 mole de chaque réactif.

diénophile n'est pas substitué symétriquement, l'addition *endo* observée est également régiospécifique, le groupement carbonyle se retrouvant en position vicinale avec l'hydroxyle dans le produit d'addition.^{5,8,21}

L'examen de modèles montre que la distance entre l'hydrogène hydroxylique d'un diénol et le carbonyle d'un diénophile éthylénique est grande lors d'une approche *exo*;^h de plus, lors d'une approche *endo*, cette distance n'est faible qu'avec un diénol (*E*) donc avec le diénol 3 (*E, E*).

Une déduction identique est atteinte dans le cas des fumarates si l'on considère le problème au point de vue de l'encombrement stérique; les modèles indiquent que des quatre modes d'addition *a priori* possibles, 3 (*E, E*)-*endo*, 5 (*Z, E*)-*endo*, 3 (*E, E*)-*exo* et 5 (*Z, E*)-*exo*, le premier cité présente un minimum de répulsion stérique entre les quatre substituants du diène et du diénophile. Dans le deuxième cas cité il y a encombrement stérique entre le phényle substitué sur le carbone hydroxylé et le groupement carbonyle et dans les deux derniers cas il en est de même entre le substituant (*E*) situé sur l'autre carbone terminal du diène et le groupement carbonyle.

Avec un diénophile *cis* (anhydride maléique), pour une addition *endo*, des deux diénols possibles 3 (*E, E*) et 5 (*Z, E*), l'encombrement total est moindre avec le premier cité.

En résumé, l'addition *endo* du diénol 3 (*E, E*) est grandement favorisée grâce à l'interaction de l'hydroxyle et du carbonyle, et sur le plan stérique, ce même diénol

est également favorisé par rapport à un diénol 5 (*Z, E*), lors d'une addition *endo*.

Ainsi, pour ces différentes raisons, même si le diénol 5 (*Z, E*) est formé lors de la phase photochimique, son addition à un diénophile éthylénique peut ne pas être compétitive avec celle de l'isomère 3 (*E, E*), d'autant plus que sa durée de vie doit être plus brève en raison de la recétonisation intramoléculaire possible.

Comme nous l'avons rapporté dans l'introduction, Porter et Tchir²² ont observé en photolyse éclair que les deux diénols (*Z*) et (*E*) étaient formés par irradiation de la diméthyl-2,4 benzophénone et que ces deux intermédiaires réagissaient efficacement avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle. Ce résultat n'est pas nécessairement en contradiction avec ce travail et ceux des auteurs des exemples cités au paragraphe 1, car dans un composé acétylénique les modèles montrent que dans l'état de transition, le carbonyle de substitution n'est guère plus proche de l'hydrogène hydroxylique d'un diénol (*E*) que de celui d'un diénol (*Z*) et que par conséquent la sélectivité constatée précédemment est peut être supprimée dans ce cas.¹ Il convient de souligner également que les solvants utilisés en photolyse éclair et en photochimie préparative étaient différents.

Sammes³ a mis en doute la possibilité même d'existence de diénols (*Z*) en invoquant plusieurs arguments expérimentaux à l'appui de cette vue. Aucune raison impérative, d'ordre théorique, n'a été avancée pour justifier cette prise de position.¹ En plus du travail de Porter et Tchir²² (voir introduction), d'autres auteurs ont cependant avancé des arguments en faveur de la formation de diénols (*Z*) et (*E*).^{25,26}

Par photolyse éclair du méthyl-2 benzaldéhyde²⁷ et de la méthyl-2 acétophénone^{28,29} un seul diénol est observé dans chaque cas.¹

Dans les cas particuliers relatifs à l'irradiation du phthalaldéhyde^{30,31} et de la formyl-2 benzophénone,^{1d} la cyclisation en phthalide du cétène-énol formé, implique que ce dernier possède une configuration (*Z*). Bien que Kagan *et al.*³² aient proposé un autre mécanisme pour la réaction du phthalaldéhyde, ne comportant pas la participation d'un énol, récemment, Tada³³ a caractérisé par IR à basse température, le cétène-énol dérivé de la formyl-2 benzophénone.

