

## PHOTOÉNOLISATION-IX<sup>a</sup>

### STÉRÉOSPÉCIFICITÉ ET RÉGIOСПÉCIFICITÉ DE LA RÉACTION DE DIELS-ALDER AVEC LES PHOTODIÉNOLS ISSUS DE LA MÉTHYL-2 ET DE LA DIMÉTHYL-2,4 BENZOPHÉNONE

M. PFAU\*

Laboratoire de recherches organiques de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles,<sup>b</sup> 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

et

J. E. ROWE, JR. et N. D. HEINDEL

Center for Health Sciences, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015, U.S.A.

(Received in France 14 December 1978; Received in the UK for publication 22 May 1978)

**Abstract**—2-Methyl- and 2,4-dimethylbenzophenone were irradiated with the unsymmetrical dienophiles methyl acrylate, acrylonitrile, methyl methacrylate and methyl propiolate. The dienols adducts proceed regiospecifically yielding in each instance a single hydroxylic compound having the carboxylate or the carbonitrile group in vicinal position. Syntheses of 1,2,3,4-tetrahydro- and 1,4-dihydronaphthols with various substituents were thus achieved. 3,4-Dihydronaphthalenes and naphthalenes were also obtained by dehydration. 2,4-dimethylbenzophenone was irradiated with acetylenedicarbonitrile yielding the dehydrated addition product 6-methyl 1-phenylnaphthalene-2,3-dicarbonitrile.

Dans un précédent travail<sup>1</sup> nous avons montré de façon non ambiguë par irradiation de la benzyl-2 et de l'éthyl-2 benzophénone que seuls les photodiénois (*E, E*) réagissent avec l'anhydride maléique et que le mode d'addition est *endo*. La réaction stéréospécifique est également "régiospécifique" avec les fumarates de méthyle et de phényle en ce sens que dans ces exemples, des deux modes d'addition possibles, le seul qui ait lieu est celui où l'un des carboxylates du diénophile se trouve au-dessous du carbone hydroxylé du diène dans l'état de transition, résultant en la formation d'un composé d'addition où l'hydroxyle-1 et le carboxylate-2 sont en position *cis*.

Block et Stevenson<sup>2</sup> ont montré avec la méthyl-2 benzophénone irradiée en présence de buténolide-4 et de crotonaldéhyde<sup>c</sup> que la réaction était également régiospécifique dans ce cas, le groupement carbonylé se retrouvant en position vicinale avec l'hydroxyle, dans le produit d'addition.

Nous avons entrepris ce travail dans le but de vérifier la généralisation de cette régiospécificité (et stéréospécificité) avec d'autres diénophiles non symétriques et d'étendre ainsi les applications synthétiques conduisant à des tétrahydro-1,2,3,4 naphtols-1, dihydro-1,4 naphtols-1,

dihydro-3,4 naphtalènes et naphtalènes diversement substitués.

Nous avons ainsi irradié la méthyl-2 et la diméthyl-2,4 benzophénone en présence de trois diénophiles éthyéniques et deux diénophiles acéténiques.

#### RESULTATS

##### Acrylate de méthyle et acrylonitrile (Schéma 1)

L'irradiation de la méthyl-2 (1a) et de la diméthyl-2,4 benzophénone (1b) en présence d'acrylate de méthyle (2a) ou d'acrylonitrile (2c) a provoqué la formation des tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtols-1 3a, 3b, 3c et 3d.

La complexité de la partie aliphatique des spectres de RMN de ces produits d'addition ne permet pas de différencier la structure 3 de la structure isomère où le groupement R<sup>2</sup> occuperait la position C-3. Cependant, après déshydratation de ces composés, les spectres IR et de RMN permettent sans difficulté d'attribuer la structure 4 aux produits plutôt que l'autre structure 4' *a priori* possible. En effet, les absorptions infrarouges des carboxylates ( $\nu_{C=O} \sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ ) et des nitriles ( $\nu_{C=N} \sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ ) des composés d'addition 3a, 3b et 3c, 3d sont déplacées vers des fréquences plus faibles ( $\nu_{C=O} \sim 1705 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=N} \sim 2205 \text{ cm}^{-1}$ ) dans les composés de déshydratation, correspondant à des produits à fonction conjuguée, 4a, 4b et 4c, 4d.

