

Photochimie. III. Composés carbonylés (2^e partie)

par Jean Kossanyi et Bernard Furth

(Laboratoire de chimie organique structurale,
Bâtiment F, Université de Paris VI, 4, place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05)

IV. Cétones éthyléniques conjuguées

La présence des deux chromophores conjugués augmente les possibilités de réactions puisque peuvent s'ajouter celles des doubles liaisons (photodimérisation, photoisomérisation) aux réactions du carbonyle. La position du maximum d'absorption de la bande $\pi^* \leftarrow \pi$ des cétones éthyléniques peut être calculée simplement à l'aide des règles bien connues de Woodward et de Fieser.

Le premier effet de la conjugaison est d'avoir des états excités dans lesquels le carbonyle ne fait plus un angle de 20-27° avec le plan de la molécule à l'état fondamental (ainsi qu'il en était du formaldéhyde), mais au plus un angle de 4° (126); le second est que l'excitation n'est plus confinée au seul groupement carbonyle; dans l'état excité la longueur de la double liaison C = C augmente d'au moins 0,04 Å tandis que celle de la liaison σ , qui relie les deux chromophores, diminue de plus de 0,03 Å (127).

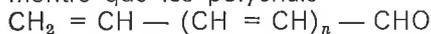
IV. 1. Emission de fluorescence et de phosphorescence

L'émission des aldéhydes et des cétones éthyléniques est faible. A 77° K, la fluorescence de l'acroléine ($\Phi_f \sim 0,007$) est légèrement structurée avec un maximum vers 413 nm, tandis que la phosphorescence ($\Phi_{ph} \sim 4 \cdot 10^{-5}$) est large avec un maximum vers 505 nm (128). L'émission du singulet est attribuable à la transition $\pi^* \rightarrow n$, tandis que celle du triplet l'est à une transition $\pi^* \rightarrow \pi$; ce qui traduit le fait que le plus bas niveau singulet est de nature n, π^* et le plus bas niveau triplet de nature π, π^* . L'une des causes de la faible valeur du rendement quantique de phosphorescence est l'isomérisation de la double liaison C = C, qui aurait pour origine l'état triplet. Les calculs théoriques prévoient, d'ailleurs, que l'état $^3(\pi, \pi^*)$ des énonones conjuguées aliphatiques est stabilisé par rotation autour de la double liaison C = C, mais déstabilisé par rotation autour de la liaison σ séparant les deux chromophores (128, 129). Comme l'énergie de l'état triplet $^3(n, \pi^*)$ augmente, alors que celle de l'état $^3(\pi, \pi^*)$ diminue, à mesure que la double liaison est tordue (130), on doit pouvoir attribuer la phosphorescence à un état de configuration mixte.

En revanche, aucune fluorescence notable n'a été relevée pour l'oxyde de mésityle (131).

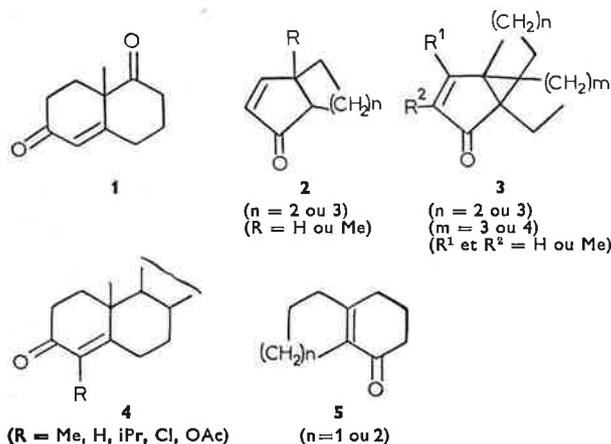
La nature n, π^* ou π, π^* du plus bas niveau triplet des cétones éthyléniques a été longtemps controversée. Deux critères peuvent être utilisés, reposant tous deux sur l'émission de phosphorescence, pour accéder au résultat. Le premier est le temps de vie de phosphorescence, à 77 °K, dont la valeur doit être de l'ordre de la milliseconde pour un état $^3(n, \pi^*)$ et largement supérieur (20 à 100 ms) pour un état $^3(\pi, \pi^*)$. Le second est la polarisation de l'émission; connaissant la nature n, π^* ou π, π^* de l'absorption, on déduit celle de l'émission par la détermination du plan de polarisation de cette émission puisque les plans de polarisation des transitions n, π^* et π, π^* sont orthogonaux.

Un calcul des orbitales moléculaires utilisant la méthode NNDO de l'électron π (sans interaction de configuration) montre que les polyénals



ont un état $^3(\pi, \pi^*)$ plan de plus faible énergie que l'état $^3(n, \pi^*)$ à partir de l'acroléine (132); si l'état triplet est tordu, la différence d'énergie entre les deux états croît. Un calcul *ab initio* (133) donne déjà un plus bas niveau $^3(\pi, \pi^*)$ pour le formaldéhyde.

Si la cyclopenténone et la cyclohexénone ne sont pas luminescentes, de nombreuses cyclénones bicycliques ou stéroïdes présentent une émission de phosphorescence qui a retenu l'attention de nombreux auteurs (134). De l'ensemble de leurs travaux, il peut être noté que les temps de vie de phosphorescence, pris à 77 °K, sont courts (~ 1 ms) pour les composés 2 et 3 ($R^1 = R^2 = \text{H}$), longs (25 à 80 ms) pour les composés 3 ($R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{H}$),



4 et 5, ou intermédiaires (10-15 ms) pour les composés 1 et 3 ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$). Les faibles temps de vie de phosphorescence sont attribuables à des plus bas niveaux triplets de configuration $^3(n, \pi^*)$ et les temps de vie longs à des plus bas niveaux triplets de nature $^3(\pi, \pi^*)$.

En général, lorsque le temps de vie de phosphorescence est relativement long, l'ordre des énergies des états excités est $^1(n, \pi^*) > ^3(n, \pi^*) \geq ^3(\pi, \pi^*)$; des mesures de polarisation et des considérations du principe de Franck-Condon indiquent (135) que la géométrie de l'état $^3(\pi, \pi^*)$ est peu différente de celle de l'état fondamental. Il existe également une interaction vibronique importante entre les états $^3(\pi, \pi^*)$ et $^3(n, \pi^*)$; ce qui traduit une *quasi-dégénérescence* de ces états, l'atome d'oxygène introduisant un important couplage spin-orbite entre eux. Un couplage direct spin-orbite se produit entre les états $^1(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$.

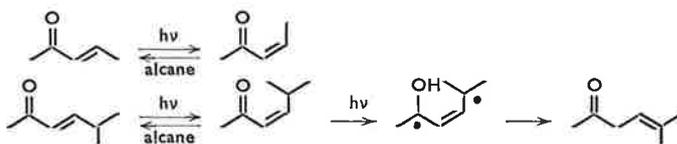
Le couplage entre les états $^3(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$ contribue, de façon importante, à l'espacement des sous-niveaux de spin des triplets, non seulement par le fait que l'état $^3(\pi, \pi^*)$ prend un caractère partiel d'état $^3(n, \pi^*)$, mais aussi parce que le couplage spin-orbite avec l'état $^3(n, \pi^*)$ abaisse

sélectivement deux des sous-niveaux de spin par rapport au troisième (136).

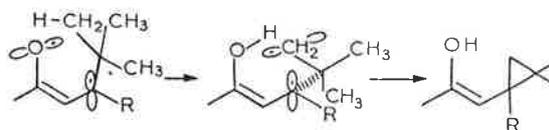
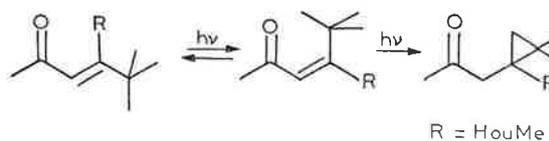
Signalons, enfin, qu'une corrélation entre l'énergie du plus bas niveau triplet $^3(\pi, \pi^*)$ des énonés conjugués et leur potentiel d'électroréduction $E_{1/2}$ a été montrée récemment (137).

IV. 2. Réactivité des énonés conjugués aliphatiques

Le fait que les états $^1(n, \pi^*)$, $^3(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$ aient des énergies très voisines et présentent des interactions importantes entre eux, fait présumer que les énonés conjugués auront des réactivités qui se rattachent aussi bien au carbonyle qu'à la double liaison oléfinique. Dans un solvant inerte (benzène, alcane), les énonés conjugués acycliques ne montrent pas une importante photoréactivité, si ce n'est l'isomérisation E — Z de la double liaison suivie, lorsque le cas le permet, d'une déconjugaison (138) :



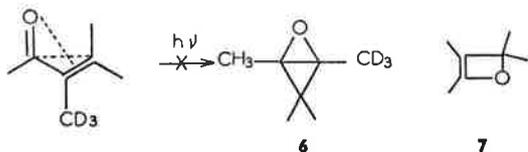
L'oxyde de mésityle, en revanche, a longtemps été réputé inerte photochimiquement (l'isomérisation au niveau de la double liaison C = C n'entraîne aucune modification apparente de la molécule). Ceci peut être attribué à une relaxation rapide à un état triplet tordu; il a été suggéré (139) que la substitution au niveau de la double liaison stabilise l'état triplet $^3(\pi, \pi^*)$ et empêche le transfert intramoléculaire d'hydrogène nécessaire à l'étape d'énolisation. Il a été montré, récemment, que cette énolisation se produit à partir des états singulets $^1(n, \pi^*)$ et $^1(\pi, \pi^*)$ et mène à l'oxyde d'isomésityle (131) avec un rendement quantique faible, qui varie de 0,007 à 0,10 lorsque le pH du milieu passe de 2,5 à 12. Bonnet et Lemaire pensent que l'énolisation est importante mais que l'énol formé retourne plus volontiers à l'oxyde de mésityle qu'à l'oxyde d'isomésityle. La substitution de l'un des méthyles de la double liaison par un groupement tertiaire n'empêche pas l'isomérisation photochimique E — Z mais ne permet plus la photoénolisation; on observe, alors, la capture d'un hydrogène sur le carbone en δ , par un état de transition à sept chaînons et la formation d'une cétone β -cyclopropanique :



