

Photochimie *

II. Photoisomérisation de composés aromatiques A. Composés aromatiques à six chaînons

par Alain Lablache-Combier

*(Laboratoire de chimie organique physique,
Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36,
59650 Villeneuve-d'Ascq)*

Un des grands problèmes de la photophysique est de connaître le devenir de l'énergie absorbée par une molécule photoexcitée. Très souvent la somme des rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence est, même à basse température, inférieure à 1. Une partie de l'énergie électronique est donc dissipée par des transitions non radiatives (1). Ce terme englobe à la fois la transformation d'énergie électronique en énergie thermique ainsi que les réactions photochimiques que subit la molécule photoexcitée considérée. Parmi elles, se trouvent les photoisomérisations. Depuis la dernière décennie on s'est en effet aperçu que ces réactions sont fréquentes et que leur rendement quantique correspond quelquefois à celui des transitions non radiatives (2). Les composés susceptibles de subir des réactions de photoisomérisation sont de structure très variée. Certains conduisent par irradiation à des produits de réarrangement de façon irréversible. Ce type de réaction est très fréquent. Ceci a lieu par exemple dans le cas des diénones (3), du cis stilbène (4), des N-oxydes aromatiques (5), des cétones possédant un hydrogène aliphatique en γ (6). D'autres sont le siège de réactions réversibles soit thermiquement, soit photochimiquement et ont d'ailleurs de ce fait, quelquefois, des propriétés photochromiques. Ceci se produit par exemple pour les corps :

- capables de conduire à des tautomères (7) (dérivés aromatiques orthonitrés, cétones aromatiques photoénolisables) ;
- possédant une liaison double isomérisable (8) (oléfines, dérivés azoaromatiques, imines...) ;
- susceptibles de subir des réactions réversibles d'ouverture de cycle (9) (spiropyranes) ou de cyclisation (9) (nitrones, oxydes d'indénones...).

Tous les corps donnant des réactions électrocycliques (10) par voie photochimique appartiennent à la

* Le premier article de cette série a été publié dans le fascicule 5 de l'Actualité Chimique (Octobre 1973).

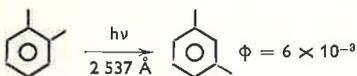
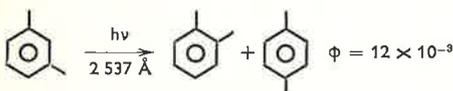
catégorie des corps photoisomérisables. Il en est de même de ceux qui peuvent, par irradiation, conduire à des réarrangements sigmatropiques (11).

Certains composés aromatiques sont photoisomérisables. Pour les uns ces réactions se font de façon réversible, pour d'autres, plus rarement d'ailleurs, de façon irréversible.

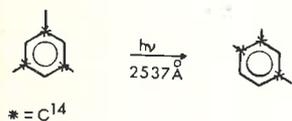
Dans ce premier article nous allons résumer brièvement les travaux effectués sur les photoisomérisations des dérivés aromatiques à 6 chaînons.

Photoréarrangement du benzène (12)

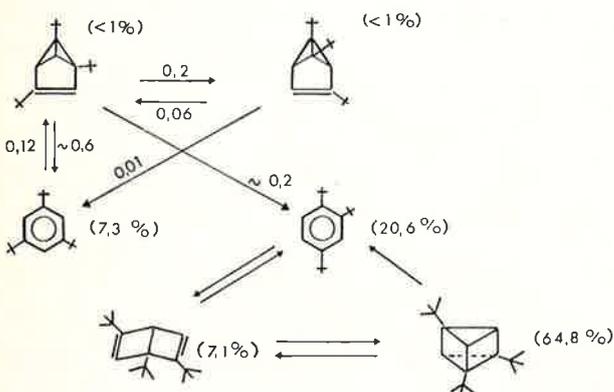
C'est à propos du benzène et de ses dérivés alkylés que fut mis en évidence l'existence de photoisomérisation de dérivés aromatiques. A l'heure actuelle, la photochimie du benzène et de ses dérivés alkylés est de celle des composés aromatiques de loin la plus étudiée et la mieux connue. Dès 1957, Bryce-Smith *et al* ont montré qu'irradié à 2 537 Å, le benzène conduit au fulvène, (13) mais les contributions les plus importantes sur cette question sont dues à Kaplan et à Wilzbach. Ces auteurs ont mis en évidence les réactions suivantes qui ont lieu en phase gaz ou en solution dans l'isopentane (14).



L'orthodiéthylbenzène (14) et l'orthoditertiobutylbenzène (15), irradiés, conduisent également au composé méta correspondant. Wilzbach et Kaplan ont pu prouver de façon certaine que le photoréarrangement ne fait pas intervenir de radicaux alkyles en montrant que les trois méthyles du mésitylène restent fixés au même carbone au cours de la transformation photochimique (16).

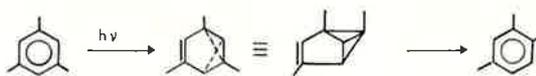


Ces auteurs ont isolé les intermédiaires de ces réactions en irradiant des tritertiobutylbenzènes (17).

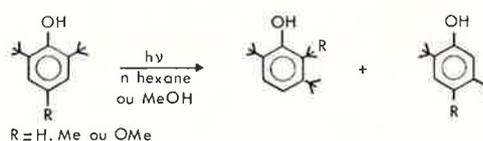


(Les chiffres non entre parenthèses se rapportent aux rendements quantiques; ceux entre parenthèses à la composition du mélange dans l'état photostationnaire.) Van Tamelen et Pappas avaient déjà décrit l'isomérisation du tritertiobutylbenzène en benzène de Dewar (18). Le benzène de Dewar ainsi que plusieurs de ses dérivés

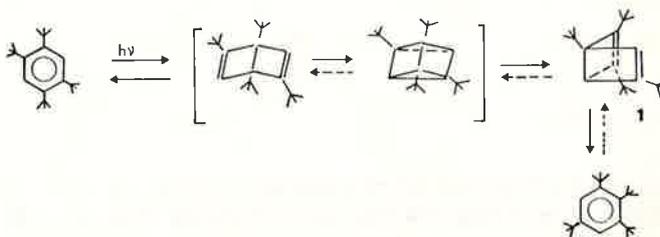
peuvent être synthétisés par des voies non photochimiques (19). Des composés benzvaléniques sont probablement les intermédiaires des réactions d'isomérisation des benzènes substitués dans lesquelles se produisent des réarrangements 1-2, en particulier celles des diméthyl et des diéthylbenzènes. Le schéma suivant rend compte de la photoréaction du mésitylène :



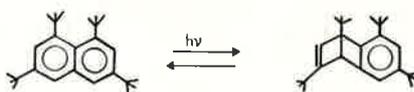
Havinga *et al* invoquent des intermédiaires benzvaléniques pour rendre compte des isomérisations 1-2 des trityl-2, -3, -4 anisole (20), et Griffin pour celle de bitolyles (21). Signalons que la photoisomérisation du ditertiobutyl-2,6 phénol ne passe pas par l'intermédiaire d'un benzvalène mais d'une forme cétonique tautomère (22).