^aUn résultat intéressant, relatif à ce problème, concerne l'addition d'acrylate d'éthyle au triméthylsiloxy-1 butadiène-(*E*). Dans cet exemple où un hydrogène hydroxylique est remplacé par un groupement silylé on obtient deux produits d'addition dont les substituants vicinaux sont en *cis* et en *trans* (64:36) et qui correspondent aux modes d'addition *endo* et *exo*.²³

¹La structure du produit d'addition que nous avons obtenu avec des méthyl-2 benzophénone irradiées en présence de propiolate de méthyle, montre que la régiospécificité constatée avec les diénophiles éthyléniques était également observée avec un diénophile acétylénique.²¹

¹De nouvelles expériences de photolyse éclair avec la méthyl-2 acétophénone et la diméthyl-2,4 benzophénone²⁴ ont montré clairement que les deux diénols (*Z*) et (*E*) étaient formés; des calculs théoriques effectués sur un modèle, le *cis*-butène-2 al^{24b} prédisent notamment la formation des diénols (*Z*) et (*E*).

D'autre part, l'échange de deutérium et la formation d'un produit d'addition du diméthyl-2,5 téréphthalate de méthyle avec l'oxygène, implique que l'un des oxygènes du diénol intermédiaire postulé⁴ est nécessairement dans une relation cisoïde avec le diène.¹⁶ Cette même relation existe nécessairement pour l'hydroxyle du cétène-énol formé par irradiation du formyl-2 benzoate d'éthyle et cyclisé en éthoxy-3 phthalide.³⁵

CONCLUSION

Ce travail a montré de façon non ambiguë que lors de l'irradiation de l'éthyl-2 ou de la benzyl-2 benzophénone, le seul diénol qui réagit avec des diénophiles éthyléniques est l'isomère 3 (*E, E*) et que le mode d'addition est *endo*. Les rendements sont en général élevés. Ces résultats n'écartent pas la possibilité qu'un diénol 5 (*Z, E*) non réactif, soit formé efficacement lors de l'irradiation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 457. Les spectres RMN de 60 MHz et de 100 MHz ont été obtenus respectivement avec un appareil Hitachi-Perkin-Elmer R-20A et Varian HA-100; les déplacements chimiques δ ont été mesurés à partir du TMS pris comme référence interne.¹

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Tous les composés pour lesquels le mot "Analyse" est indiqué, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ au plus.

Avant toute irradiation, un dégazage a été obtenu par passage d'un courant d'azote dans la solution, pendant 15 mn.

Le benzène utilisé dans toutes les photolyses est de qualité "spectrograde".

La benzyl-2 et l'éthyl-2 benzophénone ont été préparées respectivement selon.^{36,37} Le fumarate de phényle a été obtenu par la méthode de Spatz³⁸ avec un rendement de 31%, F 166–168° (litt.³⁸ F 160–162°).

Les conditions expérimentales employées pour les irradiations sont indiquées dans le Tableau 2.

Expériences 1 et 3

Les anhydrides 12a et 12b ont été isolés par évaporation sous vide à 20°, des solutions benzéniques. Ils ont été purifiés respectivement par insolubilisation et par recristallisation dans l'éther, des résidus d'évaporation. Les résidus des eaux-mères correspondantes évaporées à sec ont été recristallisés respectivement dans le toluène et l'éthanol pour donner les acide-lactones 13a et 13b, identifiées par comparaison avec les échantillons authentiques décrits plus bas.

Anhydride hydroxy-1-c diphenyl-1,4-c tétrahydro-1,2,3,4 naphthalénedicarboxylique-2-r,3-c (12a). ($C_{24}H_{18}O_4$). Analyse. F = 179–187° (changement physique) et 250–255°. IR (Nujol): 3520 cm^{-1} (OH), 1860 et 1770 cm^{-1} (C=O). RMN: Tableau 1 et 4.75 (pic large, 1, OH), 7.0–8.1 (m, 14, H arom.).