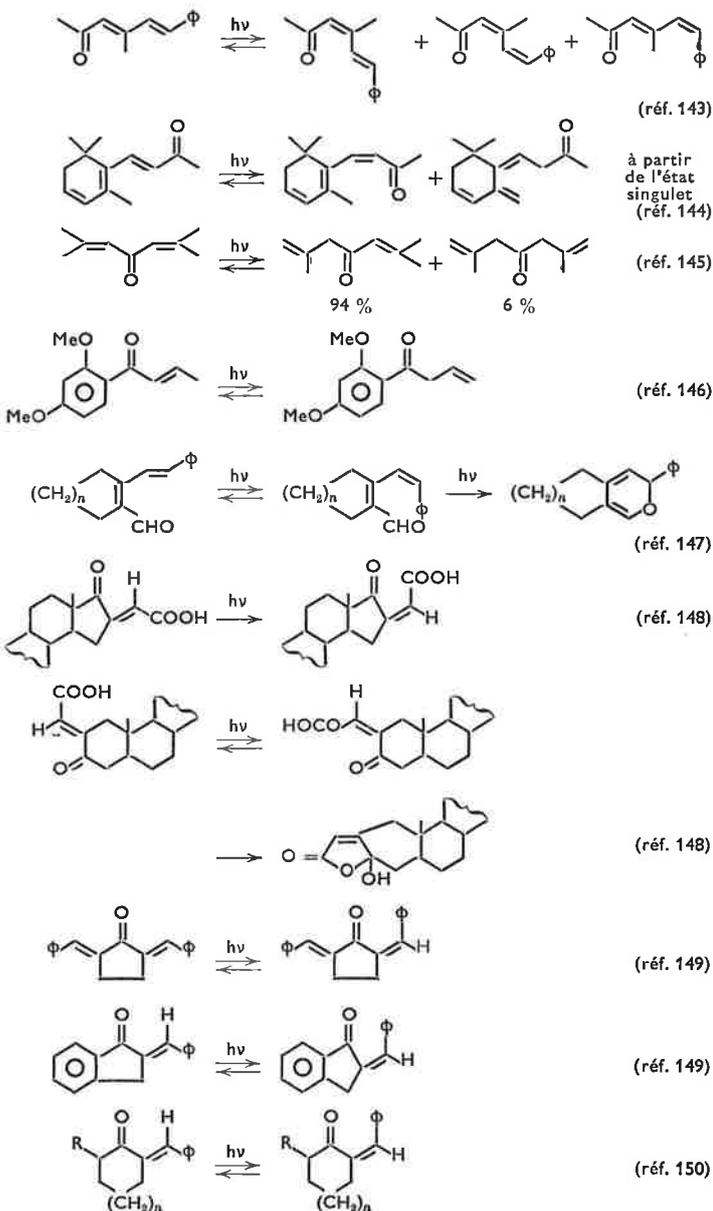
La relaxation de ces énonés à des états excités non-réactifs est particulièrement bien illustrée avec la méthyl-2 octène-2 one-4 qui est pratiquement inerte sous irradiation ultraviolette (140); en effet, dans cette molécule, le groupement butyle est toujours accessible pour le carbonyle excité quelle que soit la rotation autour du système énone; l'absence de transfert d'hydrogène (pour donner la réaction du type II de Norrish sur la chaîne saturée) indique que tout état n, π^* formé se relaxe rapidement jusqu'à un état peu réactif qui a été présumé être le plus bas niveau triplet π, π^* .

Il a été montré (140), à l'aide de la deutération, qu'un

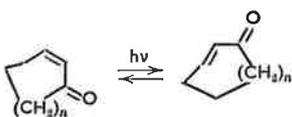
oxabicyclobutane **6** n'est pas un intermédiaire instable de la réaction photochimique des énones conjugués aliphatiques ; cet intermédiaire aurait permis d'expliquer l'inertie apparente de ces énones aliphatiques [comme c'est le cas des diènes conjugués qui donnent un bicyclo(1.1.0)butane à partir de leur état singulet (141)]. En revanche, cette irradiation mène à l'oxétène instable **7** (142).



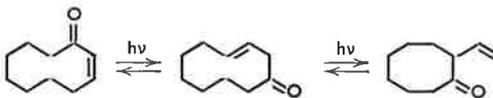
L'isomérisation au niveau de la double liaison et la déconjugaison ne sont pas limitées aux énones aliphatiques mais se produisent également (dans un solvant inerte) pour les diénones conjugués aliphatiques [dont le plus bas niveau triplet est de nature π, π^* (132)], les diénones aliphatiques croisées et les cyclanones possédant une double liaison exocyclique en α du carbonyle :



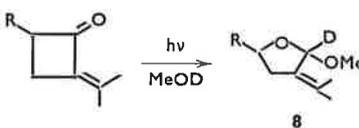
Ce type de réaction se produit également avec les cyclénonnes conjugués lorsque la taille du cycle permet une double liaison *trans* :



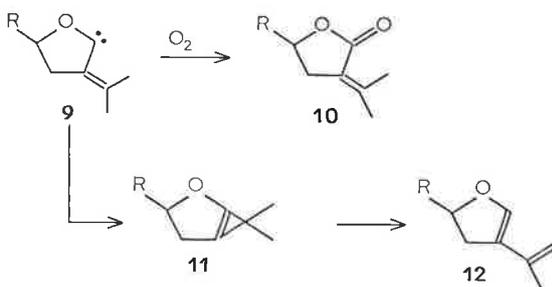
Pour $n = 1$, la tension apportée par la double liaison *trans* ne permet pas d'isoler le produit, mais il a été postulé par Eaton (151). Pour les termes supérieurs, en revanche, la photoisomérisation a été facilement caractérisée : $n = 2$ (152), 3 (153), 4 (154), 5 (155) et 7 (156). Les trois derniers, $n = 4, 5$ et 7, donnent également la déconjugaison en cétones β, γ -éthyléniques. Pour $n = 5$, il se produit, en plus, un réarrangement qui relève davantage des transpositions de cétones β, γ -insaturées (*vide infra*) :



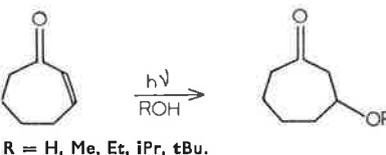
Les cyclobutanones qui possèdent une double liaison exocyclique en α du carbonyle montrent une réactivité différente (qui n'exclut pas la possibilité d'isomérisation au niveau de la double liaison mais aucun exemple de double liaison monosubstituée n'a été étudié) ; les composés irradiés en présence d'un alcool mènent (157) aux produits attendus pour une cyclobutanone saturée (*vide supra*) :



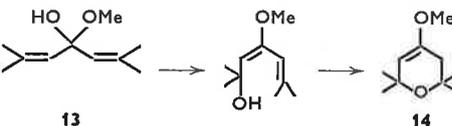
On passe, ici, par le carbène **9** qui forme **8** et, en présence d'oxygène, la lactone **10** ; **9** a également été présumé se transformer en **11** pour expliquer le dihydrofuranne **12** isolé dans la réaction photochimique.



Des transformations analogues ont été observées récemment (158) avec des diphenylméthylèncyclobutanones. L'intervention du solvant est générale lorsqu'il est protique ; il s'additionne alors aux énones conjugués ; ainsi, la cyclohepténone-2 forme quantitativement un β -cétéoéter par irradiation dans un alcool (159) :



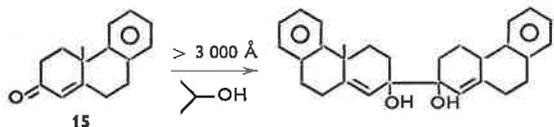
De même, la phorone irradiée en présence de méthanol mène, outre aux isomérisations vues plus haut, à un produit résultant d'une monoaddition ; il se formerait simultanément un hémiacétal **13** dont la transposition allylique puis la cyclisation permet d'expliquer (160) l'obtention de **14** en quantités importantes :



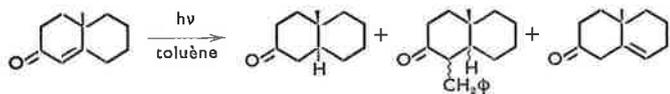
L'addition des alcools à la double liaison fait intervenir l'état triplet de l'énone ; en effet, l'isopropanol s'ajoute à la cyclopenténone dans une réaction sensibilisée par la

benzophénone (161), bien que cette dernière ait une énergie de triplet trop faible pour induire la cycloaddition de la cyclopenténone sur elle-même (162). En se basant sur le fait que la photoréduction de la benzophénone par l'isopropanol est désactivée par la cyclopenténone, on est amené à penser que cette désactivation est radicalaire et implique le transfert d'un hydrogène du radical diphenylhydroxyméthyl à la cyclopenténone (le rendement quantique de disparition de la cyclopenténone est égal à 1,9 ce qui indique sans doute une réaction en chaîne).

La photoréduction de la cétone **15** donne (163) un pinacol, ainsi qu'un produit de réarrangement (suivant un mécanisme développé plus loin). Les deux produits de réaction sont issus du même état triplet (ou d'états qui s'équilibrent rapidement entre eux) comme l'indique la désactivation par transfert d'énergie au naphthalène; en revanche, l'acétate de testostérone et la $\Delta^{1,9}$ méthyl-10



octalone-2 subissent, par irradiation en présence de toluène, un réarrangement, une réduction, une addition de toluène et une migration de la double liaison (164). Tous ces processus peuvent être désactivés aussi bien par le naphthalène que par le diméthyl-2,5 hexadiène-2,4, et font donc intervenir un état triplet. Cependant, les courbes de



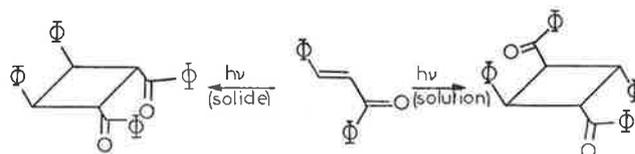
Stern-Volmer indiquent que la migration de la double liaison implique un état triplet [présumé $^3(n, \pi^*)$] différent de celui, $^3(\pi, \pi^*)$, postulé pour les trois autres processus; aucun pinacol n'est décelé ici.

La diméthyl-4,4 cyclohexénone donne lieu à réarrangement et à la réduction de la double liaison C = C, lorsqu'elle est irradiée dans l'alcool isopropylique; les deux processus photochimiques peuvent être sensibilisés et tous deux donnent, par irradiation directe, des droites de Stern-Volmer mais de pentes différentes, ce qui implique donc deux états triplets différents (165) dont les temps de vie ont été estimés à 1 et $2,4 \cdot 10^{-8}$ s; par analogie avec les résultats déjà connus, le réarrangement pourrait être issu de l'état $^3(\pi, \pi^*)$ et la photoréduction de l'état $^3(n, \pi^*)$. Sachant qu'il existe une interaction forte entre les configurations des triplets n, π^* et π, π^* , et, par suite, qu'ils ne peuvent avoir chacun une réactivité d'état indépendant, il est permis de s'étonner d'une telle spécificité; en revanche, ces interactions permettent de comprendre pourquoi la photoréduction a été attribuée à un triplet tantôt $^3(n, \pi^*)$, tantôt $^3(\pi, \pi^*)$. Il apparaît que ce type de composés nécessite des études plus poussées tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental pour que puissent être dégagés les différents facteurs affectant l'évolution des énonés électroniquement excités. Curieusement, la photodimérisation, qui devrait être le propre des composés possédant un plus bas niveau triplet $^3(\pi, \pi^*)$, comme pour les oléfines et les diènes, s'observe peu dans le cas des exemples décrits plus haut. Pourtant, cette réaction représente la photoréactivité principale d'un certain nombre d'énonés.

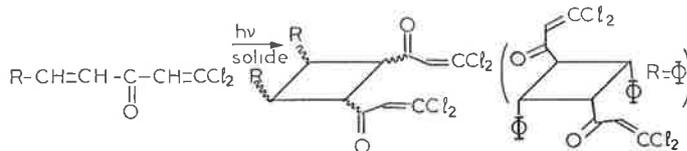
IV. 3. Photodimérisation

Les cétones α, β -éthyléniques acycliques ne subissent généralement pas de photodimérisation (en dérivés

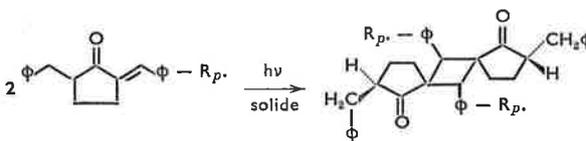
cyclobutaniques) excepté lorsqu'elles possèdent un groupement phényle au niveau de la double liaison; dans ce cas, différents isomères sont obtenus suivant la phase (solide ou en solution) utilisée (166) :



De même (167) :

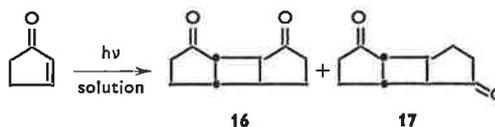


La photodimérisation à l'état solide a reçu une attention particulière dans le cas d' α -benzylidène α' -benzylidène cyclanones qui, en solution, donnent uniquement l'isomérisation E — Z de la double liaison exocyclique (150). A l'état solide, les benzylidène-2 et *parabromobenzylidène-2* benzyl-5 cyclopentanones forment un seul photodimère dont la structure est (168) :



La photodimérisation à l'état solide constitue une voie en développement. Le fait que les mouvements moléculaires soient faibles dans l'état solide, implique obligatoirement que la stéréochimie du photodimère soit déterminée par l'empilement des unités monomères dans le cristal. Par suite, il ne se produit pas d'isomérisation durant la photodimérisation et cette dernière pourra avoir lieu si les doubles liaisons de deux monomères sont à des distances de l'ordre des longueurs des liaisons et dans un alignement approprié. Dans de nombreux cas, la réaction se produit initialement aux dislocations du réseau cristallin.