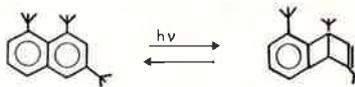
Par contre dans le cas du tétratertiobutylbenzène, la réaction se déroule probablement par le mécanisme suivant (23) :



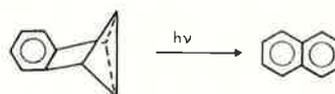
Le benzène de Dewar 1 a été isolé. Tant le tétratertiobutylnaphtalène (24)



que le tritertiobutylnaphtalène (24)

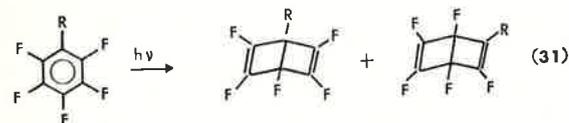
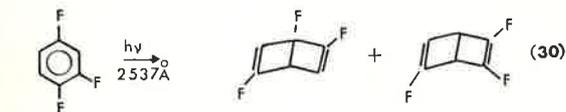
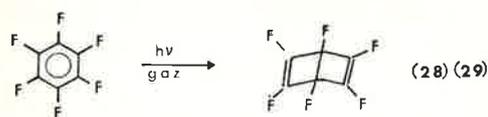


s'isomérisent réversiblement en isomère de Dewar correspondant. Signalons que le naphtvalène — qui a été préparé par insertion d'un carbone (25) — se photoisomérisé en naphtalène (26) :



A 77 °K le naphtalène est obtenu directement à l'état triplet à partir d'un état singulet électroniquement excité du naphtvalène, ce qui est a priori peu courant. La photoisomérisation en phase vapeur de l'azulène en naphtalène a été reportée, mais aucun mécanisme n'a été postulé (27).

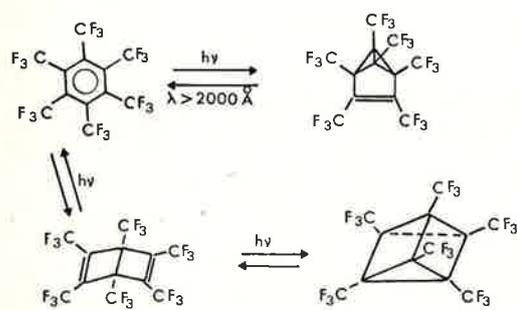
Des benzènes de Dewar sont également obtenus par irradiation des composés suivants :



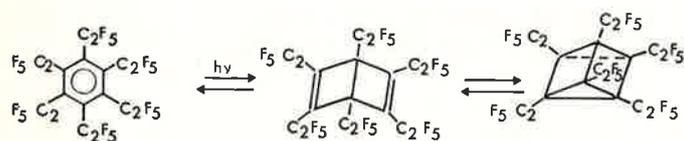
R = H, CF₃, Me, OMe

La réaction ne se produit pas quand R = Cl ou -CH=CH₂.

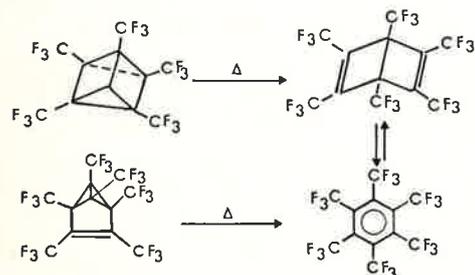
L'hexakis (trifluorométhyl) benzène conduit par photolyse dans le fluoro-*n*-pentane à un benzvalène et à un benzène de Dewar (32, 33).



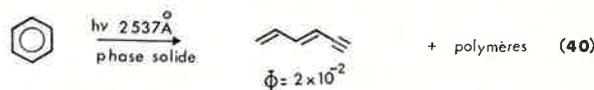
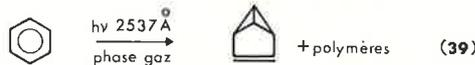
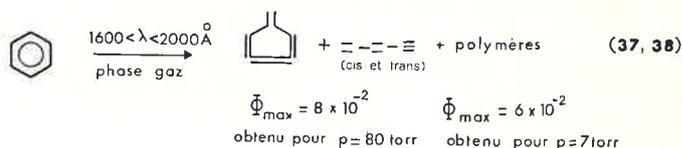
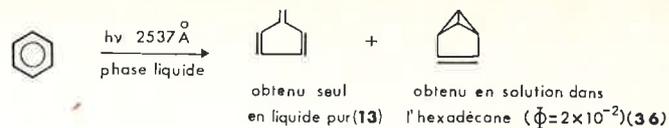
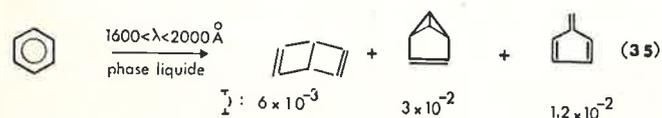
L'hexakis pentafluoroéthylbenzène ne donne pas de benzvalène, mais uniquement le benzène de Dewar et le prismane correspondant (32) :



Signalons que l'hexakis (trifluorométhyl) benzène chauffé à 400° conduit au benzène de Dewar correspondant (34). Cette réaction est interdite par les règles de symétrie et n'a lieu que parce qu'elle s'accompagne d'une diminution des contraintes stériques : la thermolyse de ces composés peut être résumée par le schéma suivant (32) :



Le benzène lui-même se photoisomérisé :

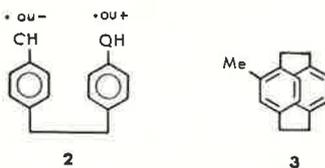


La photoisomérisation du tridéutério-1,3,5 benzène s'explique en admettant comme intermédiaire un benzvalène (41) :

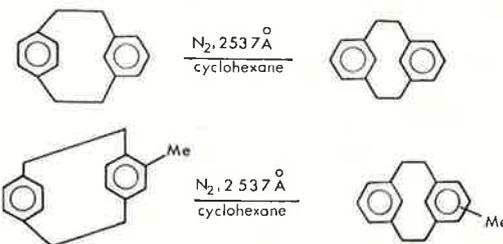


Le benzène de Dewar se formerait à partir du second état excité S₂ du benzène (42), alors que le benzvalène impliquerait le plus bas niveau excité singulet, peut-être excité en vibration (43), à moins qu'il ne soit obtenu à partir de l'état fondamental vibrationnellement excité (12, 37). L'isomérisation aurait lieu à partir du triplet dans le cas de l'orthoxylène (44). Il est connu depuis longtemps que les 2,2-paracyclophanes s'ouvrent par irradiation dans un solvant tel que le méthanol (45).