En RMN, on n'observe pas d'hydrogène vinylique dans les produits de déshydratation et les spectres de ces composés présentent dans leur partie aliphatique un assemblage symétrique de raies correspondant à quatre hydrogènes (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>). Les structures 4' sont ainsi exclues et les structures 4 confirmées. Le groupement R<sup>2</sup> occupe

<sup>a</sup> La partie de ce travail effectuée à Lehigh University grâce à un subside de la "National Defense and Education Act Fellowship" est extraite de la thèse de Doctorat de J.E.R. Partie VIII, Réf. [1].

<sup>b</sup> Équipe de Recherche associée au CNRS, No. 170.

<sup>c</sup> La preuve non équivoque de la structure du produit d'addition n'a pu être apportée dans ce cas.

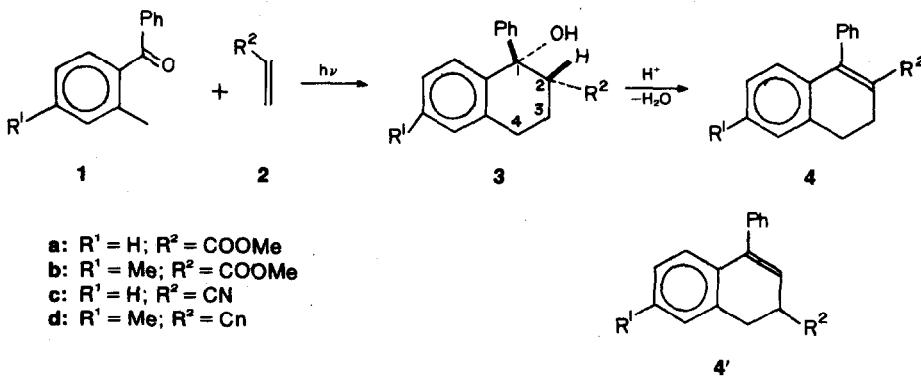


Schéma 1.

donc la position C-2 dans les produits d'addition 3a, 3b, 3c et 3d.

La stéréochimie relative des carbones C-1 et C-2 n'a pas été déterminée pour ces composés.

#### Méthacrylate de méthyle (Schéma 2)

Les composés d'addition 5a et 5b ont été obtenus respectivement par irradiation des benzophénones 1a et 1b, en présence de méthacrylate de méthyle. Une première indication que les produits d'addition ne sont pas de structure 5', résulte du fait que ces composés sont stables dans les conditions de déshydratation utilisées habituellement (reflux d'une solution benzénique en présence d'acide *p*-toluènesulfonique).

Le spectre de RMN à 100 MHz du composé d'addition 5b permet d'exclure la structure 5'b et confirme que les groupements méthyle et méthoxycarbonyle sont substitués sur le carbone C-2. On observe en effet pour les

méthylènes un assemblage ABX<sub>2</sub> dont la partie AB (12 raies) se trouve à δ = 1.60–2.20 ppm et est attribuée aux deux hydrogènes situés en C-3, alors que la partie X<sub>2</sub> se trouve à 2.72–2.92 et est attribuée aux deux hydrogènes situés en C-4.

Le spectre RMN (60 MHz) du composé 5a est très similaire à celui du composé 5b, bien que la partie AB de l'assemblage ABX<sub>2</sub> ne soit pas complètement résolue.

La stéréochimie relative des carbones C-1 et C-2 n'a pas été déterminée pour les composés 5a et 5b.

#### Propiolate de méthyle (Schéma 3)

L'irradiation de la méthyl-2 (1a) et de la diméthyl-2,4 benzophénone 1b en présence de propiolate de méthyle a provoqué la formation des dihydro-1,4 naphtols-1, 6a et 6b.