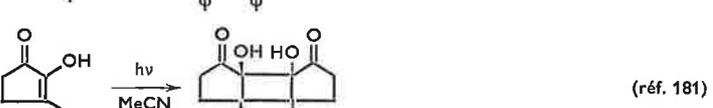
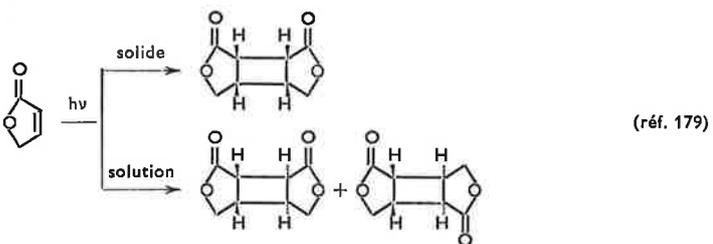
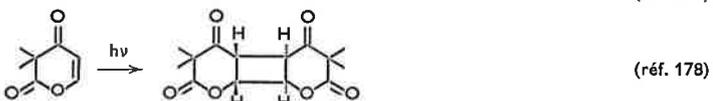
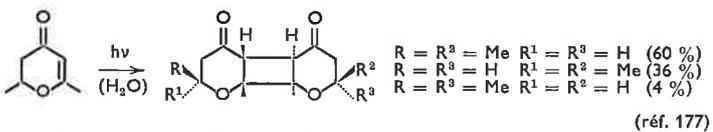
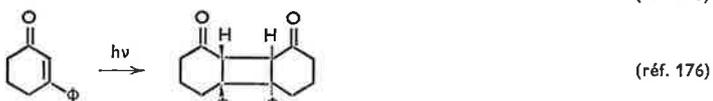
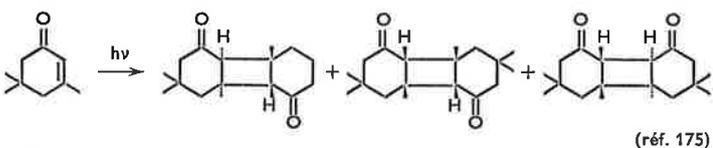
Les énonés monocycliques à 5 et à 6 chaînons subissent une photodimérisation aisée (169). La photodimérisation peut être considérée comme un cas particulier des photocycloadditions qui sont traitées plus loin. Les produits de la réaction résultent de l'interaction entre un ou plusieurs états triplets d'une cyclénone avec une autre molécule à l'état fondamental. La nature de l'espèce intermédiaire qui mène aux photodimères est encore hypothétique. Certains auteurs (170) pensent, sur la base de résultats cinétiques, que l'intermédiaire peut se désactiver en partie et reformer les motifs monomères à l'état fondamental. Cet intermédiaire, qui pourrait être un *excimère* (dimère excité) doit, alors, avoir un temps de vie et une énergie proches de ceux du triplet lui-même. Dans la photodimérisation, l'approche des deux molécules, l'une dans son état triplet et l'autre dans son état fondamental, peut se faire suivant deux orientations, l'une conduisant à un dimère tête à tête (T — T) **16**, l'autre à un dimère tête-bêche (T — B) **17** :



Le rapport (T — T)/(T — B) dépend du solvant et les dimères T — T sont favorisés par les solvants fortement

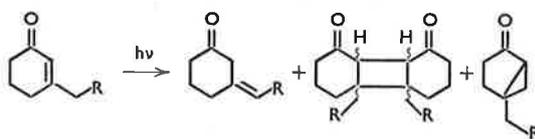
polaires ou par irradiation directe de la cyclénone pure (ce qui revient à considérer qu'elle est environnée par des molécules polaires). Ceci a été vérifié pour la cyclopenténone (171), la pipéritone (172), la cyclohexénone (173) et l'isophorone (174). Dans ce dernier cas, on trouve que le moment dipolaire de l'isophorone est de 3,99 D, celui du dimère T—T est de 5,08 D, alors que celui des dimères T—B n'est qu'environ 1,05 D. On comprend, alors, que les solvants polaires favorisent la formation du produit à moment dipolaire élevé. Il est particulièrement intéressant, d'ailleurs, de relever que la désactivation (par l'isoprène) donne la même droite de Stern-Volmer pour les deux types de dimères (T—T et T—B) ce qui pourrait être l'indication d'un seul complexe intermédiaire dans la photodimérisation par irradiation directe. Par ailleurs, le tracé de la courbe de l'inverse du rendement quantique de dimérisation en fonction de l'inverse de la concentration en isophorone, $f(1/\phi) = f(1/[I])$ donne deux droites de pentes et d'ordonnées à l'origine différentes. Ceci met donc en défaut l'hypothèse d'un seul complexe intermédiaire.

De nombreux exemples de photodimérisations ont été publiés, quelquefois sans même caractériser la stéréochimie des photoproduits et sans apport conséquent sur le plan du mécanisme de la réaction. Ont pu être caractérisés, outre 16 et 17 :



Si la cycloheptène-2-one et la cyclooctène-2(z)-one subissent une photoisomérisation qui introduit une double liaison E dans le cycle (*vide supra*) les isomères formés se dimérisent spontanément à l'obscurité (152, 153). Le même phénomène a été décrit récemment se produire à partir de l'état singulet de la cyclooctadiène-2,4-one (182). Dans une étude détaillée sur les alcoyl-3, et d'autres, cyclohexène-2-ones-1, Dauben, Schaffer et Vietmeyer (183) ont montré que la réaction photochimique pouvait

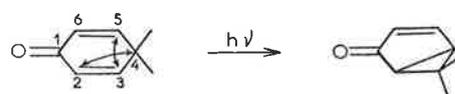
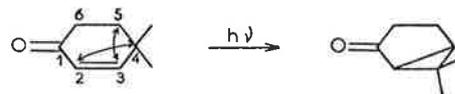
donner lieu à déconjugaison, dimérisation et réarrangement.



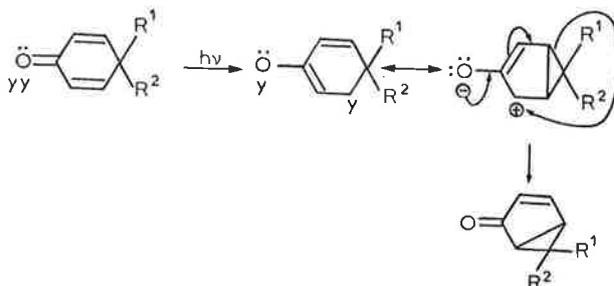
C'est ce réarrangement, dont il a déjà été fait mention précédemment qui sera développé ci-dessous.

IV. 4. Réarrangement des énones et des diénones croisées cycliques

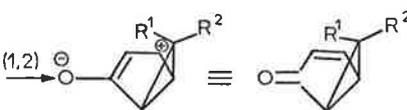
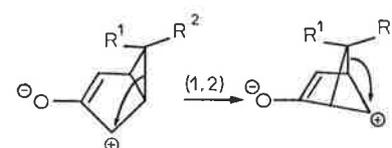
Ces réarrangements sont du type :



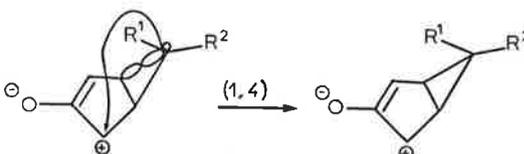
et Woodward et Hoffmann (184) les ont considérées comme des cycloadditions [2 + 2]. Elles seraient donc, soit ($\sigma 2a + \pi 2a$) soit ($\sigma 2s + \pi 2s$). La participation suprafaciale de la double liaison 2,3 est impossible puisqu'elle conduirait à une jonction *trans* du système bicyclique; par suite, ces réactions seraient du type ($\sigma 2a + \pi 2a$) et impliqueraient une addition antarafaciale à la double liaison 2,3 ainsi qu'une inversion de configuration au niveau du carbone 4. Une interprétation différente est proposée par Zimmerman dans le cas des cyclohexadiénonnes croisées (185) :



La dernière étape peut correspondre : soit à un double transfert sigmatropique (1,2) qui se fait avec rétention de configuration au niveau du carbone qui migre

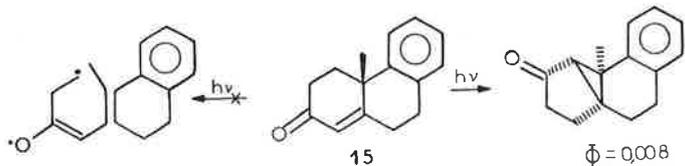


soit à un transfert sigmatropique (1,4) qui, du fait qu'il est obligatoirement suprafacial, se fait avec inversion de configuration au niveau du carbone qui migre :

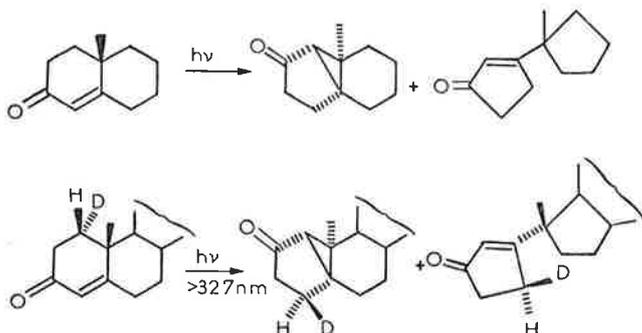


Les deux alternatives sont donc indiscernables par la stéréochimie du produit final. Aucun des deux mécanismes, concerté ou par étapes, ne peut être exclu sur la base de ces seuls résultats.