La photoracémisation en solution de [2.2]paracyclophanes substitués ne fait pas intervenir d'intermédiaire de type benzvalénique mais des entités analogues à 2 dans le cas de 3 (46).

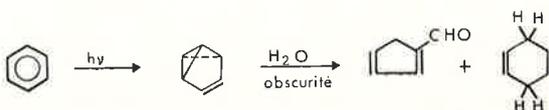


Par contre les isomérisations suivantes :

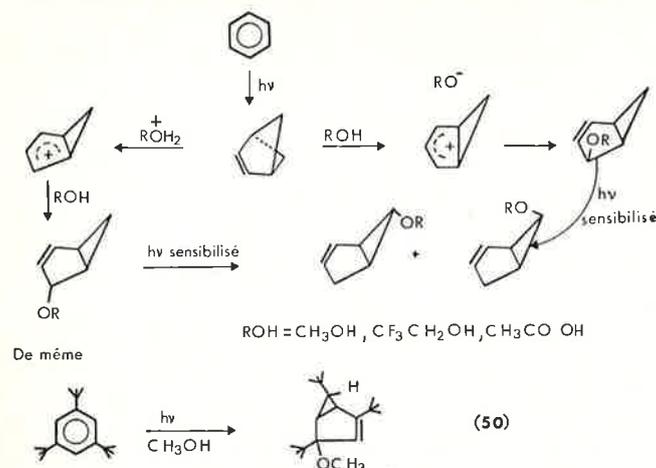


passent probablement par un intermédiaire de valence du benzène (47).

Les intermédiaires benzvaléniques ont pu, dans certains cas, être piégés par l'eau (48) :

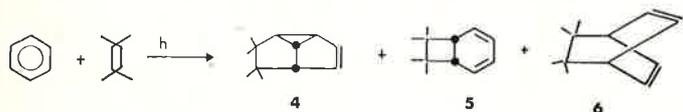


par des solvants hydroxylés acides (49) :



Par contre, les réactions d'addition du benzène avec les oléfines ne font pas intervenir les isomères de valence du benzène mais se forment directement à partir d'états photoexcités (51).

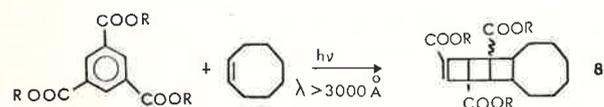
Les produits de photoaddition 1-3 du benzène 4 avec des oléfines se forment probablement à partir du singulet $^1B_{2u}$ du benzène (52), alors que les produits d'addition 1-2 5 et 1-4 6 sont obtenus soit par photoexcitation de l'oléfine, soit à partir du benzène à l'état triplet (53), soit à partir d'un complexe excité (exciplexe) formé par interaction entre le benzène à l'état singulet et l'oléfine à l'état fondamental (54) :



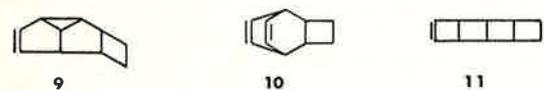
Le biradical 7 a été postulé comme intermédiaire réactionnel conduisant au benzvalène, au fulvène et aux produits d'addition 1-3 avec les oléfines de type 4 (43, 55).



Signalons que certains dérivés du benzène semblent donner des produits d'addition tétracyclique de type 8 (56) :



bien que les produits de photoaddition du benzène avec le cyclobutène soient 9 et 10 et non 11, comme Srinivasan l'avait initialement proposé (57).

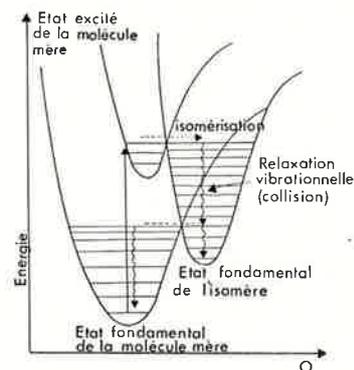


La réaction d'addition de l'acide trimésique fait probablement intervenir un exciplexe. Elle s'accompagne d'une photoisomérisation du produit de départ qui passe vraisemblablement par un benzène de Dewar (56).

Les réactions de photoaddition du benzène avec l'anhydride maléique, avec la maléimide, avec les amines ou le pyrrole ne font pas non plus intervenir d'isomère de valence (58).

Dans le cas du benzène et de certains de ses dérivés, toluène, *o*-xylène, fluorobenzène, la somme des rendements quantiques de fluorescence, de passage intersystème et de photoisomérisation est très proche de l'unité (44). Les transitions non radiatives de ces produits sont donc dues à des photoisomérisations.

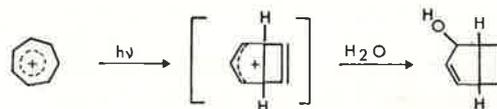
Noyes résume ces isomérisations par le schéma suivant (2) : l'isomère de valence — qui est un composé obtenu à l'état fondamental, mais est thermodynamiquement instable — agit selon lui comme une marche intermédiaire et facilite ainsi le retour à l'état fondamental du composé considéré photoexcité. Une transition entre 2 niveaux est d'autant plus facile que leur différence d'énergie est plus faible.



Ces réactions de photoisomérisation ne sont pas propres au benzène. Il a pu en effet être montré que d'autres dérivés aromatiques sont le siège de telles réactions. Dans la majorité des cas leur mécanisme est beaucoup moins bien connu et le problème de la nature des intermédiaires demeure posé.

Ions aromatiques

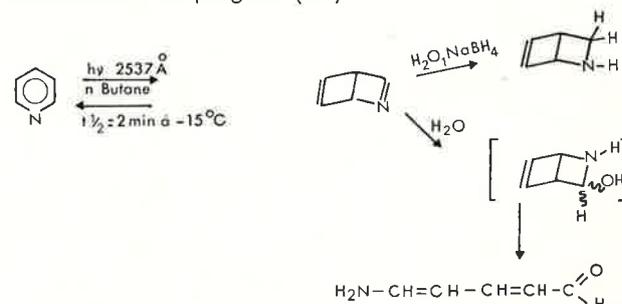
L'ion tropylium se photoréarrange en un « ion tropylium de Dewar » qui s'hydrate spontanément (59) :



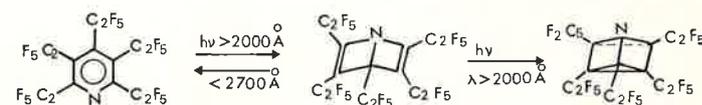
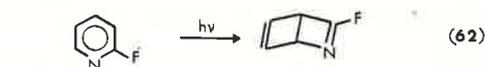
Ni les anions cyclopentadiényles ou cyclononatétrényles, ni le dianion octatétrényle ne se photoisomérisent (18).