Anhydride hydroxy-1-c méthyl-4-c phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalénedicarboxylique-2-r,3-c (12b). ($C_{19}H_{16}O_4$). Analyse. F = 145–146° (changement physique) et 261–262°. IR (KBr): 3420 cm^{-1} (OH), 1865 et 1780 cm^{-1} (C=O). RMN: Tableau 1 et 1.43 (d, J = 7 Hz, 3, Me), 4.7 (pic large, 1, OH), 6.8–8.0 (m, 9, H arom.).

Expériences 2 et 4

Les composés 13a et 13b ont été obtenus directement dans les conditions décrites dans le Tableau 2; les résidus d'évaporation

ont été respectivement triturés dans l'éther de pétrole (30–40°) puis recristallisés dans le toluène et recristallisés deux fois dans l'éthanol. Les deux acide-lactones ont été également obtenues par chauffage à reflux d'une suspension de 1.0 g d'anhydride 12a ou 12b dans 20 ml de toluène pendant une heure. Après filtration à chaud et refroidissement des solutions, les composés 13a et 13b ont été isolés par filtration avec des rendements de 78 et 67% respectivement.

Acide diphenyl-1,4-c tétrahydro-1,2,3,4 naphthalénecarbolactone-3-c,1-c carboxylique-2-r (13a). ($C_{24}H_{18}O_4$). Analyse. F = 255–258°. IR (Nujol): 1700 cm^{-1} (C=O acide), 1775 cm^{-1} (C=O lactone). RMN: Tableau 1 et 6.5–7.9 (m, 14, H arom.), 9.9 (s, 1, COOH).

Acide méthyl-4-c phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalénecarbolactone-3-c,1-c carboxylique-2-r (13b). ($C_{19}H_{16}O_4$). Analyse. F 261–263°. IR (Nujol): 1705 cm^{-1} (C=O acide), 1785 cm^{-1} (C=O lactone). RMN: Tableau 1 et 1.5 (d, J = 7.5 Hz, 3, Me), 6.4–7.8 (m, 9, H arom.).

Ester-lactone 13c

Le traitement au diazométhane n'a pas provoqué de réaction avec l'acide lactone 13a. Le composé 13c a été obtenu par addition sous agitation d'une solution de 0.75 g (5 mmol) de méthyl-1 p-tolyl-3 triazène dans 15 ml d'éther à un mélange de 0.55 g (1.5 mmole) du composé 13a dans 5 ml d'éther, suivie d'un chauffage à reflux pendant 1 h. La solution obtenue a été lavée avec HCl 10% puis Na_2CO_3 10%. La couche étherée a été ensuite séchée sur $MgSO_4$, filtrée, décolorée sur charbon actif et évaporée. 0.49 g (85%) d'ester-lactone 13c cristallisée a ainsi été isolée.

Diphenyl-1,4-c tétrahydro-1,2,3,4 naphthalénecarbolactone-3-c,1-c carboxylate-2-r de méthyle (13c). ($C_{25}H_{20}O_4$). Analyse. F = 179–181°. IR (Nujol): 1735 cm^{-1} (C=O ester), 1790 cm^{-1} (C=O lactone). RMN (60 MHz, $CDCl_3$): 3.30 (s, 3, OMe), 3.47 (m, 1, H-3), 3.78 (s, 1, H-2), 4.76 (d, 1, H-4), 6.6–7.9 (m, 14, H arom.).

Diester 14a

Une solution de 0.75 g (2 mmol) d'acide-lactone 13a dans 140 ml de méthanol saturé d'HCl a été agitée à température ambiante pendant 18 h. Le résidu d'évaporation sous vide a été ensuite repris par $CHCl_3$, séché sur $CaCl_2$, filtré et évaporé sous vide pour donner 0.35 g de composé 14a, sous forme d'huile jaune pâle.