Le spectre de RMN du composé 6b ne permet pas de différencier les structures 6 et 6'. En effet, aucun cou-

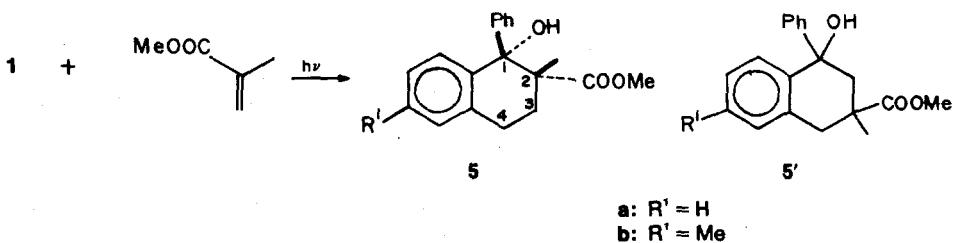


Schéma 2.

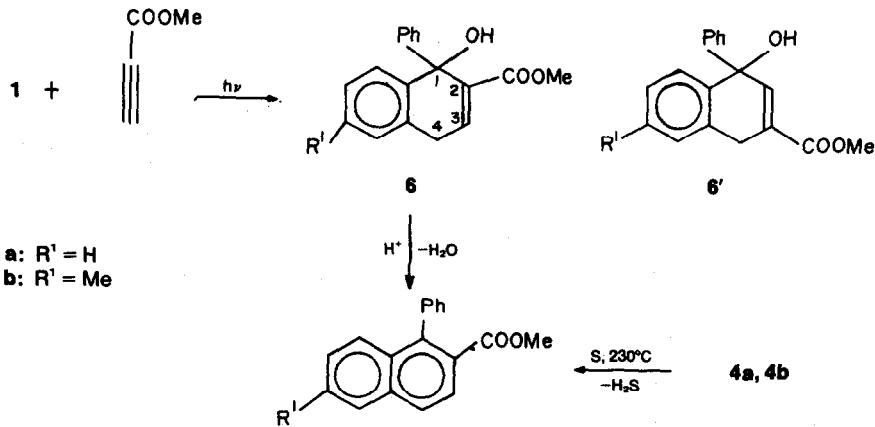


Schéma 3.

plage ne peut être mesuré car une partie du signal du méthylène C-4 est masquée par l'absorption du groupement méthoxyle et le signal de l'hydrogène vinylique est également masqué par le massif aromatique.

Le produit d'addition **6a** n'a pu être purifié par distillation car dans ces conditions il est déshydraté en naphtalène **7a**. Les spectres de RMN de ce composé ainsi que du composé **7b** provenant de la déshydratation du produit d'addition **6b**, ne permettent pas non plus de situer le méthoxycarbonyle en position C-2 ou C-3.

Le preuve que les composés de déshydratation possèdent les structures **7a** et **7b** a été apportée par aromatisation des composés **4a** et **4b** dont les structures ont été établies plus haut. Dans les deux cas les composés obtenus sont respectivement identiques (IR, RMN) aux composés **7a** et **7b**.

Il ressort de ces observations que les composés d'addition possèdent les structures **6a** et **6b**.

#### Acétylénedicarbonitrile (Schéma 4)

La diméthyl-2,4 benzophénone **1b** a été également irradiée en présence d'acétylénedicarbonitrile et dans les conditions expérimentales adoptées, le produit d'addition formé a été spontanément déshydraté et le composé **8** obtenu (analyse, IR, RMN).

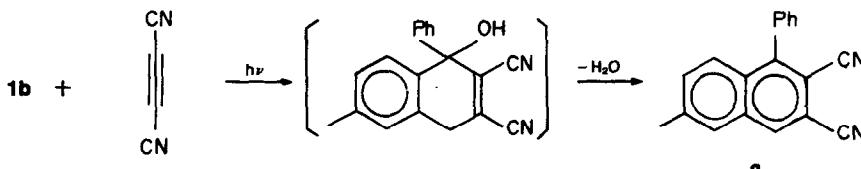


Schéma 4.

#### Diénophiles inefficaces

L'irradiation de la méthyl-2 benzophénone n'a amené la formation d'aucun composé d'addition avec le chloro-2 acrylonitrile, le chloro-3 acrylate de méthyle-*cis*, le méthyl-2 cinnamaldéhyde, le nitro-2 cinnamaldéhyde et le crotononitrile. Dans toutes ces expériences, les produits de départ ont été retrouvés inchangés, même après de longues périodes d'irradiation.