Pyridine

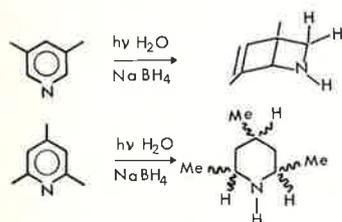
La pyridine est une molécule qui n'émet aucun rayonnement, seuls certains de ces dérivés fluorescent ou phosphorescent (60). Irradiée dans du *n*-butane à -15°C , la pyridine conduit à de la pyridine de Dewar qui a pu être caractérisée et piégée (61).



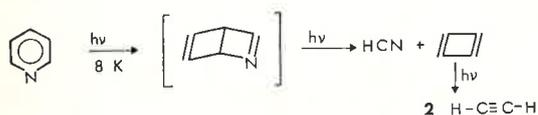
Des pyridines de Dewar se forment également dans les cas suivants :



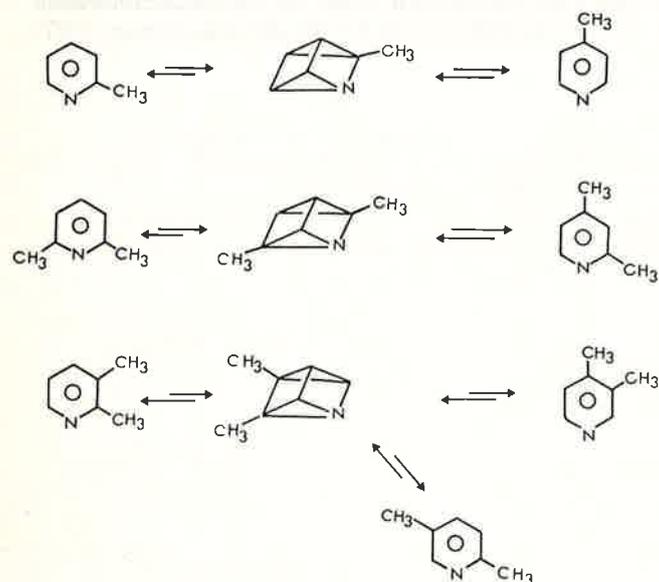
Dans le dernier cas, un azaprismane est obtenu par photolyse de la pyridine de Dewar. Contrairement au benzène perfluoré, la pentafluoropyridine est photostable (64). Une pyridine de Dewar a été piégée par NaBH_4 lors de l'irradiation de la 3,5-lutidine, mais dans celui de la 2,4,6-collidine seule la pipéridine correspondante est obtenue (62) :



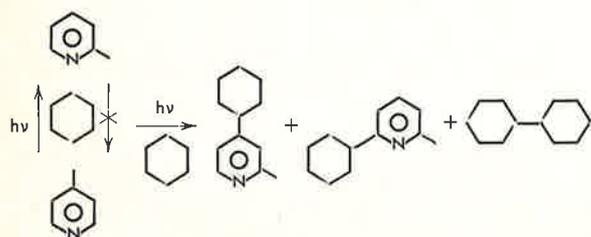
La pyridine de Dewar irradiée à 8K dans une matrice d'argon se décompose (65) :



La pyridine irradiée en phase vapeur à 25 °C et à 260 °C avec des radiations de 2 139 et 2 288 Å se décompose en HCN et en acétylène (66). Les picolines s'isomérisent lorsqu'elles sont irradiées en phase gazeuse. D'après Roebke, la picoline-2 irradiée à 1-1,5 Torr, conduit aux picolines-3 et -4 (67). Caplain et Lablache-Combier (68) ont montré qu'à 10 Torr il y a interconversion entre les atomes 2 ou 6 et 4, 3 et 5 ou 2 et 6 du cycle pyridinique. Ceci exclut qu'à cette pression un azabenzvalène soit l'intermédiaire de la réaction, il ne peut conduire qu'à des isomérisations 1-2. Les photoréactions peuvent s'expliquer par le schéma suivant :

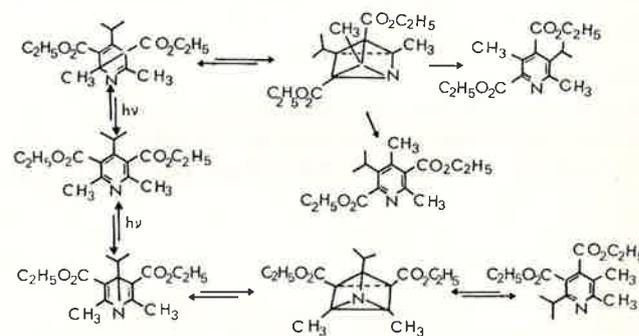


Le fait qu'irradiées dans du cyclohexane, les picolines-2 et -4 conduisent uniquement à des pyridines méthylées en 2 n'est pas en désaccord avec ce mécanisme (69).



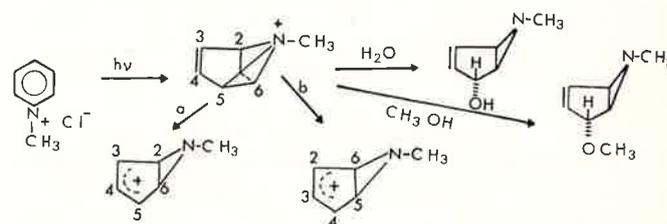
On peut montrer que la picoline-4 ne se réarrange pas en picoline-2 avant de réagir avec le cyclohexane bien qu'en phase liquide la picoline-4 s'isomérise en picoline-2. La réaction inverse n'a pas lieu. Ceci est peut-être dû au fait que la photoisomérisation de la picoline-2 a lieu à partir d'états vibrationnellement excités (67), ce qui expliquerait la différence des résultats obtenus en phase vapeur à des pressions différentes par Roebke (67) et par Caplain et Lablache-Combier (68).

Signalons qu'en solution dans CH_3CN le photoréarrangement des alkyropydines est plus complexe qu'en phase vapeur et qu'un effet de température se produit dans ce solvant (62). Les alkyropydines sont également le siège de réactions de photodéalkylation : en phase vapeur les picolines conduisent par irradiation à de la pyridine et la picoline-2 à de la lutidine-2,4 (68) ; la présence de radicaux méthylés a été mise en évidence par R.P.E. lors de l'irradiation des picolines et des lutidines dans CD_3OD à 93K. Des radicaux éthyles se forment lors de l'irradiation dans les mêmes conditions d'éthyl-2 et d'éthyl-4 pyridine (70). Il n'est pas possible à l'heure actuelle de savoir s'il existe un lien entre les réactions de photodéalkylation et de photoisomérisation, mais il faut noter que le phénomène de photodéalkylation n'a été mis en évidence que dans le cas des alkyropydines (70). Il est probable que le photoréarrangement des dicarboalcoxy-3,5-pyridines passe par l'intermédiaire d'azaprismanes formés à partir de pyridine de Dewar (71), mais aucun des intermédiaires postulés dans le schéma suivant n'a pu être isolé.