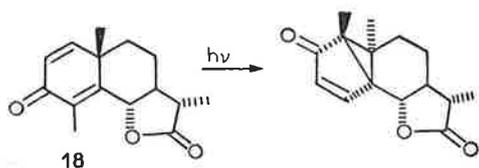
Nous avons vu précédemment que la cétone **15** forme un pinacol et un produit de réarrangement. Une étude, portant sur chacun des antipodes optiques de **15** a montré (186) que la réaction se fait avec 95 % de rétention d'activité optique; elle est donc stéréospécifique et exclut, en particulier, un intermédiaire biradicalaire :



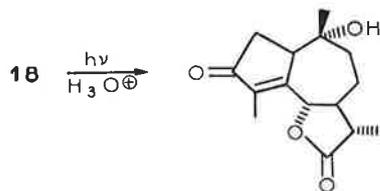
De la même manière, il a été trouvé (156) une spécificité des deux réactions suivantes :



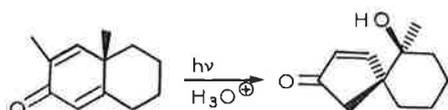
Généralement, le rendement quantique de ces réarrangements est faible (10^{-2} à 10^{-3}) pour les cyclohexénones; en revanche, il est beaucoup plus élevé pour les cyclohexadiénones croisées pour lesquelles il atteint presque l'unité (0,2 à 0,9), en particulier pour la transformation de la santonine **18** en lumisantonine (187) :



Ce réarrangement résulte de l'état triplet. En milieu acide, la lactone photosantonique se forme à côté de la lumisantonine (188a) :

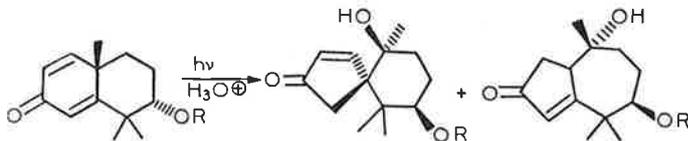


La présence du méthyle en 4 semble indispensable pour la formation de ce composé; en effet, une diénone croisée analogue mais portant un méthyle en 2 donne, dans le même milieu, un produit spirannique (188b) :

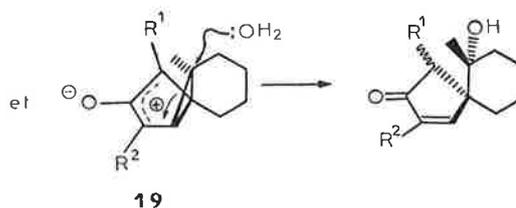
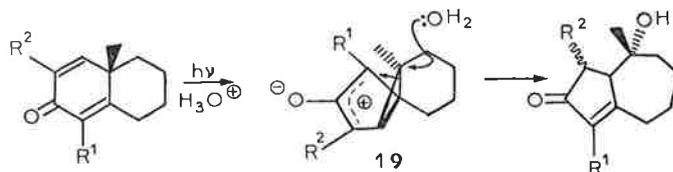


tandis que l'absence de substituant en 2 et en 4 conduit à

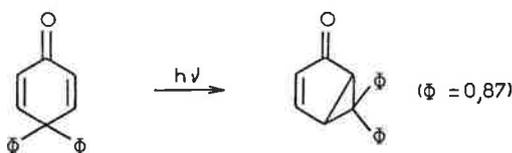
un mélange des deux types de composés :



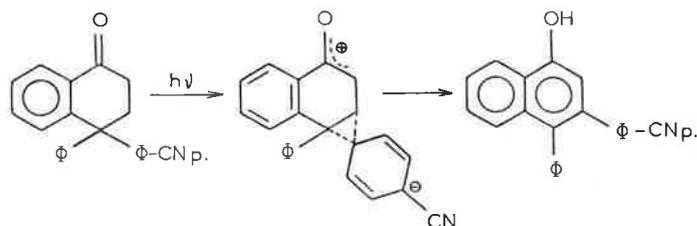
Par irradiation dans le dioxanne, ces deux dernières diénones forment les lumiproduits cyclopropaniques. Le mécanisme proposé pour expliquer les réarrangements en milieu acide fait intervenir le zwitterion intermédiaire de Zimmerman :



On peut présumer que le zwitterion intermédiaire, et peut-être aussi l'état excité impliqué, est protoné en milieu acide, ce qui a pour effet de modifier le cours de la réaction; si l'état excité est protoné il doit être stabilisé et son temps de vie doit augmenter; or le photoréarrangement de l' α -santonine en lumisantonine implique (189) un état triplet de très courte durée de vie (10^{-10} s). Le réarrangement de la diphenyl-4,4 cyclohexadiénone semble aussi faire intervenir un état triplet (60); les



différentes étapes qui désactivent cet état pour mener au zwitterion sont discutées en détail dans (190). L'intermédiaire **19** est en accord avec la migration d'un aryle dans la réaction photochimique suivante :

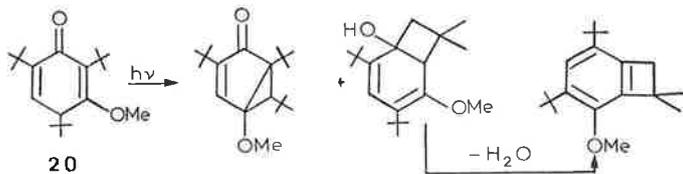


La migration du groupement paracyanophényl, de préférence à celle du phényl non-substitué, suggère que l'intermédiaire n'a pas de déficience en électrons sur le carbone 3; ce résultat ferait présager, également, que le réarrangement implique un état n, π^* plutôt que π, π^* .

D'après leurs spectres de phosphorescence (pris à 77° K) les diénones croisées auraient un état triplet radiatif de nature (n, π^*) et d'énergie voisine de 68 kC/M (191). Le fait que la cétone de Mischler ($E_T = 61$ kC/M) ne sensibilise pas la réaction de réarrangement de la santonine implique que l'état réactif est d'énergie plus élevée que 61 kC/M. Comme le plus bas niveau triplet des diénones croisées est

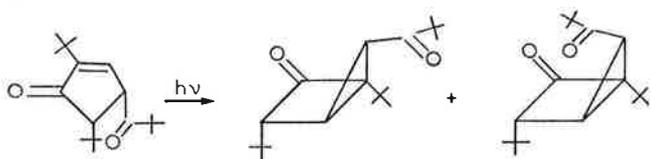
de configuration π , π^* (132) et d'énergie voisine de 60 kC/M, l'état réactif de ces diénone serait donc T_2 de nature $^3(n, \pi^*)$. Les réactions sont effectivement sensibilisées par la benzophénone ($E_T = 69$ kC/M) et désactivées par le naphthalène ($E_T = 61$ kC/M); les produits obtenus ont la même distribution, que la réaction soit faite par irradiation directe ou par sensibilisation.

En fait, différencier formellement les états n , π^* des états π , π^* est, ici aussi, quelque peu illusoire puisqu'il doit exister des interactions fortes entre eux. Plus rationnels apparaissent les résultats de la cétone **20** qui forme deux composés, l'un de réarrangement et l'autre de capture d'hydrogène :

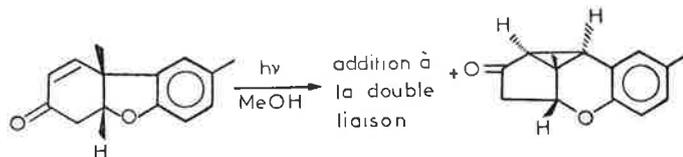


Lorsque l'énergie associée à la radiation électromagnétique croît (de 350 à 250 nm), le rapport du produit de capture d'hydrogène sur celui de réarrangement augmente; ce qui est compatible avec un état de caractère n , π^* plus marqué pour des longueurs d'onde plus courtes (192).

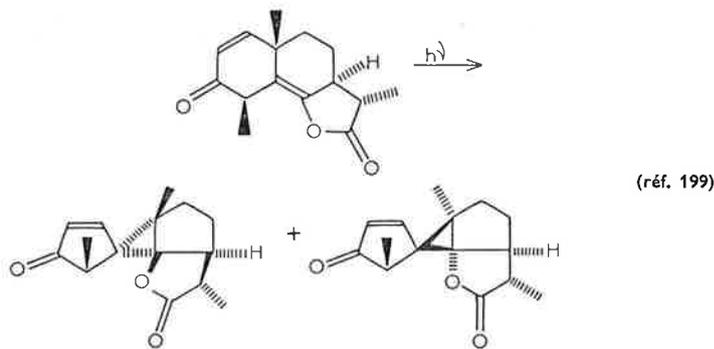
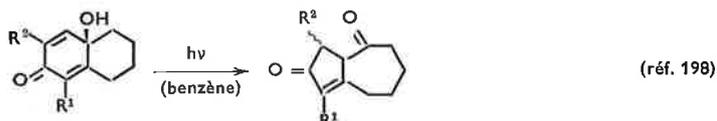
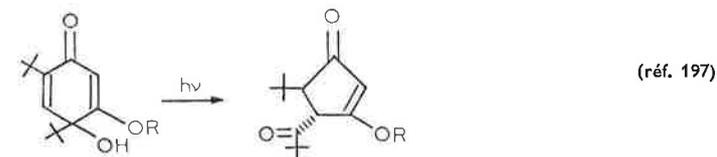
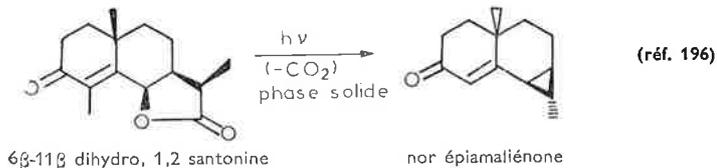
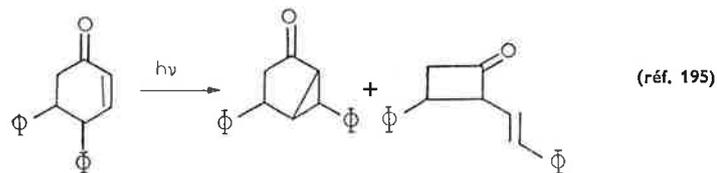
De nombreux exemples du même type sont connus; en particulier pour une cyclopenténone (193) :



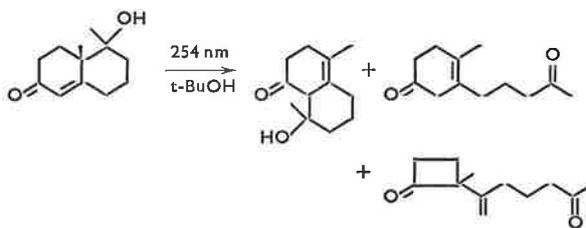
et pour la cétone de Pummerer (194) :



Suivant la substitution, les photoproduits résulteront d'une évolution différente du zwitterion intermédiaire; ainsi :

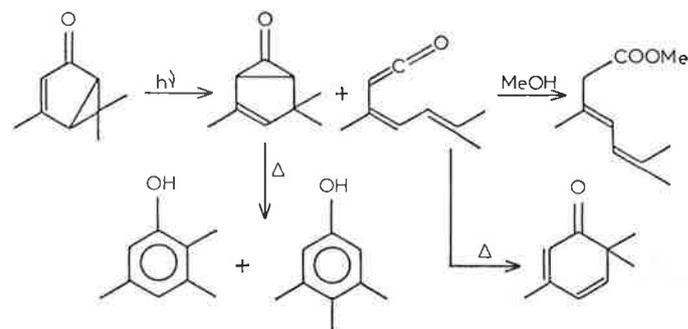
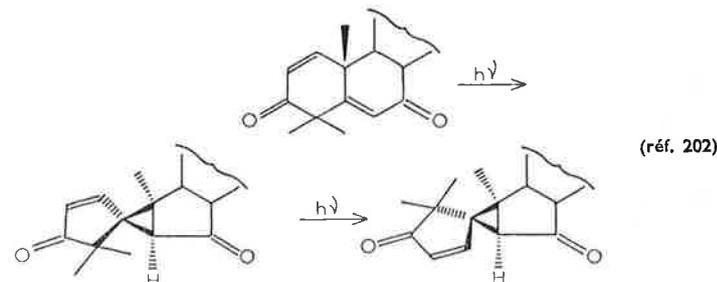
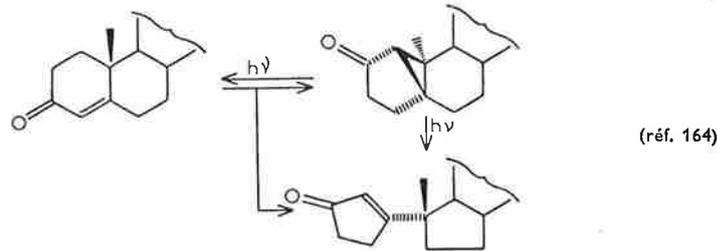
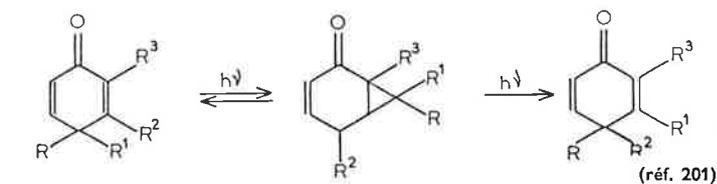


Un cas se distingue des précédents en faisant intervenir une rupture de la liaison allylique $C_1 - C_{10}$ suivie soit d'une refermeture en C_4 soit d'un transfert d'hydrogène (200) :

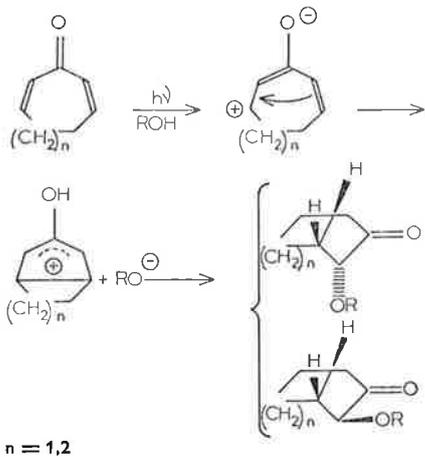


La cyclobutanone formée dans cette réaction provient d'un réarrangement photochimique caractéristique des cétones β - γ -éthyléniques (*vide infra*).