#### DISCUSSION

Les *o*-méthylbenzophénones se sont montrées réactives avec les trois diénophiles éthyléniques et le propiolate de méthyle utilisés dans ce travail, alors que l'*o*-benzylbenzophénone ne réagit pas avec ces composés.<sup>1</sup> Cependant avec les cinq diénophiles moins réactifs cités au paragraphe précédent, aucune réaction n'a lieu avec la méthyl-2 benzophénone; il en était de même pour le cinnamate d'éthyle, le diphenylacétène et le nonyne-2 oate d'éthyle avec la diméthyl-2,4 benzophénone.<sup>3</sup>

Il existe de nombreux exemples de régiosélectivité observée avec des diènes monosubstitués-1-(*E*) par divers groupements, avec des diénophiles éthyléniques ou acétyléniques non symétriques. Dans la majorité des cas

le produit d'addition principal est le composé disubstitué-1,2.<sup>4</sup>

Avec les trois diénophiles éthyléniques non symétriques utilisés dans ce travail, l'addition avec les diénols provenant des *o*-méthylbenzophénones est régiospécifique; le composé unique<sup>a</sup> d'addition est substitué aux positions 1 et 2, en accord avec les prévisions théoriques.<sup>5</sup> L'addition des diénols avec le propiolate de méthyle est également régiospécifique.<sup>4</sup>

Avec les composés **3** et **5**, la stéréochimie relative des carbones C-1 et C-2 n'a pu être établie, mais par analogie avec les composés d'addition obtenus précédemment, (Réf. 1 et réfs. incluses) il est hautement probable que les groupements OH et CN ou COOMe sont en position *cis*, c'est à dire que ces composés proviennent des diénols-(*E*), réagissant par addition *endo*.

Sur le plan synthétique, nous avons ajouté cinq nouveaux exemples de diénophiles efficaces à la dizaine de composés utilisés précédemment lors d'additions similaires de Diels-Alder avec les diénols photochimiques issus de divers composés carbonylés aromatiques *o*-alkylés.<sup>1-3,6</sup>

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN de 60 MHz et 100 MHz (composé **5b**) ont été enregistrés respectivement avec un appareil Hitachi-

Perkin-Elmer R 20A et Varian HA-100, en utilisant le CDCl<sub>3</sub> comme solvant, sauf indication contraire. Les déplacements chimiques δ ont été mesurés à partir du TMS pris comme référence interne. Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 457. 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 ± 0.3% au plus. Toutes les irradiations ont été précédées d'un dégazage par passage d'un courant d'azote dans la solution pendant 15 min. Le benzène utilisé est de qualité "spectrograde". Les conditions expérimentales employées pour les irradiations sont indiquées dans le Tableau 1. Les solutions irradiées ont été ensuite évaporées sous pression réduite.

#### Expériences 1 et 2

Les résidus huileux ont été distillés sous vide à l'aide d'une pompe à palettes. Dans l'expérience 1, une faible tête de cétone la a été recueillie. Au repos, les distillats ont cristallisé. Le composé **3a** a été recristallisé dans l'éthanol.

*Hydroxy-1 phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalènecarboxylate-2 de méthyle* (**3a**). (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>). Analyse. F = 92-94°. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3450 cm<sup>-1</sup>(OH), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). RMN: 1.9-2.6 (m, 2, CH<sub>2</sub>), 2.70-3.35 (m, 3, CH<sub>2</sub>, CH), 3.50 (s, 3, OMe), 4.85 (s, 1, OH), 7.0-7.5 (m, 9, H arom.).

*Hydroxy-1 méthyl-6 phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène-carboxylate-2 de méthyle* (**3b**). (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>). Analyse. F = 70-72°. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3460 cm<sup>-1</sup> (OH), 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O). RMN: 2.27 (s, 3, Me), 2.0-3.4 (m, 5, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 3.52 (s, 3, OMe), 4.85 (s, 1, OH), 6.9-7.6 (m, 8, H arom.).