Par opposition au naphthalène, ni la quinoléine, ni l'isoquinoléine, ni leurs dérivés alkylés ne se réarrangent par irradiation (72). L'acridine, la phénanthridine ou leurs homologues supérieurs semblent comme l'antracène, le phénanthrène et la quasi-totalité des composés aromatiques à plus de 3 cycles, ne pas être photoisomérisables (72).

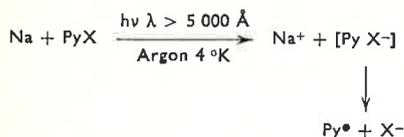
Lorsque son azote est quaternarisé, la pyridine a un comportement différent de celui qu'elle possède quand son doublet est partagé : en effet, le chlorure de méthylpyridinium photoexcité dans un état $\pi\pi^*$ conduit à un ozonia benzvalène qui peut être piégé par l'eau ou le méthanol (73).



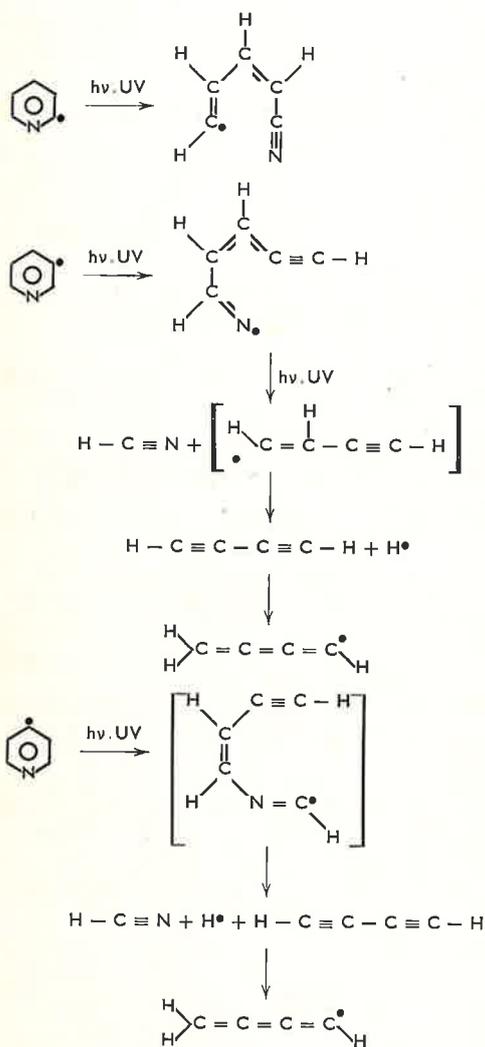
Les réactions du dérivé 3,4,5-tridéutérié et de divers chlorure de méthylpicoliniums et méthyllutidiniums montrent que les ozoniabenzvalènes conduisent à des cations qui réagissent avec le nucléophile soit par le chemin a — il n'y a pas dans ce cas d'isomérisation — soit

par le chemin *b* qui conduit à une isomérisation des atomes du cycle de départ.
Ces expériences prouvent que la pyridine de Dewar est formée à partir d'un état $n\pi^*$ et que, lorsqu'une telle transition est supprimée, le comportement photochimique de la pyridine se rapproche de celui du benzène.

Les radicaux pyridiles ont été récemment préparés (74) :



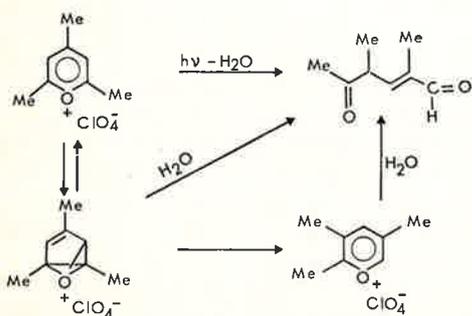
Ces radicaux se coupent par irradiation (75) :



Perchlorates de pyryliums

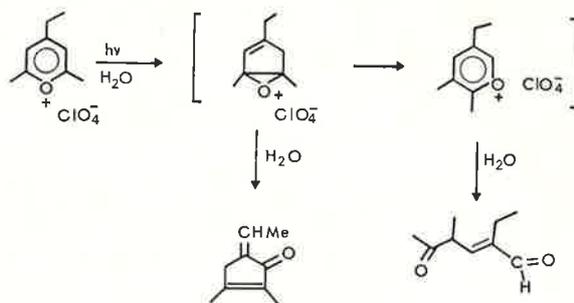
Les cations pyryliums sont aromatiques et se réarrangent par irradiation.

Le perchlorate de triméthyl-2,4,6 pyrylium irradié dans l'eau est transformé en une aldéhyde : Bartrop pense que la réaction passe par l'intermédiaire d'un oxoniabenzvalène qui, soit s'hydrolyserait, soit

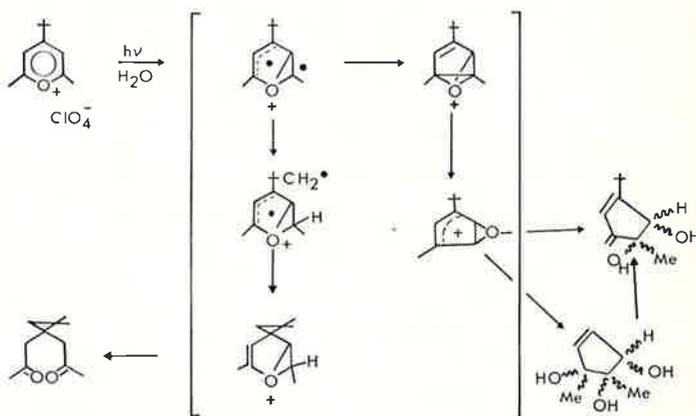


conduirait à un isomère, non méthyé en 2 qui s'hydrolyserait spontanément (76).