Diphenyl-1,4 dihydro-3,4 naphthalénedicarboxylate-2,3 de méthyle-cis (14a). RMN: Tableau 1 et 3.40 (s, 3, OMe), 3.45 (s, 3, OMe), 6.5–7.8 (m, 14, H arom.).

Diester 14b

Une solution de 0.30 g (1 mmole) de l'anhydride 12b dans 35 ml de méthanol contenant 1 ml de H_2SO_4 concentré a été agitée pendant une nuit. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu a été extrait à l'éther, lavé avec une solution saturée de Na_2CO_3 et séché sur $CaCl_2$. Après filtration et évaporation du solvant, le composé 14b a été obtenu sous forme d'huile et caractérisé par ses propriétés spectrales.

Méthyl-4 phényl-1 dihydro-3,4 naphthalénedicarboxylate-2,3 de méthyle-cis (14b). IR ($CHCl_3$): 1710–1740 (C=O). RMN (60 MHz, $CDCl_3$): 1.46 (d, J = 6.5 Hz, 3, Me), 3.42 (s) et 3.3–3.7 (signal masqué) (4, OMe et H), 3.66 (s, 3, OMe), 3.96 (m, 1, H), 6.6–7.6 (m, 9, H arom.).

Anhydride 12d

Le composé 12d a été obtenu selon⁶ en utilisant 0.02 mole de chaque réactif et le benzène comme solvant. Après une irradiation de 36 h (Hanovia 450 W), le mélange a été filtré et la solution évaporée sous vide. L'huile résiduaire a été triturée avec de l'éther de pétrole (30–60°) et le solide recueilli a été recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole pour donner le composé 12d (75%).

Anhydride hydroxy-1-c phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalénedicarboxylique-2-r,3-c (12d). F = 128–140° (changement physique) et 176–180° (litt.⁶ F_{inst} = 150°). IR (KBr) et RMN (60 MHz, $CDCl_3$) en accord avec.⁶

N-Diacétylamino hydroxy-1-c phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4

⁴ On ne peut cependant pas écarter dans ce cas la possibilité que ces réactions aient lieu avec un précurseur biradicalaire et qu'aucun diénol ne soit effectivement formé. Des résultats préliminaires de photolyse éclair conventionnelle montrent qu'il se forme deux intermédiaires: λ_{max} 330 et 440 nm, $\tau = 0.031$ ms et λ_{max} 375 et 550 nm, $\tau = 9$ ms.³⁴

¹ Les spectres de simulation des composés 17a et 17c ont été calculés par le Dr. W. J. Freeman, University of Delaware, que nous remercions vivement.

naphtalenedicarboximide-2-r,3-c (15). Une solution de 2.94 g (10 mmol) d'anhydride 12d et 0.35 g (10 mmol) d'hydrazine (97%) dans 90 ml d'éthanol absolu a été agitée à température ambiante pendant 45 min, puis laissée au réfrigérateur pendant une nuit. Le précipité brun (0.8 g d'acide-hydrazide correspondant au composé 12d) a été filtré et le résidu d'évaporation de la solution éthanolique a donné 1.55 g (50%) de dérivé *N*-aminé correspondant au composé 15, F 104–105°, IR (Nujol): 3305 et 3220 cm^{-1} (NH₂), 1770 et 1700 cm^{-1} (C=O), caractérisé sous forme de dérivé imine obtenu avec le benzaldéhyde, huile, RMN (60 MHz, CDCl₃): 2.3–3.4 (m, 3, H-3, H-4, H-4), 3.97 (d, J = 8.5 Hz, 1, H-2), 6.4 (s large, 1, OH), 6.9–8.2 (m, 14, H arom.), 8.78 (s, 1, N=CH).