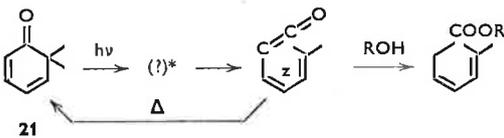
Les photoproduits obtenus sont eux-mêmes sensibles à la lumière et ils peuvent donner d'autres réactions; en particulier le retour à la diénone de départ. Ainsi,



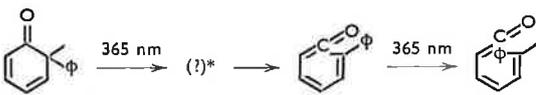
Lorsque le système diénone croisée est incorporé dans un cycle à 7 ou à 8 chaînons, on observe la photodimérisation, la photoaddition de ROH lorsque ce dernier est présent, et un photoréarrangement qui est analogue à celui des cyclohexadiénones mais avec incorporation de l'alcool (204) :



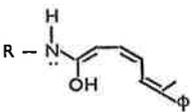
Les cyclohexadiénones conjuguées donnent deux types de réactions : ouverture et formation d'un cétène, réarrangement avec migration d'un substituant. Examinons en premier lieu la formation de cétène; la réaction peut schématiquement s'écrire :



En l'absence de composé donneur de proton, le cétène retourne à la cyclohexadiénone conjuguée de départ par réaction thermique ($> 25^\circ\text{C}$). A -15° le cétène a un temps de vie supérieur à 10 minutes; il peut donc être caractérisé sans ambiguïté. Les diénones conjuguées cycliques excitées n'émettent aucune lumière à 25° ni à 77°K . La nature de l'état excité responsable de la réaction n'est pas connue rigoureusement. Le rendement quantique de la formation du cétène à partir de **21** est de 0,6 à la température ambiante (excitation à 313 ou à 365 nm). Le remplacement de l'un des méthyles de **21** par un phényle donne un cétène (avec un rendement quantique de 0,55) dont la durée de vie est 95 minutes à -15° ; ce cétène s'isomérise, sous l'effet de la lumière, au niveau de la double liaison portant le groupement phényle :

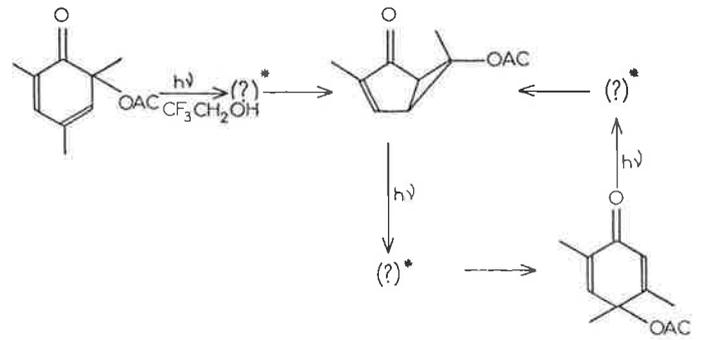


Si la réaction est conduite en présence d'une amine, un transient (intermédiaire instable) peut être détecté par la technique de la photolyse éclair; ce transient aurait la structure :



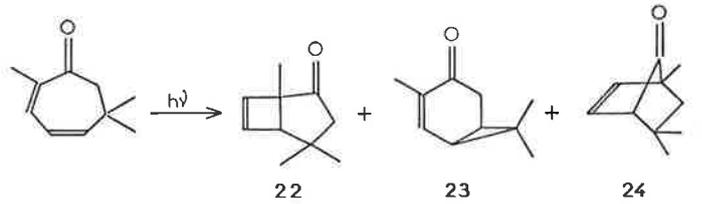
Le remplacement du phényle par un acétoxy donne un transient de courte durée de vie (< 1 minute à -75°) et dont le rendement quantique de formation est limité à 0,42 (à condition d'opérer en présence d'un très large excès d'amine pour piéger le cétène.) Outre les produits analogues à ceux que donne le produit précédent, il se forme un produit qui serait le résultat d'un intermédiaire instable analogue

aux composés formés avec les cyclohexadiénones croisées :

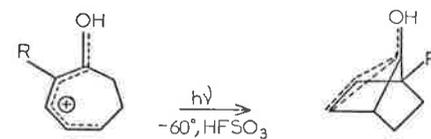


Un état excité de nature $\pi\pi^*$ a été postulé pour ce réarrangement (205).

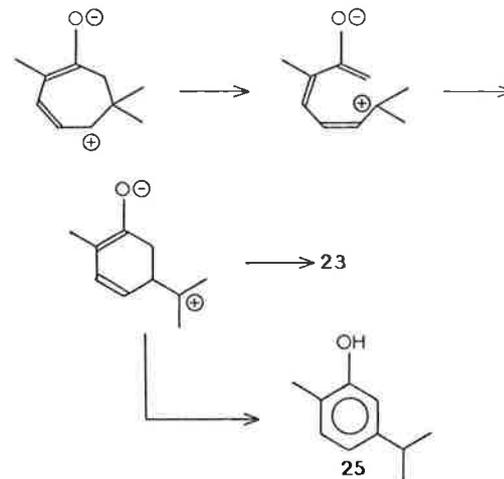
Les cycloheptadiènes 2,4 ones présentent un comportement photochimique qui traduit deux mécanismes primaires :



La formation de **22** se fait avec des rendements quantiques faibles ($\sim 0,002$) et fait intervenir les états $^1(n, \pi^*)$ et $^3(n, \pi^*)$ (206). D'autres réarrangements de ce type, qui peut être considéré comme une cyclisation disrotatoire permise par la symétrie des orbitales, sont connus (207). La formation de **23** et **24** implique un état $^3(\pi, \pi^*)$ du fait qu'elle n'est désactivée ni par le pipérylène ni par le cyclohexadiène-1,3 (208). **24** ne se forme, en faible quantité à côté de **23**, que dans le cas où l'irradiation est menée en milieu acide dilué (208, 209) : en revanche, c'est le seul produit obtenu, par irradiation à -60° en milieu acide très fort (HFSO_3), à partir de la cycloheptadiène 2,4-one et de son homologue méthylé en 2 (207c) :

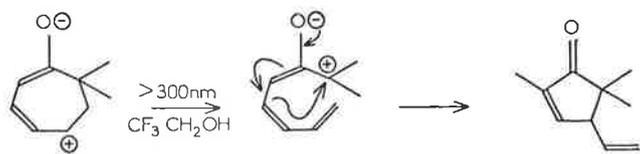


Sur le plan du mécanisme, un intermédiaire dipolaire est plus rationnel qu'une réaction concertée de type ($\sigma 2a + \pi 2a$) par le fait que la formation de **23** et **24** est favorisée par les solvants polaires :



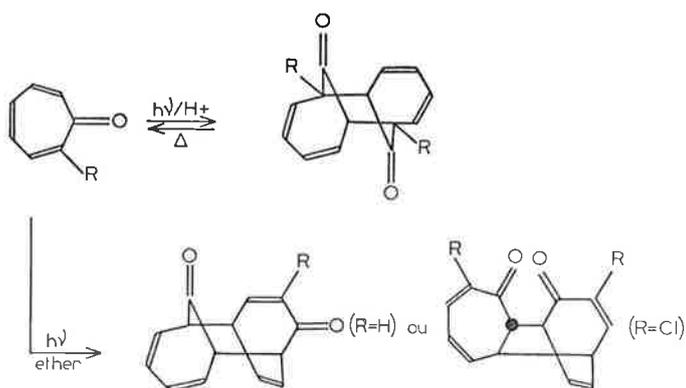
Le fait que le phénol **25** ait été observé (209a) permet de créditer le mécanisme ci-dessus.

Un intermédiaire analogue permet d'expliquer l'évolution photochimique de la triméthyl-2,7,7 cycloheptadiène-2,4-one (210) :



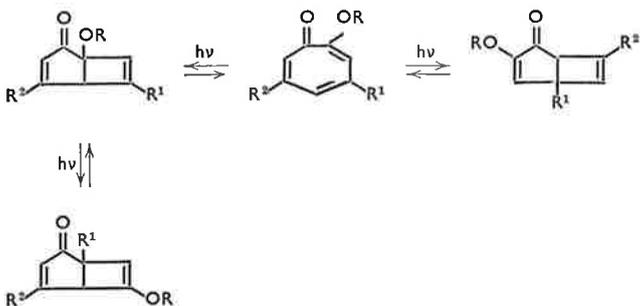
et la différence de position du carbocation provient de la nouvelle stabilisation par le gem-diméthyle.

Il a été montré récemment que les cycloheptadiène-2,4-ones donnent une photoisomérisation de la double liaison $C_2 = C_3$; le produit instable à double liaison *trans* (E) se dimérisant au niveau de cette liaison; elle donne également des réactions de Diels-Alder avec les diènes (182). Les tropones donnent lieu à photodimérisation en milieu acide (cycloaddition de type 6 + 6) ou en milieu neutre (cycloaddition 6 + 4) (211) :

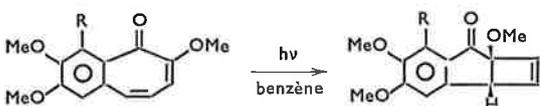


la seconde viole les règles de symétrie si la réaction est concertée; en fait, elle résulte de l'état triplet de la troponone car elle est sensibilisée par la fluorénone (53 kC/M) et désactivée par l'antracène (42 kC/M).