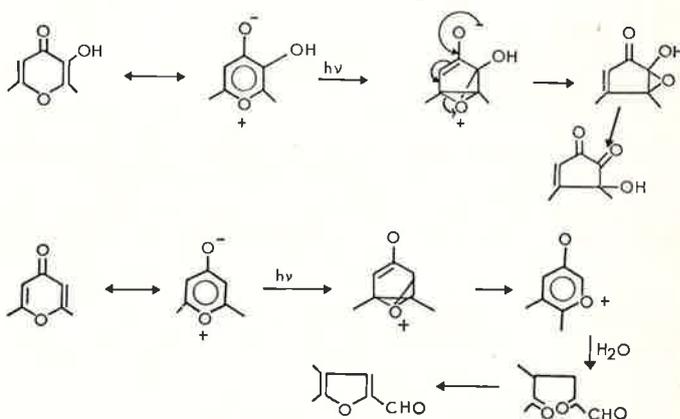
La photohydratation du perchlorate d'éthyl-4 diméthyl-2,6 pyrylium se déroulerait de façon analogue (77) :



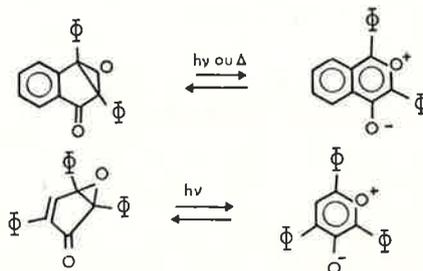
La réaction suivante (78) est en faveur de l'hypothèse de la formation d'un oxoniabenzvalène lors de l'irradiation d'un perchlorate de pyrylium. Aucune aldéhyde ne se forme dans ce cas. Ces réactions auraient lieu à partir d'un état $\pi\pi^*$:



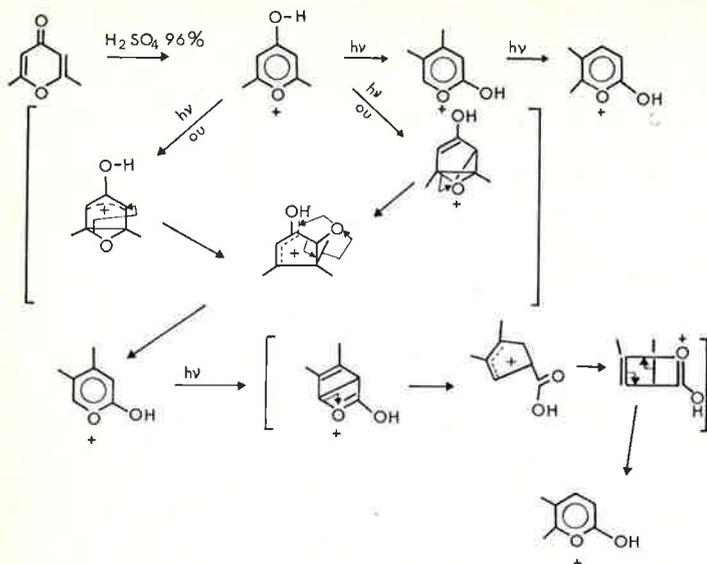
D'après Bartrop, les photoréactions de certaines γ -pyrones auraient lieu par un mécanisme similaire (78) :



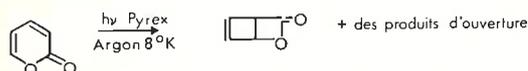
La réaction photochimique d'ouverture des oxydes d'indénone peut être réversible. Par exemple (79) :



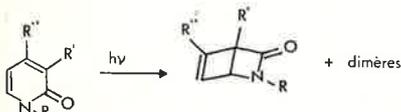
La réaction de la diméthyl-2,6 γ -pyrone ferait également intervenir un oxoniabenzvalène (80).



Le fait que l' α -pyrone conduise à un composé bicyclique par irradiation à 8 K (81), rend vraisemblable le mécanisme invoqué pour expliquer la photoisomérisation de l'ion diméthyl-4,5 hydroxy-2 pyrylium, produit primaire de la réaction précédente :



Signalons que la pyridone-2 subit une réaction similaire (82) :

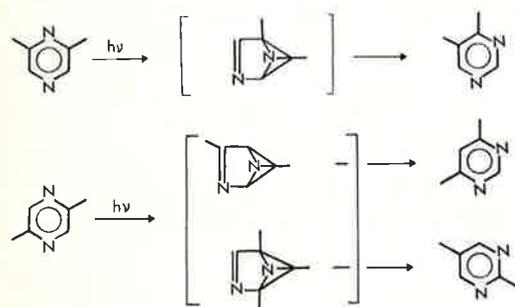


Diazines

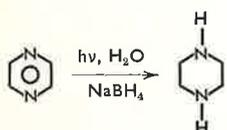
Les diazines se photoisomérisent



De l'étude de l'isomérisation de la diméthyl-2,6 pyrazine et de la diméthyl-2,5 pyrazine, il découle que les intermédiaires les plus probables de ces réactions d'isomérisation 1-2 sont des diazabenzvalènes (83, 84) :

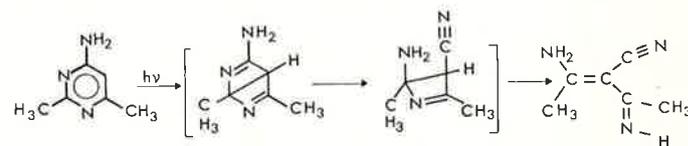


L'irradiation de la pyrazine en présence de NaBH_4 ne conduit qu'à un produit totalement saturé (61).



Ce résultat met en doute la formation de pyrazine de Dewar dans ce cas.

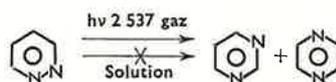
De l'étude de l'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur l'isomérisation de la pyrazine en pyrimidine et vice versa, il découle que la réaction se fait plus facilement par un état excité $\pi\pi^*$ que par un état $n\pi^*$ (85). Ceci est à rapprocher des observations effectuées dans le cas de la pyridine : l'azabenzvalène ne se forme que lorsque l'azote est méthylé. $\text{Hg}(6^3\text{P}_1)$ sensibilisant les réactions d'isomérisation de ces diazines, il est possible qu'elles aient lieu à partir d'un état triplet (86). L'ouverture de la diméthyl-2,6 amino-4 pyrimidine en milieu aqueux alcalin (pH 8-9) a, elle, probablement lieu par l'intermédiaire d'un diazacyclohexadiène (87).



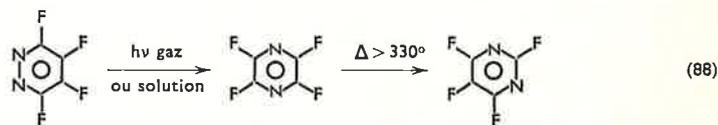
Aucune isomérisation photochimique de quinoxaline, de phénazine ou de benzopyrimidine n'a été mise en évidence.

Pyridazine

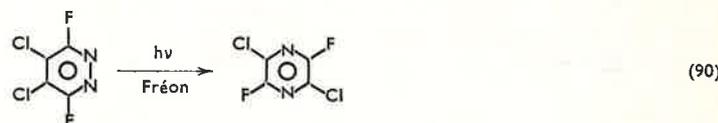
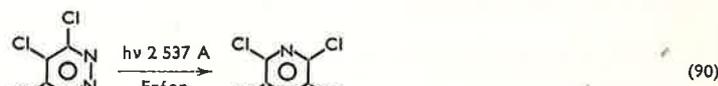
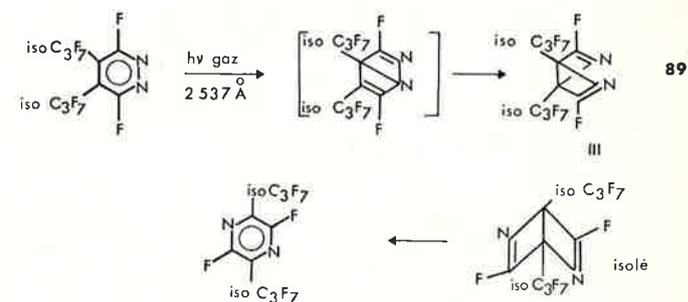
La pyridazine irradiée en phase gaz se photoisomérisé (84).