Un mélange de 0.30 g (1 mmol) de *N*-amino imide obtenu ci-dessus, 0.25 g (2.5 mmol) d'anhydride acétique et 0.2 g de pyridine dans 20 ml de benzène a été chauffé au reflux sous agitation, pendant une nuit. Le mélange a été filtré à chaud et le filtrat évaporé sous vide. Le solide obtenu a été recristallisé dans l'éthanol absolu pour donner 0.21 g (54%) de dérivé 15, RMN (60 MHz, DMSO-*d*₆): 1.79 (s, 3, COMe), 2.47 (s, 3, COMe), 2.8–3.8 (m, 3, H-3, H-4, H-4), 3.97 (d, J = 9 Hz, 1, H-2), 6.0 (s large, 1, OH), 6.95–7.55 (m, 9, H arom.).

Expérience 5

Le composé attendu a été obtenu par recristallisation dans l'éthanol du résidu d'évaporation du benzène. Le spectre IR du résidu d'évaporation des eaux-mères a montré qu'il contenait une quantité importante de la cétone et de l'ester de départ.

Hydroxy-1-c diphenyl-1,4-c tétrahydro-1,2,3,4 naphtalenedicarboxylate-2-r,3-t de méthyle (17a). (C₂₆H₂₄O₅). Analyse. F = 165–167°. IR (Nujol): 3450 cm^{-1} (OH), 1730 cm^{-1} , large (C=O). RMN: Tableau 1 et 3.43 (s, 3, OMe), 3.46 (s, 3, OMe), 5.35 (s, 1, OH), 6.6–7.6 (m, 14, H arom.).

Expérience 7

Le résidu d'évaporation du benzène a été distillé pour donner une tête de 0.8 g d'éthyl-2 benzophénone non réagie (E_{0.3} = 120–140°) et 2.80 g du composé attendu (E_{0.3} = 190–205°), cristallisant au repos, qui a été recristallisé dans le méthanol.

Hydroxy-1-c méthyl-4-c phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalenedicarboxylate-2-r,3-t de méthyle (17b). (C₂₁H₂₂O₅). Analyse. F = 108–110°. IR (Nujol): 3460 cm^{-1} (OH), 1735 cm^{-1} , large (C=O). RMN (60 MHz, DMSO-*d*₆): 1.37 (d, J = 6 Hz, 3, Me), 3.22 et 3.64 (2s) et 3.2–3.4 (m partiellement masqué) (9, 2 OMe, H-2, H-3, H-4), 6.04 (s, 1, OH), 6.5–7.4 (m, 9, H arom.).

Expérience 8

Après 42 h d'irradiation, une fine suspension s'est formée et a été filtrée et ajoutée au résidu d'évaporation de la solution benzénique. Le composé 17c a été purifié par deux recristallisations dans le benzène.

Hydroxy-1-c diphenyl-1,4-c tétrahydro-1,2,3,4 naphtalenedicarboxylate-2-r,3-t de phényle (17c). (C₂₆H₂₄O₅). Analyse. F = 194–195°. IR (Nujol): 3420 cm^{-1} (OH), 1740 et 1710 cm^{-1} (C=O). RMN: Tableau 1 et 6.2–7.6 (m, 24, H arom.).

Expérience 9

Le composé a été isolé après recristallisation dans un mélange éthanol-eau du résidu d'évaporation du benzène.

Hydroxy-1-c méthyl-4-c phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalenedicarboxylate-2-r,3-t de phényle (17d). (C₃₁H₂₆O₅). Analyse. F = 147–149°. IR (Nujol): 3475 cm^{-1} (OH), 1740 et 1715 cm^{-1} (C=O). RMN (60 MHz, CDCl₃): 1.64 (d, J = 6 Hz, 3, Me), 3.3–4.0 (m, 3, H-2, H-3, H-4), 5.15 (s large, 1, OH), 6.5–7.8 (m, 19, H arom.).