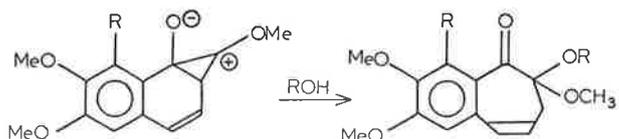
Les tropones ($R = OH$ ou $R = OCH_3$), pour leur part, donnent lieu à cycloaddition intramoléculaire (212) :



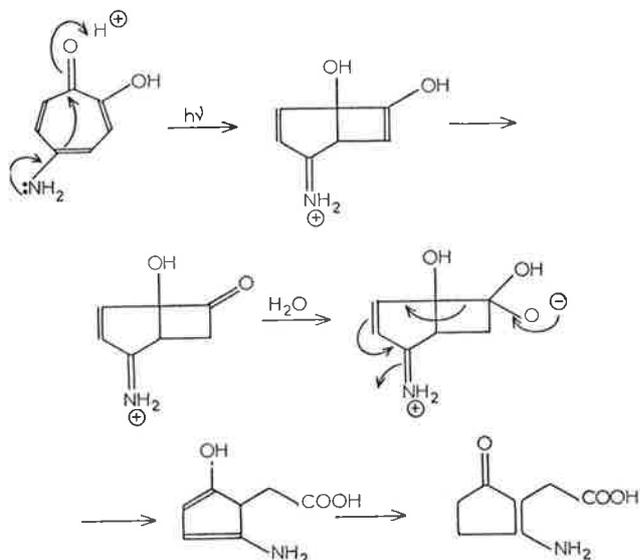
tout comme les benzotropones (213) :



qui, en présence d'un alcool, donnent une addition à la double liaison au niveau du méthoxy; l'intermédiaire invoqué (214) étant le zwitterion :

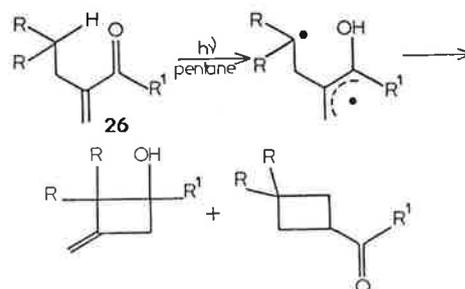


L' amino-5 troponone se comporte de manière analogue en milieu acide mais évolue dans le milieu réactionnel par suite de la présence du groupement amine (215) :

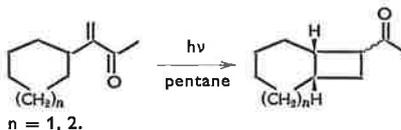


IV. 5. Cas particuliers et capture d'hydrogène par la double liaison

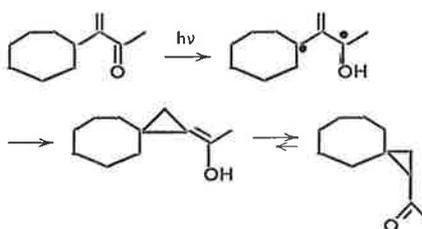
Un certain nombre d'étones conjuguées montrent une réactivité différente de celles qui ont été décrites plus haut; leur étude a été abordée par Agosta. Le premier exemple est celui des cétones **26** (216) qui donnent lieu à capture d'hydrogène par l'énone excitée; la déconjugaison étant impossible, l'intermédiaire biradicalaire se cyclise pour former un cyclobutanol (peu) et un cyclobutane (surtout) :



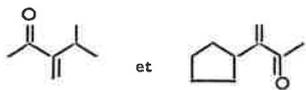
Lorsque R^1 est un groupement isobutyle, il n'est observé aucune capture d'hydrogène sur ce groupement. La réaction est utilisable pour accéder aux acyl bicyclo[4.2.0]octanes et bicyclo[5.2.0]nonanes :



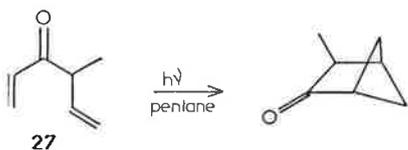
Pour $n = 2$, les rendements (chimiques) en produits sont relativement faibles en raison d'une réaction concurrente qui résulte de la capture d'un hydrogène en β (la position allylique du radical intermédiaire pourrait être une explication d'une telle capture; nous avons déjà rencontré un exemple analogue avec les cétones aromatiques) :



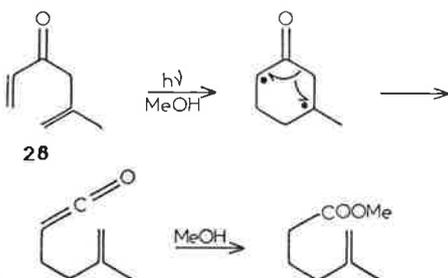
des résultats analogues sont observés pour les deux cétones suivantes (217) :



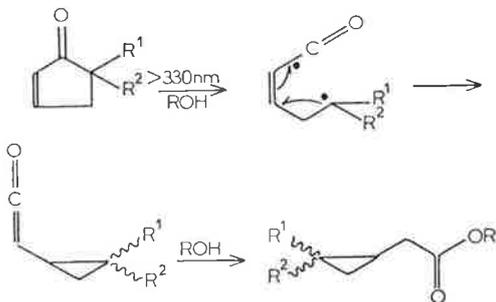
La diénone **27** irradiée dans le pentane forme une bicyclo[2.1.1]hexanone par cycloaddition croisée des deux



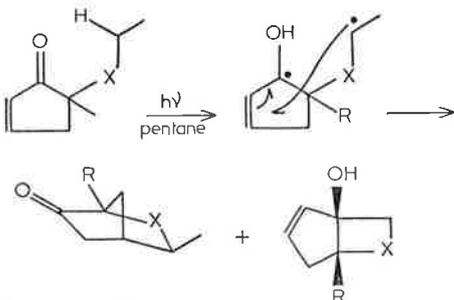
doubles liaisons. L'influence des substituants semble importante pour stabiliser le biradical intermédiaire puisque **28** ne forme plus de produit bicyclique (218). L'attaque initiale se produirait maintenant au niveau du carbone non-substitué et, lorsque la réaction est menée en présence d'un alcool, le cétène intermédiaire formé peut être piégé :



Les cyclopenténones substituées en position 5 donnent (à de faibles concentrations pour éviter la dimérisation) la réaction du type I de Norrish qui est suivie d'un réarrangement en cétène cyclopropanique (219) :



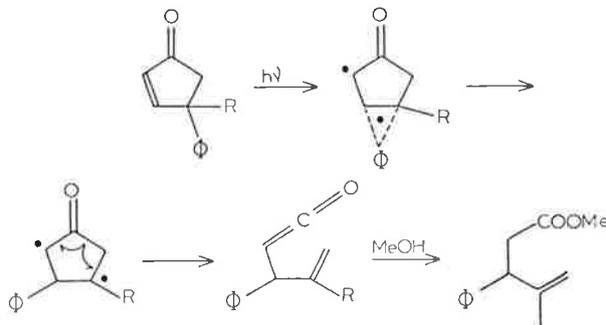
Lorsque l'un des substituants R est suffisamment long pour donner lieu à la réaction du type II (nous avons vu au chapitre des cyclanones que cette réaction ne se produisait pas pour un cycle à cinq chaînons), deux nouveaux composés sont obtenus, le cyclobutanol et un composé qui résulte d'une addition au niveau de la double liaison :



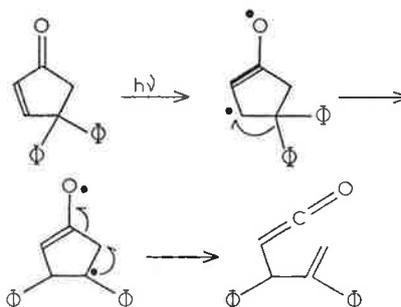
X = CH₂ ou O.

La propyl-6 cyclohexène-2 one donne la même réaction mais avec une efficacité beaucoup plus faible. La disubstitution en 4 des cyclopenténones mène efficacement à un cétène ($\Phi = 0,31$ par irradiation directe

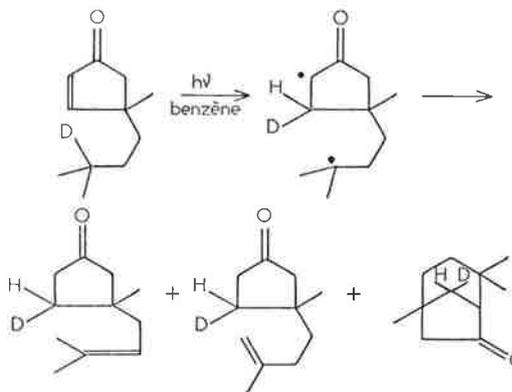
et $\Phi = 0,30$ par réaction sensibilisée) par migration d'un substituant lorsque c'est un phényle (220a) :



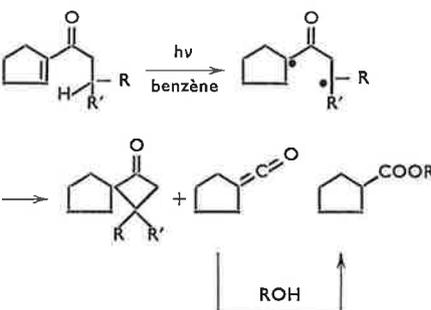
cette réaction peut être sensibilisée par Φ COCH₃, et désactivée par un diène, ce qui suggère un état triplet réactif. Ce résultat est discuté, néanmoins, du fait que l'état singulet n'est séparé de l'état triplet que par 1 à 2 kC/M (219) et, donc, qu'il existe de fortes interactions entre eux. Un mécanisme légèrement différent a été suggéré pour cette réaction (220b) à l'appui des résultats déjà connus pour les cyclohexénones et les cyclohexadiénones (*vide supra*) :



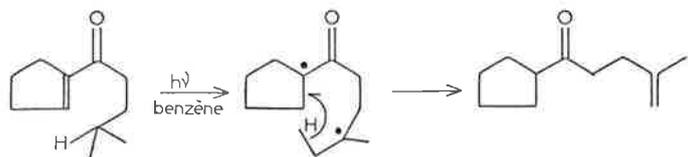
Des transferts d'hydrogène qui se produisent au niveau d'un carbone oléfinique (et non plus de l'oxygène) d'une énone, ont été observés récemment. Ce type de réaction, qui pourrait avoir comme origine (?) un état $^3(\pi, \pi^*)$, est typique des cyclopenténones (221a) et aucune réactivité analogue n'a été observée en série à six chaînons.



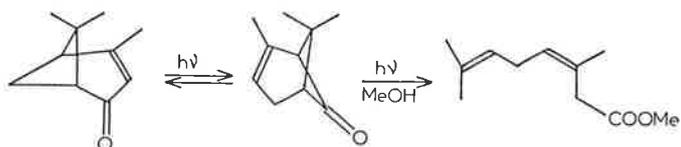
Les acyl-1 cyclopentènes donnent une réaction identique qui conduit à des cétones spiranniques (221b).



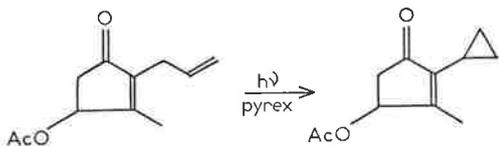
Un transfert, faisant intervenir un état de transition à 7 chaînons, est possible lorsque l'hydrogène qui migre est tertiaire; outre des produits analogues à ceux de la réaction précédente, la réaction donne :



La verbénone s'isomérise en chrysanthénone par irradiation directe ou par réaction sensibilisée (la réaction fait donc intervenir un état triplet; elle est d'ailleurs désactivée par les diènes); en présence d'un alcool, il se forme également un ester insaturé (222) :

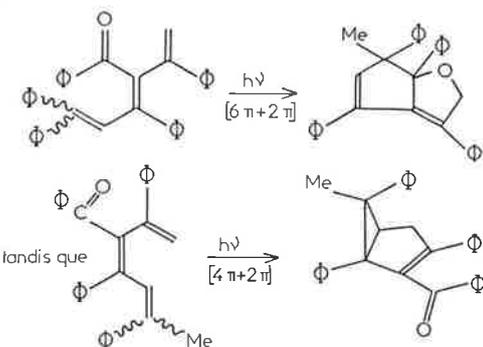


La propényl-2 acétoxy-4 méthyl-3 cyclopentène-2 one réagit (223a) non plus comme une cétone éthylénique mais comme un diène non-conjugué [réarrangement de type di- π -méthane; voir la référence (224)] :



L'analogue (pentène-2-yl)-2, en revanche, ne donne que l'isomérisation E — Z de la double liaison de ce substituant en 2. Les deux réactions (di- π -méthane pour le premier composé et isomérisation pour le second) sont désactivées par les diènes et sensibilisées par l'acétophénone.