#### Expériences 3 et 4

Dans l'expérience 3, le résidu d'évaporation solide a été recristallisé dans le benzène alors que dans l'expérience 4 l'huile partiellement cristallisée obtenue a été triturée dans l'éther de

<sup>a</sup>Dans tous les exemples étudiés, l'examen du produit brut d'irradiation (RMN, CCM) a montré qu'il ne se formait qu'un seul composé d'addition dans chaque cas. Les rendements en produits purifiés (Tableau 1) ne reflètent donc pas les rendements vrais. Les distillations, en particulier, produisent dans la majorité des cas une certaine résinification.

Tableau 1. Conditions expérimentales d'irradiation

Exp.	Cétone	Diénophile	Moles de chaque réactif	Benzène (ml)	Type lampe <sup>a</sup>	Temps irradi. (jours)	Composé obtenu	Rdt. <sup>b</sup> (%)	Schéma
1	1a	2a	0.05	400	Ha	2	3a	64	1
2	1b	2a	0.1	350	Ha	2	3b	56	1
3	1a	2c	0.02	450	Ha	3	3c	77	1
4	1b	2c	0.02	180	Ra	4	3d	96 <sup>c</sup>	1
5	1a	Méth. méth.	0.025	300	Ra	3	5a	37	2
6	1b	Méth. méth.	0.1	300	Ra	7	5b	65	2
7	1a	Prop. méth.	0.05	200	Ra	3	7a	36 <sup>d</sup>	3
8	1b	Prop. méth.	0.05	200	Ra	4	6b	34	3
9	1b	Acétylénedic.	0.02	450	Ha	2	8	42	4

<sup>a</sup>Ha... Lampe plongeante moyenne pression Hanovia 679 A-36 (450 W) équipée d'un filtre pyrex; chauffage externe ( $T = 75\text{--}80^\circ\text{C}$ ); Ra... Appareillage Rayonet RPR 10, 350 nm (24 W);  $T = 45\text{--}50^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>Calculé sur la quantité du composé obtenu purifié, par rapport à la quantité des produits mis en oeuvre, sauf indication contraire. <sup>c</sup>Composé obtenu brut. <sup>d</sup>Calculé par rapport à la quantité de cétone ayant réagi.

pétrole (30–60°) et le solide formé, filtré et recristallisé dans un mélange éther-éther de pétrole (1 : 1).

Hydroxy-1 phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalènecarbonitrile-2 (3c). ( $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$ ). Analyse. F = 157–159°. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3600  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 2240  $\text{cm}^{-1}$  (CN). RMN:  $1.85\text{--}2.50$  (m, 5,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 5.90 (s, 1, OH), 6.8–7.5 (m, 9, H arom.).

Hydroxy-1 méthyl-6 phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalènecarbonitrile-2 (3d). ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$ ). Analyse. F = 112–114°. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3600  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 2235  $\text{cm}^{-1}$  (CN). RMN: 1.85–2.50 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{--}3$ ), 2.25 (s, 3, Me), 2.5–3.3 (m, 3,  $\text{CH}_2\text{--}4$  et CH-2), 6.8–7.9 (m, 8, H arom.).

#### Déshydratation des tétrahydronaphthols 3 en dihydronaphthalènes 4

5 mmoles de chaque composé ont été dissous dans 80 ml de benzène en présence de 0.1 g d'acide *p*-toluènesulfonique et chauffées à reflux dans un appareil de Dean-Stark (1–4 h). Les solutions ont été lavées à l'eau, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporées sous pression réduite. Les huiles obtenues à partir des composés 3a et 3b ont été distillées sous pression réduite pour donner les composés 4a ( $E_{0.04}$  155–163°, Rdt. 54%) et 4b ( $E_{0.1}$  170–185°, Rdt. 55%). L'huile obtenue à partir du composé 3c a été dissoute dans 20 ml de benzène et 30 ml d'éther de pétrole (30–60°) ont été ajoutés. Le précipité jaune du composé 4c a été filtré et séché (Rdt. 69%). Le semi-solide obtenu à partir du composé 3d a été recristallisé dans l'éther de pétrole (30–60°) pour donner le composé jaune 4d (Rdt. 70%).