Des dérivés perhalogènes de la pyridazine se réarrangent — probablement par l'intermédiaire de pyridazines de Dewar (72).

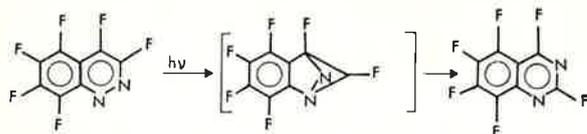


La dernière réaction a également lieu photochimiquement, mais dans ce cas, elle est très lente.

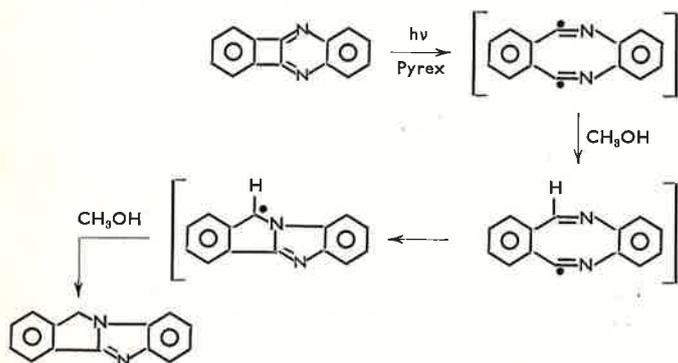


Ces 4 derniers réarrangements ne font probablement pas intervenir de diazaprismans et se font à partir d'état $n\pi^*$. Les 2 dernières réactions ont lieu même à 77 K. Les difluoro-3,6, dichloro-3,6, dihydroxy-3,6 et tétrakis pentafluoroéthylpyridazines ne se réarrangent pas en pyrazine (90); aucune raison de leur photostabilité ne peut être donnée à l'heure actuelle. Seul des composés aromatiques azotés à 6 chaînons polynucléaires l'hexafluorocinnoline se photoisomérisé : la

réaction fait peut-être intervenir un intermédiaire de type benzvalénique (91) :



Signalons enfin l'isomérisation d'un système polycyclique, diazoté dont le mécanisme réactionnel est totalement différent de ceux qui ont été discutés plus haut (92).



Conclusion

Nous avons limité notre étude aux réactions dans lesquelles le cycle lui-même s'isomérise. Les réactions de photo Fries, par exemple, n'ont volontairement pas été mentionnées (72).

Cette mise au point montre que les réactions de photoisomérisation de dérivés aromatiques à 6 chaînons sont fréquentes, mais que nos connaissances sont encore limitées.

Dans de nombreux cas les intermédiaires réactionnels n'ont été que postulés par analogie avec ce qui se passe pour le benzène, cas qui est le mieux connu.

Il n'est pas possible de prévoir *a priori* comment se fera le réarrangement, ni d'expliquer pourquoi il se produit dans certains cas et non dans d'autres.

Dans l'article suivant nous verrons que ces réactions de photoréarrangement ne sont pas spécifiques au système aromatique à 6 chaînons, mais se produisent également dans le cas de composés à 5 chaînons.

L'auteur remercie le Dr Jean Kossanyi d'avoir corrigé le manuscrit de cet article.

Bibliographie

- (1) Pour une revue sur l'aspect théorique des transitions non radiatives voir : J. Jortner, S. A. Rice et R. M. Hochstrasser in *Advances in Photochemistry*, J. N. Pitts Jr, G. S. Hammond et W. A. Noyes Jr, Interscience Publishers, New York, 1969, 7, 149.
- (2) Pour une revue sur « Isomerization as a route for radiation-less transitions » voir : D. D. Phillips, J. Lemaire, C. S. Burton and W. A. Noyes Jr in *Advances in Photochemistry*, W. A. Noyes Jr, G. S. Hammond et J. N. Pitts Jr, Interscience Publishers, New York, 1968, 5, 329.
- (3) H. E. Zimmerman in *Advances in Photochemistry*, W. A. Noyes Jr, G. S. Hammond et J. N. Pitts Jr, Interscience Publishers, New York, 1963, 1, 183.
- (4) F. R. Stermitz, in *Organic Photochemistry*, O. L. Chapman, éditeur Marcel Dekker Inc., New York, N.Y., 1967, 1, 248.
- (5) G. G. Spence, E. C. Taylor et O. Buchardt, *Chem. Rev.*, 1970, 70, 242.
- (6) M. Mousseron-Canet et J. C. Mani. *Photochimie*

- et réactions moléculaires, Dunod, Paris, 1969, p. 128.
- (7) J. D. Margerum et L. J. Milles in *Photochromism*, G. H. Brown éditeur. Techniques of Chemistry, vol. III, A. Weissberger, éditeur de la série, Wiley, Interscience, New York, N.Y., 1971, p. 558.
- (8) D. L. Ross et J. Blanc in *Photochromism*, *Ibid*, p. 471.
- (9) R. C. Bertelson in *Photochromism*, *Ibid*, p. 49.
- (10) Nguyen-Trong-Anh, Les Règles de Woodward-Hoffmann, Ediscience, Paris, 1970, p. 15.
- (11) *Ibid*, p. 45.
- (12) Pour une revue sur les isomérisations photochimiques du noyau benzénique voir : N. Ivanoff et F. Lahmani in *Éléments de photochimie avancée*, P. Courtot, éditeur, Hermann, Paris, 1972, p. 131.
- (13) J. M. Blair et D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 1957, p. 287.
- H. J. F. Angus, J. M. Blair et D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2003.
- (14) K. E. Wilzbach et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5281.
- (15) A. W. Burgstahler et P. L. Chien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2940.
- A. W. Burstahler, P. L. Chien et M. O. Abdel Rahman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5281.
- (16) L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown et S. S. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 675.
- (17) K. E. Wilzbach et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4004.
- I. E. Den Besten, L. Kaplan et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5868.
- (18) E. E. Van Tamelen et S. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3799.
- (19) E. E. Van Tamelen, *Accounts of Chem. Research*, 1972, 5, 186.
- E. E. Van Tamelen, S. P. Pappas et K. L. Kirk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6092.
- (20) G. Lodder, P. E. J. Du-Mée et E. Havinga, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5949.
- (21) U. Mende, J. L. Laseter et G. W. Griffin, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3747.
- (22) T. Marsuura et Y. Kitaura, *Tetrahedron*, 1969, 25, 4501.
- T. Matsuura, Y. Hiromoto, A. Okada et K. Ogura, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3727.
- (23) E. M. Arnett et J. M. Bollinger, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3803.
- (24) W. L. Mandella et R. W. Franck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 971.
- (25) T. J. Katz, E. J. Wang et N. Acton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3782.
- (26) N. J. Turro, P. Lechtken, A. Lyons, R. R. Hautala, E. Carnahan et T. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 2036.
- (27) J. Olmsted, III, *Mol. Photochem.*, 1969, 1, 339.
- (28) I. Haller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 2070.
- J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 1117.
- (29) G. Camaggi, F. Gozzo et G. B. Cevidalli, *Chem. Comm.*, 1966, p. 313.
- A. Bergomi et F. Gozzo, *La Chimica e l'industria*, 1968, 50, 745.
- (30) G. P. Semeluk et R. D. S. Stevens, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1720.
- (31) E. Ratajczak, *Roczniki Chem.*, 1970, 44, 447.
- (32) M. G. Barlow, R. N. Haszeldine et R. Hubbard, *Chem. Comm.*, 1969, p. 202.
- (33) D. M. Lemal, J. V. Staros et V. Austel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3374.
- (34) E. D. Clifton, W. T. Flowers et R. N. Haszeldine, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1216.
- (35) H. R. Ward et J. S. Wishnok, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1085.