Diesters 18a, 18b et 18c

Ces produits de déshydratation ont été obtenus par distillation azeotropique pendant 2 h d'un mélange de 1.6 mmol de composé hydroxylé 17a, 17b ou 17c avec 0.1 g d'acide *p*-toluènesulfonique dans 40 ml de benzène, suivie d'un lavage avec une solution saturée de NaHCO₃ et séchage sur CaCl₂. Après filtration et évaporation du benzène sous pression réduite, les composés 18a,

18b et 18c ont été isolés avec des rendements de 65, 73 et 75% respectivement.

Diphényl-1,4 dihydro-3,4 naphtalenedicarboxylate-2,3 de méthyle-trans (18a). IR (CHCl₃): 1720–1740 cm^{-1} (C=O). RMN: Tableau 1 et 3.30 et 3.55 (2s, 6, 2OMe), 6.7–7.8 (m, 14, H arom.).

Méthyl-4 phényl-1 dihydro-3,4 naphtalenedicarboxylate-2,3 de méthyle-trans (18b). IR (CHCl₃): 1730 cm^{-1} , large (C=O). RMN (60 MHz, CDCl₃): 1.32 (d, J = 6.5 Hz, 3, Me), 3.45 (s, 3, OMe), 3.5–3.7 (m, 4, OMe et H-4), 3.82 (d, J = 3 Hz, 1, H-3), 6.7–7.5 (m, 9, H arom.).

Diphényl-1,4 dihydro-3,4 naphtalenedicarboxylate-2,3 de phényle-trans (18c). (C₂₆H₂₄O₄). Analyse. F = 169–171°. IR (CHCl₃): 1750 et 1710 cm^{-1} (C=O). RMN: Tableau 1 et 6.35–7.80 (m, 24, H arom.).

Essais de lactonisation des hydroxy-diester 17a, 17b, 17c et 17d

Par chauffage à reflux de ces composés dans le toluène (17c, xylène) pendant 1 h, puis refroidissement des solutions et filtration des cristaux formés, les composés mis en oeuvre ont été récupérés (F, IR) avec respectivement des rendements de 69, 68, 93 et 78%.

Essais infructueux avec la benzyl-2 benzophénone

Des mélanges de benzyl-2 benzophénone et des diénophiles indiqués au paragraphe 2.4 ont été irradiés soit avec une lampe Hanovia (note, Tableau 2, conditions analogues), soit avec un appareillage Rayonet RPR 10, 24 W, 350 nm (0.01 mole de chaque réactif, 200 ml de benzène, 45°, 4–7 jours). Après évaporation du solvant, l'examen IR des résidus a montré que ces derniers n'étaient constitués que d'un mélange des composés mis en oeuvre. Dans quelques exemples, par dilution de ces résidus dans l'éthanol, 72 à 88% de benzyl-2 benzophénone a été récupérée.