Phényl-1 dihydro-3,4 naphthalènecarboxylate-2 de méthyle (4a). ( $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ). Analyse. IR (film): 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN: 2.5–3.1 (m, 4,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.50 (s, 3, OMe), 6.7–7.5 (m, 9, H arom.).

Méthyl-6 phényl-1 dihydro-3,4 naphthalènecarboxylate-2 de méthyle (4b). ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ). Analyse. IR (film): 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN: 2.80 (s, 3, Me), 2.51–2.90 (m, 4,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.46 (s, 3, OMe), 6.6–7.5 (m, 8, H arom.).

Phényl-1 dihydro-3,4 naphthalènecarbonitrile-2 (4c). ( $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ ). Analyse. F = 89–91°. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2205  $\text{cm}^{-1}$  (CN). RMN: 2.4–3.1 (m, 4,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.7–7.7 (m, 9, H arom.).

Méthyl-6 phényl-1 dihydro-3,4 naphthalènecarbonitrile-2 (4d). ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$ ). Analyse. F = 111–113°. IR (Nujol): 2200  $\text{cm}^{-1}$  (CN). RMN: 2.30 (s, 3, Me), 2.35–3.10 (m, 4,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.6–7.7 (m, 8, H arom.).

#### Expériences 5 et 6

Dans l'expérience 5, le résidu d'évaporation a été recristallisé dans l'éthanol et dans l'expérience 6, le résidu semi-solide a été dilué dans le méthanol, filtré et recristallisé dans l'éthanol. Le résidu d'évaporation de la solution méthanolique consistait en un mélange des produits de départ et du composé 5b, (IR, RMN, CCM).

Hydroxy-1 méthyl-2 phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 carboxylate-2 de méthyle (5a). ( $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ). Analyse. F = 116–118°. IR (Nujol): 3480  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN: 1.18 (s, 3, Me), 1.5–2.4 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{--}3$ ), 2.75–3.10 (m,  $\text{CH}_2\text{--}4$ ), 3.58 (s, 3, OMe), 5.37 (s, 1, OH), 6.7–7.8 (m, 9, H arom.).

Hydroxy-1 diméthyl-2,6 phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 carboxylate-2 de méthyle (5b). ( $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ). Analyse. F = 138–140°. IR (Nujol): 3450  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN: 1.14 (s, 3, Me-2), 1.6–2.2 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{--}3$ ), 2.24 (s, 3, Me-6), 2.72–2.92 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{--}4$ ), 3.52 (s, 3, OMe), 5.25 (s, 1, OH), 6.8–7.4 (m, 8, H arom.).

#### Essais de déshydratation des composés 5

La méthode utilisée pour la déshydratation des composés 3 (voir plus haut) a été appliquée aux composés 5a et 5b (reflux 4 h, sans formation apparente d'eau). Par recristallisation des résidus d'évaporation, 61 et 62% respectivement de ces composés ont été récupérés (F, IR).

#### Expériences 7 et 8

Le résidu huileux d'évaporation de l'expérience 7 consistait en un mélange de cétone 1a (IR: 1665  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)) et de produit d'addition 6a (IR: 3500  $\text{cm}^{-1}$  (OH)). Par distillation sous vide, une première fraction de cétone 1a ( $E_{0.2}$  135–145°) (59%) a été récupérée, suivie du composé déshydraté 7a ( $E_{0.2}$  160°). Dans l'expérience 8, le résidu huileux d'évaporation a été dissous dans un volume minimum d'éthanol bouillant et après refroidissement le composé 6b cristallisé a été filtré de la solution et recristallisé dans l'éthanol. Le résidu d'évaporation de la première solution éthanolique était constitué principalement de la cétone 1b.

Phényl-1 naphthalènecarboxylate-2 de méthyle (7a). ( $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ). Analyse. IR (film): 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN: 3.90 (s, 3, OMe), 7.1–8.0 (m, 11, H arom.).

Hydroxy-1 méthyl-6 phényl-1 dihydro-1,4 naphthalènecarboxylate-2 de méthyle (6b). ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ). Analyse. F = 139–140°. IR (Nujol): 3460  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1690  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN: 2.22 (s, 3, Me), 3.63 (s, 3, OMe), 3.6–3.7 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ), 5.24 (s, 1, OH), 6.8–7.6 (m, 9, H arom. et vinyl.).