- (36) K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1031.
- (37) H. R. Ward, J. S. Wishnok et P. D. Sherman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 162.
H. R. Ward et J. S. Wishnok, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5353.
- (38) L. Kaplan et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1030.
L. Kaplan, S. P. Walch et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5646.
- (39) L. Kaplan et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3291.
- (40) E. Migirdicyan, *J. Chim. Phys.*, 1966, **63**, 520.
- (41) K. E. Wilzbach, A. L. Harkness et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **90**, 1116.
- (42) D. Bryce-Smith, A. Gilbert et D. A. Robinson, *Angewandte Chemie* (Int. Ed. in English), 1971, **10**, 745.
- (43) J. Jano et Y. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, 1968, p. 2185.
- (44) W. A. Noyes et C. S. Burton, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 146.
- (45) R. C. Helgeson et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 509.
H. J. Reich et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3517.
- (46) M. H. Delton et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7623.
- (47) M. H. Delton, R. E. Gilman et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2329.
- (48) L. Kaplan, L. A. Wendling et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3819, 3821.
- (49) L. Kaplan, D. J. Rausch et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8638 et références citées dans cet article.
- (50) L. Kaplan, J. S. Ritscher et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2881.
- (51) A. Gilbert dans *Specialist Periodical Reports Photochemistry*, The Chemical Society, London, 1972, **3**, 571.
- (52) A. Morikawa, S. Brownstein et R. J. Cvetanovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1471.
- (53) D. Bryce-Smith, *Chem. Comm.*, 1969, p. 806.
- (54) K. E. Wilzbach et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2073 et références citées dans cet article.
- (55) D. Bryce-Smith et H. C. Longuet-Higgins, *Chem. Comm.*, 1966, p. 593.
- (56) J. Katsuhara, T. Nakanura, A. Shimizu, Y. Shigemitsu et Y. Odaira, *Chem. Lett.*, 1972, p. 1215.
- (57) R. Srinivasan, *I.B.M. J. Res. Develop.*, 1971, **15**, 34; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3555.
- (58) A. Lablache-Combier, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 4791.
- (59) E. E. Van Tamelen, T. M. Cole, R. Greeley et H. Schumacher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **90**, 1372.
- (60) R. J. Hoover et M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6508.
- (61) K. E. Wilzbach et D. J. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2178.
- (62) K. E. Wilzbach et D. J. Rausch, résultats non publiés.
- (63) M. G. Barlow, J. G. Dingwall et R. N. Haszeldine, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1580.
- (64) R. E. Banks, W. M. Cheng, R. N. Haszeldine et G. Shaw, *J. Chem. Soc.*, C 1970, p. 55.
- (65) O. L. Chapmann, C. L. McIntosh et J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 616.
- (66) E. Mathias et J. Heicklen, *Mol. Photochem.*, 1972, **4**, 483.
- (67) W. Roebke, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 4198.
- (68) S. Caplain et A. Lablache-Combier, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1247.
- (69) S. Caplain, J. P. Catteau et A. Lablache-Combier, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1475.
- (70) G. Allan, A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combier, résultats non publiés.
- (71) T. J. Van Bergen et R. M. Kellog, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8451.
- (72) A. Lablache-Combier dans *Éléments de photochimie avancée*, P. Courtot Éditeur, Hermann, Paris, 1972, p. 289.
- (73) L. Kaplan, J. W. Pavlik et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3283.
- (74) P. H. Kasai et D. McLeod Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 720.
- (75) P. H. Kasai et D. McLeod Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6085.
- (76) J. A. Barltrop, K. Dawes, A. C. Day et A. J. H. Summers, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1240.
- (77) J. A. Barltrop, K. Dawes, A. C. Day, S. J. N. Nuttall et A. J. H. Summers, *Chem. Comm.*, 1973, p. 410.
- (78) J. A. Barltrop, K. Dawes, A. C. Day et A. J. H. Summers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2406.
- (79) E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3529, Réf. 9, p. 375.
- (80) J. W. Pavlik et E. L. Clénnan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1697.
- (81) O. L. Chapman, C. L. McIntosh et J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 244.
R. G. S. Pong et J. S. Shirk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 247.
- (82) R. C. de Selms et W. R. Schleigh, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3563.
- (83) F. Lahmani, N. Ivanoff et M. Magat, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1966, **263**, 1005.
F. Lahmani et N. Ivanoff, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3913.
- (84) F. Lahmani, Thèse Orsay, 1970.
- (85) M. Magat, N. Ivanoff, F. Lahmani et M. P. Pileni, « Transition non radiative dans les molécules », *Compte Rendu de la 20^e réunion annuelle de la Société de Chimie Physique*, Paris, 1971, p. 212.
- (86) F. Lahmani et N. Ivanoff, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 2245.
- (87) K. L. Wierzchowski, D. Shugar et A. R. Katrisky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 827.
K. L. Wierzchowski et D. Shugar, *Photochem. and Photobio.*, 1963, **2**, 377.
- (88) C. G. Allison, R. D. Chambers, Yu A. Cheburkov, J. A. H. McBride et W. R. K. Musgrave, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1200.
- (89) R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave et K. C. Srivastava, *Chem. Comm.*, 1971, p. 264.
- (90) D. W. Johnson, V. Austel, R. S. Feld et D. M. Lemal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7505.
- (91) R. D. Chambers, J. A. H. McBride et W. K. R. Musgrave, *Chem. Comm.*, 1970, p. 739.
- (92) J. I. Sarkisian et R. W. Binkley, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 1229.