Expérience 6

Après évaporation du benzène, le résidu semi-solide a été repris par l'éther et filtré pour donner le composé 17a, identifié par comparaison du point de fusion et des spectres IR et RMN d'un échantillon authentique.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Partie I: E. C. Taylor, B. Furth et M. Pfau, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1400 (1965); ²Partie II: M. Pfau, N. D. Heindel et T. F. Lemke, *C. R. Acad. Sci., Paris* **261**, 1017 (1965); ³Partie III: N. D. Heindel, E. W. Sarver et M. Pfau, *Tetrahedron Letters* 3579 (1968); ⁴Partie IV: M. Pfau, E. W. Sarver et N. D. Heindel, *C. R. Acad. Sci., Paris* **268C**, 1167 (1969); ⁵Partie V: N. D. Heindel, J. Molnar et M. Pfau, *Chem. Comm.* 1373 (1970); ⁶Partie VI: M. Pfau, E. W. Sarver et N. D. Heindel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 183 (1973); ⁷Partie VII: M. Juillard et M. Pfau, *Chem. Comm.* 184 (1976).
- ^{2a}G. Porter et M. F. Tchir, *Chem. Comm.* 1372 (1970); ^{2b}G. Porter et M. F. Tchir, *J. Chem. Soc. A*, 3772 (1971).
- ³P. G. Sammes, *Tetrahedron* **32**, 405 (1976) (*Tetrahedron Report No. 11*, Photoénolisation, Pergamon Press, Oxford, 1976).
- ⁴C. H. DePuy et O. L. Chapman, *Molecular Reactions and Photochemistry*, Chap. 7. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1972); N. T. Anh, *Les Règles de Woodward-Hoffmann*, Chaps 6 et 7. Ediscience, Paris (1970).
- ⁵E. Block et R. Stevenson, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 308 (1973).
- ⁶F. Nerdel et W. Brodowski, *Chem. Ber.* **101**, 1398 (1968).
- ⁷S. M. Mellows et P. G. Sammes, *Chem. Comm.* 21 (1971).
- ⁸E. Block et R. Stevenson, *Ibid.* 711 (1971).
- ⁹K. Alder et G. Stein, *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937).
- ¹⁰B. J. Arnold et P. G. Sammes, *Chem. Comm.* 1034 (1972).
- ¹¹B. J. Arnold, S. M. Mellows, P. G. Sammes et T. W. Wallace, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 401 (1974).
- ¹²B. J. Arnold et P. G. Sammes, *Chem. Comm.* 30 (1972).
- ¹³B. J. Arnold, P. G. Sammes et T. W. Wallace, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 409 (1974).
- ¹⁴Z. Horii, Y. Hori, F. Kanazawa et C. Iwata, *Chem. Pharm. Bull.* **22**, 736 (1974).
- ¹⁵W. Oppolzer et K. Keller, *Angew. Chem. Internat. Edn.* **11**, 728 (1972).

- ¹⁶G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff et M. Finke, *Liebigs Ann.* **693**, 44 (1966).
- ¹⁷L. M. Jackman et S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, p. 282. Pergamon Press, Oxford (1969).
- ¹⁸S. M. Verma, O. S. Rao et C. K. Rao, *Tetrahedron Letters* 1639 (1973).
- ¹⁹M. Hanack, *Conformational Theory*, p. 208. Academic Press, New York (1965).
- ²⁰J. Sauer, *Angew. Chem. Intern. Edn.* **6**, 16 (1967).
- ²¹M. Pfau, J. E. Rowe, Jr. et N. D. Heindel, *Tetrahedron* **34**, 3469 (1978).
- ²²G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt et C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3197 (1964).
- ²³P. Cazeau et E. Frainet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1658 (1972).
- ²⁴R. Haag, J. Wirz et P. J. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2595 (1977); ^aA. Sevin et M. Pfau, à paraître.
- ²⁵Y. Kitaura et T. Matsuura, *Tetrahedron* **27**, 1597 (1971).
- ²⁶S.-S. Tseng et E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 541 (1976).
- ²⁷D. M. Findlay et M. F. Tchir, *Chem. Comm.* 514 (1974).
- ²⁸D. M. Findlay et M. F. Tchir, *J. Chem. Soc. Faraday I* **72**, 1096 (1976).
- ²⁹H. Lutz, E. Bréhéret et L. Lindqvist, *Ibid.* **69**, 2096 (1973).
- ³⁰S. P. Pappas et J. E. Blackwell, Jr., *Tetrahedron Letters* 3337 (1968).
- ³¹K. F. Cohen, J. T. Pinhey et R. J. Smith, *Tetrahedron Letters* 4729 (1968).
- ³²D. A. Harrison, R. N. Schwartz et J. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5793 (1970).
- ³³M. Tada et T. Maeda, *Chem. and Ind.* 742 (1976).
- ³⁴M. F. Tchir, communication personnelle.
- ³⁵R. J. Spangler, L. G. Henscheid et K. T. Buck, *J. Org. Chem.* **42**, 1693 (1977).
- ³⁶C. K. Bradsher, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 486 (1940).
- ³⁷K. H. Fleurke, C. Van Der Stelt et W. T. Nauta, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 93 (1962).
- ³⁸S. M. Spatz, *J. Org. Chem.* **26**, 4158 (1961).