L'efficacité de la première est faible, l'énergie de triplet se dissipant en majeure partie par effet de rotor libre de la double liaison du substituant propényle. Un réarrangement di- π -méthane analogue a été observé récemment pour la bio-allethrine 29 (223b). Signalons, enfin, la photoaddition [$6\pi + 2\pi$] des cétones triéniques (225) :



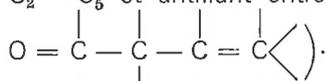
V. Cétones β,γ -éthyléniques

Les cétones β,γ -éthyléniques montrent, à l'état fondamental, une interaction entre les deux chromophores qui, par rapport à une cétone saturée, se traduit par une valeur plus élevée ($\sim 100 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) du coefficient ϵ d'absorption moléculaire de la bande correspondant à la transition $\pi^* \leftarrow n$; l'exaltation du coefficient ϵ est maximum lorsque les plans du carbonyle et de la double liaison sont pratiquement orthogonaux. Cette interaction se reflète également sur la bande de transfert de charge $\pi^* \leftarrow \pi$ qui est déplacée

à 202-225 nm ($\epsilon \sim 1\,500 \text{ à } 3\,000 \text{ l.moles}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (226, 227).

Des calculs CNDO-MO portant sur l'hexène-4 one-2, présumé plan, indiquent que le plus bas niveau singulet est constitué, principalement, d'un mélange des configurations n,π^* et de transfert de charge entre la double liaison et le carbonyle; son énergie serait de 75 kC/M. Le plus bas niveau triplet, calculé par cette méthode, serait à prédominance (76 %) π,π^* et d'énergie égale à 50 kC/M (228). Cette valeur semble un peu faible comparée aux valeurs obtenues par phosphorescence : 61 à 70 kC/M suivant la géométrie de la molécule. Néanmoins, les temps de vie de phosphorescence (77°K; excitation de la transition $\pi^* \leftarrow n$) compris entre 50 et 210 ms, semblent bien caractéristiques d'un triplet de nature π,π^* (229).

La variation des caractéristiques des liaisons entre l'état fondamental et les états excités (230) permettent de prévoir les modifications apportées aux liaisons dans l'état excité. Un état excité singulet supposé de nature n,π^* implique l'enlèvement d'un électron d'une orbitale α (C_2-C_3) fortement liante, et la population d'une orbitale qui a un caractère faiblement liant entre C_2-C_5 et antiliant entre C_2 et C_4 (pour un système



Par suite, la rupture en α du carbonyle et la formation d'une liaison entre C_2 et C_5 , qui mène formellement à un transfert [1, 3] de l'acyle, sera favorisée dans cet état excité (la même réactivité doit être attendue pour l'état triplet n,π^*). En revanche, le plus bas niveau triplet, s'il est supposé de nature π,π^* induit un léger affaiblissement de la liaison en α du carbonyle, et la population par un électron d'une orbitale qui a un caractère liant entre C_2 et C_4 et antiliant entre C_2 et C_5 ainsi qu'entre C_4 et C_5 . En plus, l'état π,π^* a pour conséquence l'affaiblissement de la liaison π entre C_4 et C_5 . On doit donc s'attendre, maintenant, à une isomérisation E — Z de la liaison éthylénique ainsi qu'à un transfert [1, 2] de l'acyle (228).

Une autre interprétation a été donnée par Fukui (231) : la différence de réactivité entre un état singulet et un état triplet de carbonyle β,γ -éthylénique provient de ce que l'état triplet (mais pas nécessairement l'état singulet) a tendance à se lier de telle manière que les intermédiaires formés aient leurs électrons non appariés séparés le plus possible l'un de l'autre; l'interaction favorable des orbitales serait, alors, la suivante (schéma 5) :



état singulet

état triplet

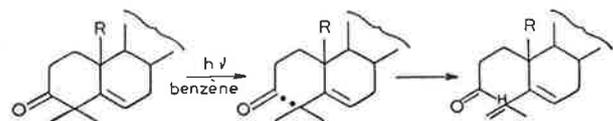
B.V. plus basse orbitale moléculaire vacante.

O.S. orbitale moléculaire occupée par un seul électron.

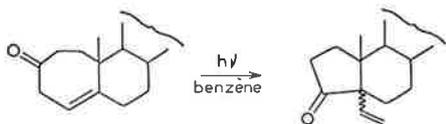
Schéma 5.

Le résultat est donc analogue à celui de la discussion précédente. Sur le plan de la réactivité photochimique, les cétones β,γ -éthyléniques doivent pouvoir donner lieu à la réaction du type I de Norrish et, si un substituant est judicieusement placé, à la formation de cyclobutanol.

La réaction du type I a été observée dans quelques cas seulement :

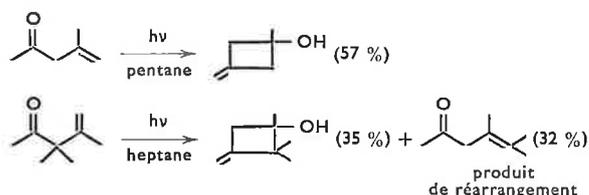


(réf. 232)

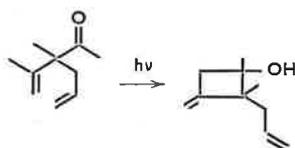


(réf. 233)

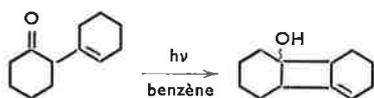
La capture d'hydrogène en γ est, en revanche, plus courante et conduit à un cyclobutanol; ainsi pour l'oxyde d'isomésityle (234) et la triméthyl-3,3,4 pentène-4 one-2 (235) :



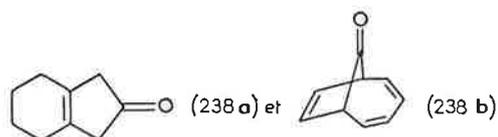
de même (236) :



et (237) :

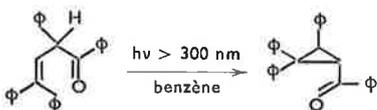


Dans certains cas particuliers, il y a décarbonylation et photoréduction; ainsi pour



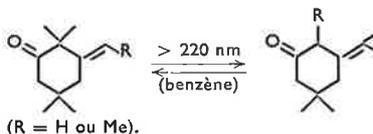
La méthylène-3 cyclobutanone irradiée à -196° donne le biradical correspondant par décarbonylation (239).

Les deux réactions les plus importantes de cette série de cétones β,γ -éthyléniques sont les transferts sigmatropiques [1, 2] et [1, 3] du groupement acyle, tels qu'ils sont représentés sur le schéma 5. L'un des tous premiers exemples de ce type de réaction a été obtenu pour la tétraphényl-1,2,4,4 butène-3 one-1 qui donne (7 % seulement) le triphényl-2,2,3 benzoyl-1 cyclopropane (240) :



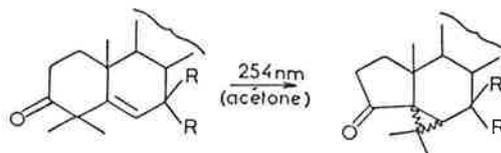
D'autres exemples analogues sont observés en série aliphatique (241), mais c'est en série cyclanique que la réaction a reçu une attention considérable. Comme le laissent prévoir les explications de Fukui (231) et de Houk (228), la réaction doit avoir une évolution différente suivant la multiplicité de spin de l'état excité impliqué.

Si des résultats fragmentaires ont été obtenus en série monocyclique (242) :



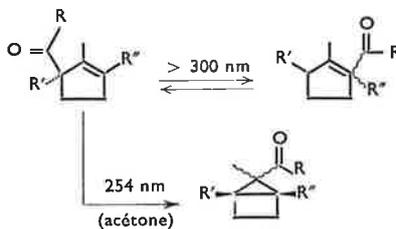
(R = H ou Me).

en revanche, les composés bicycliques et les stéroïdes ont été particulièrement bien étudiés :

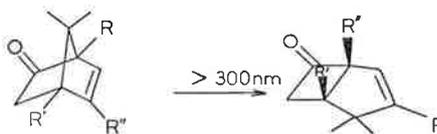


(réf. 245)

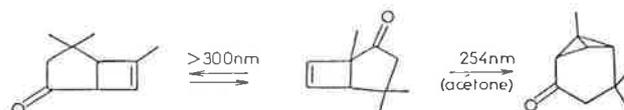
(R, R = H, H ou = O)



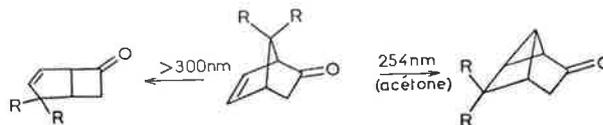
(réf. 244)



(réf. 227b)



(réf. 241b et 246)



(réf. 247)

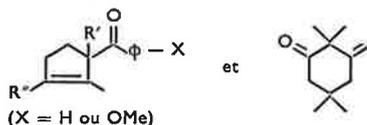
(Pour d'autres exemples de réactions de ce type, par irradiation directe ou par photosensibilisation, voir les réf. 232 et 248).

On peut remarquer, à partir des trois derniers exemples, que, suivant les conditions d'irradiation, la réaction évolue vers un transfert sigmatropique [1, 2] ou [1, 3] du groupement acyle. Le transfert [1, 2] a été désigné par oxa-di- π -méthane (241a), par analogie avec la réaction des diènes-1,4, mais à partir de l'état singulet (224).

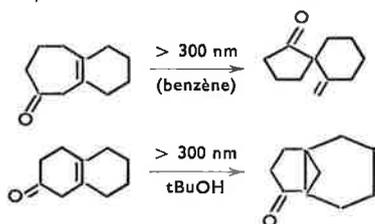
Dans le cas présent, le transfert [1, 2] est obtenu par réaction photosensibilisée ce qui a été considéré comme l'indication d'un état intermédiaire triplet. La possibilité de désactiver la réaction par le naphthalène, ou par le pipérylène, apporte un argument supplémentaire à cette hypothèse.

Le fait que l'irradiation directe donne un transfert [1, 3], non désactivé par les diènes, correspond bien à une réaction d'état singulet. Cependant une telle sélectivité de l'état singulet fait présumer un rendement quantique élevé de la réaction et un croisement intersystème S — T particulièrement inefficace. Or, les quelques rares rendements quantiques mesurés, pour ce transfert sigmatropique [1, 3] de l'acyle, sont de l'ordre de 0,1 à 0,3 tant dans un sens que dans l'autre (puisque la réaction est réversible). Il ne semble pas que l'efficacité du croisement intersystème ait été

déterminée pour les nombreux exemples connus. Aussi faut-il rester circonspect quant au caractère définitif d'une telle distinction. D'ailleurs, certains résultats viennent infirmer en partie cette sélectivité de réactivité des états excités. Ainsi,

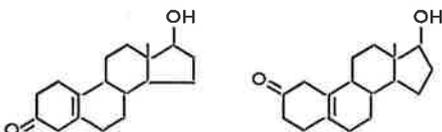


ne donnent pas de réarrangement oxa-di- π -méthane par leur état triplet, bien que le second désactive la phosphorescence et la photoréduction de l'acétophénone. Par ailleurs, si la bicyclo[5.4.0]undécène-1(7)-one-3 donne bien le transfert sigmatropique [1, 3] par l'état singulet (249), elle semble inerte dans une réaction sensibilisée. En revanche, l'irradiation directe de la bicyclo[4.4.0]décène-1(6)-one-3 forme efficacement le produit résultant d'une réaction oxa-di- π -méthane (243), c'est-à-dire ce que l'on attend d'une réaction par état triplet.