#### Déshydratation du dihydronaphtol 6b en naphthalène 7b

Le composé 6b a été déshydraté par distillation azéotropique de manière identique aux composés 3 (voir plus haut). Le résidu d'évaporation a été distillé sous vide et le composé 7b (E, 170–175°) recueilli (Rdt. 68%).

Méthyl-6 phényl-1 naphthalènecarboxylate-2 de méthyle (7b). ( $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ). Analyse. IR (film): 1725  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN: 2.46 (s, 3, Me), 3.57 (s, 3, OMe), 7.0–8.0 (m, 10, H arom.).

#### Aromatisation des dihydronaphtol 6 en naphthalènes 7

Des mélanges de 1 mmole de composé 4 (0.26 g) ou 4b (0.28 g) avec 0.3 g de soufre sublimé ont été placés dans un bain métallique préchauffé à 230° pendant 15 min. Les mélanges refroidis ont été extraits avec 10 ml de benzène bouillant; après refroidissement et filtration, les solutions ont été évaporées sous vide et les résidus examinés en IR et RMN, se sont montrés identiques aux composés 7a et 7b.

**Expérience 9**

Le semi-solide obtenu a été dissous dans l'éthanol bouillant. Après refroidissement et évaporation partielle lente de la solution, le solide formé a été filtré et recristallisé dans l'éthanol absolu pour donner le composé déshydraté 8.

**Méthyl-6 phényl-1 naphthalènedicarbonitrile-2,3 (8).**  
(C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>). Analyse. F = 174–176°. IR (CHCl<sub>3</sub>): 2225 cm<sup>-1</sup> (CN). RMN: 2.58 (s, 3, Me), 7.2–8.3 (m, 9, H arom.).

**BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1</sup>M. Pfau, S. Combrisson, J. E. Rowe, Jr. et N. D. Heindel, *Tetrahedron* **34**, 3459 (1978).
- <sup>2</sup>E. Block et R. Stevenson, *Chem. Comm.* 711 (1971); *Ibid. J. Chem. Soc. Perkin I*, 308 (1973).
- <sup>3</sup>M. Pfau, E. W. Sarver et N. D. Heindel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 183 (1973).
- <sup>4</sup>J. Sauer, *Angew. Chem. Intern. Edn.* **6**, 16 (1967).
- <sup>5</sup>K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4092 (1973); N. D. Epotis, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **95**, 5624 (1973); O. Eisenstein, J. M. Lefour, Nguyêñ Anh et R. F. Hudson, *Tetrahedron* **33**, 523 (1977).
- <sup>6</sup>N. C. Yang et C. Rivas, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2213 (1961); M. Pfau, N. D. Heindel et T. F. Lemke, *C. R. Acad. Sci., Paris* **261**, 1017 (1965); F. Nerdel et W. Brodowski, *Chem. Ber.* **101**, 1398 (1968); N. D. Heindel, E. W. Sarver et M. Pfau, *Tetrahedron Letters* 3579 (1968); K. R. Huffman, M. Loy, W. A. Henderson, Jr. et E. F. Ullman, *J. Org. Chem.* **33**, 3469 (1968); K. F. Cohen, J. T. Pinhey et R. J. Smith, *Tetrahedron Letters* 4729 (1968); S. M. Mellows et P. G. Sammes, *Chem. Comm.* 21 (1971); B. J. Arnold, S. M. Mellows et P. G. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1266 (1973); Z. Horii, Y. Hori, F. Kanazawa et C. Iwata, *Chem. Pharm. Bull.* **22**, 736 (1974); Y. Ogata et K. Takagi, *J. Org. Chem.* **39**, 1385 (1974); B. J. Arnold, S. M. Mellows, P. G. Sammes et T. W. Wallace, *J. Chem. Soc. Perkin I* 401 (1974); D. M. Findlay et M. F. Tchir, *Chem. Comm.* 514 (1974); P. G. Sammes et T. W. Wallace, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1845 (1975).
- <sup>7</sup>*Organic Syntheses, Coll. Vol. 3*, p. 729. Wiley, New York (1955).