Ce dernier cas serait donc l'indication soit que le photoproduit se forme à partir de l'état singulet, soit que le croisement intersystème est suffisamment efficace pour ne pas permettre la réaction attendue de l'état singulet.

Le céto-3 stérol ci-dessous donne aussi, par irradiation directe, un produit issu d'un transfert sigmatropique [1, 2], ce qui n'est pas le cas de son isomère céto-2 (249).



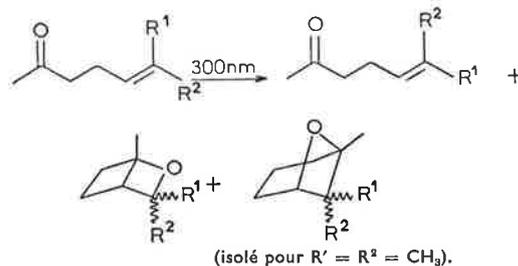
Le fait que les deux réactions aient été conduites dans des solvants différents (terbutanol pour l'un et benzène pour l'autre) pourrait constituer une explication à cette différence de réactivité; si l'on admet, ici, ce qui a été avancé pour les autres cas, que la réaction de type oxa-di- π -méthane procède par un état à caractère π, π^* marqué et que le transfert sigmatropique [1, 3] résulte d'un état de configuration préférentielle n, π^* , les remarques suivantes peuvent être faites : l'émission de phosphorescence des cétones β, γ -éthyléniques (229) semble provenir d'une configuration $^3(\pi, \pi^*)$ mais, lorsque les niveaux $^3(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$ sont suffisamment voisins en énergie, l'état qui émet n'est pas forcément celui qui donne lieu à la réaction. L'effet du solvant serait, alors, d'inverser les niveaux; ceci conduirait à admettre (250) qu'un solvant polaire amène au plus bas niveau triplet une configuration à caractère n, π^* , un solvant non polaire maintenant une configuration à dominante π, π^* pour ce plus bas niveau triplet. Il est à noter que l'effet serait l'inverse de ce qui généralement admis pour les composés carbonylés α, β -éthyléniques. Il se dégage donc, qu'en dépit du nombre et de la qualité des travaux publiés pour ce type de composés, il reste à rationaliser ces réactions et à expliquer les cas divergents.

VI. Cétones γ, δ - et δ, ε -éthyléniques. Cycloadditions intramoléculaires

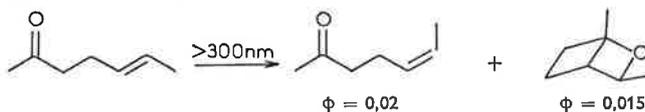
En phase vapeur, le pentène-4-al donne la réaction usuelle (décarbonylation) des aldéhydes saturés sans formation d'oxétanne par cycloaddition intramoléculaire (251).

Le méthyl-6 heptène-4(E)al, en solution dans le benzène, ne donne pas d'autre produit que son isomère 4(Z); les acétals de ces deux aldéhydes se forment également lorsque la réaction photochimique est menée en présence d'éthanol (252).

Les cétones γ, δ -éthyléniques, pour leur part, peuvent donner une isomérisation E — Z de la double liaison et une cycloaddition intramoléculaire lorsqu'elles sont excitées, en solution, à leur état n, π^* (253) :

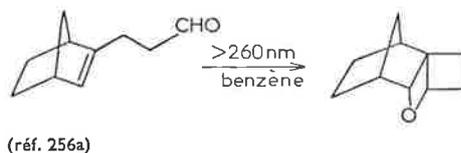
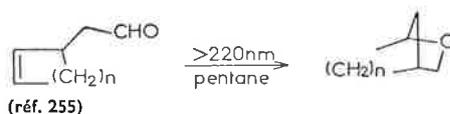


Une étude plus récente (254) de la réaction a mis en évidence la participation du seul état singulet $^1(n, \pi^*)$ du carbonyle; l'inefficacité de la



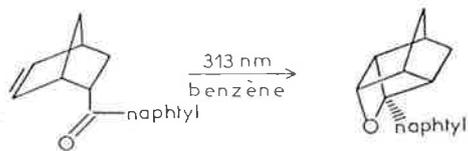
réaction ne peut s'expliquer par une plus grande réactivité de l'isomère Z formé car ce dernier ne donne lieu qu'à isomérisation Z \rightarrow E avec une efficacité faible (0,015); dans les deux cas l'isomérisation résulte de l'état singulet et, donc, ne correspond pas à un transfert efficace de l'énergie de triplet du carbonyle à la double liaison à l'état fondamental. Comme ni fluorescence ni croisement intersystème S — T n'ont été détectés, c'est que l'état singulet subit une désactivation importante sans modification apparente de la molécule initiale. Un exciplexe lâche entre le carbonyle excité et la double liaison a été avancé comme explication; exciplexe qui redonnerait la cétone initiale avec une constante de vitesse suffisamment élevée ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$) pour annihiler en majeure partie les autres processus photochimiques.

D'autres exemples de composés carbonylés γ, δ -éthyléniques, subissant la photocycloaddition interne, sont connus :



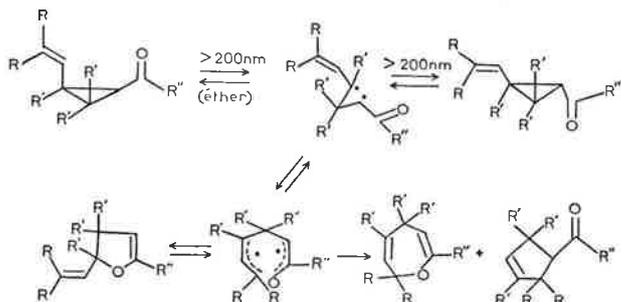
Il peut être noté, sur ces quelques exemples, que la tension de cycle de la molécule formée ne constitue pas un empêchement majeur à la réaction photochimique. Aucune donnée, concernant la nature de l'état excité réactif et les rendements quantiques, n'est rapportée pour ces réactions.

Dans l'exemple ci-dessous (256d), la formation de l'oxétanne est désactivée en partie par les diènes; deux états réactifs, dont l'un a été présumé de configuration $^3(\pi, \pi^*)$, participent donc à la réaction :

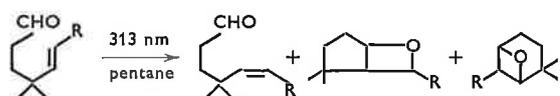


α -naphthyl : $\Phi_{ci} = 0,16$ $\Phi_{oxétanne} = 0,135$ $\tau_T = 2,5 \cdot 10^{-8}$ s
 β -naphthyl : $\Phi_{ci} = 0,13$ $\Phi_{oxétanne} = 0,175$ $\tau_T = 4,8 \cdot 10^{-8}$ s.

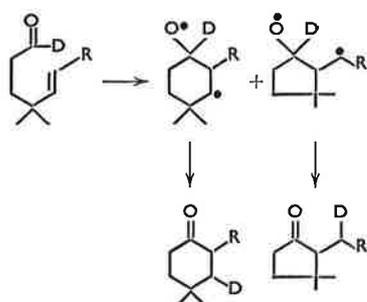
La présence d'un cyclopropane entre le carbonyle et la double liaison empêche la formation d'un oxétanne et mène, à côté de l'isomérisation *cis-trans* sur le cyclopropane, à un dihydrofuranne et un acyl-4 cyclopentène (257), par une réaction analogue à celle, réversible, des acyl-1 cyclopropanes substitués en 2 (258) :



Les aldéhydes δ, ϵ -éthyléniques ne donnent que de faibles quantités d'oxétannes, en raison de l'efficacité de la réaction de capture de l'hydrogène allylique du carbone en γ du carbonyle; par réaction photosensibilisée (259a), il se forme de la cyclohexanone et de la méthyl-2 cyclopentanone. L'hexène-5-al n'a pas d'émission de fluorescence et le temps de vie du singulet $^1(n, \pi^*)$ est trouvé inférieur à 10^{-10} s (53). Lorsque les aldéhydes δ, ϵ -éthyléniques sont gem-diméthylés en 4, pour supprimer la réaction de type II et la formation de cyclobutanols, leur évolution photochimique rejoint, en partie, celle des aldéhydes γ, δ -éthyléniques. Outre l'isomérisation E-Z de la double liaison et la formation d'oxétannes par cycloaddition intramoléculaire :

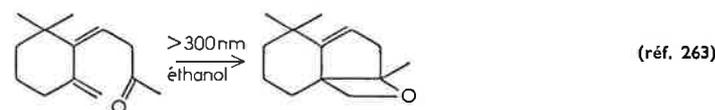
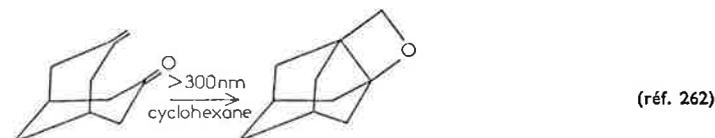
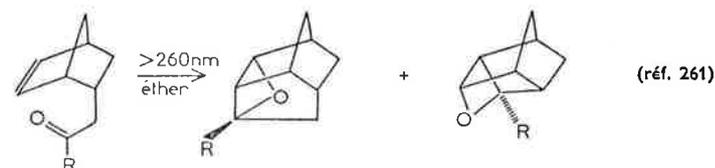
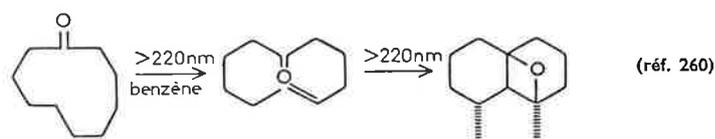


on observe la formation concurrente de cyclanones :

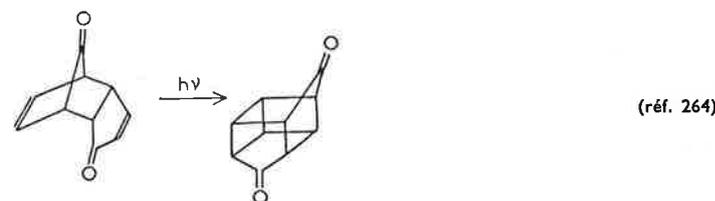


Pour R = H, seul est obtenu l'oxétanne non ponté à partir de l'état singulet; les deux cyclanones proviennent pour 20 % de cet état et pour 80 % de l'état triplet; les rendements quantiques sont faibles ($\Phi_f = 10^{-3}$; $\Phi_{oxet} = 0,04$; $\Phi_{cyclanones} = 0,003$; $\Phi_{ci} = 0,22$). Pour R = isoPr, les deux oxétannes et les cyclanones ont été caractérisés et trouvés être issus de l'état singulet; l'isomérisation E-Z de la double liaison résulte du seul état triplet. Ici aussi, les rendements quantiques sont faibles ($\Phi_{E \rightarrow Z} \sim 0,013$; $\Phi_{Z \rightarrow E} \sim 0,025$; $\Phi_{cyclohexanone} \sim 0,01$; $\Phi_{cyclopentanone} \sim 0,007$; $\Phi_{ci} = 0,54$ pour l'isomère E et 0,40 pour l'isomère Z). Une régiosélectivité intéressante est observée : l'isomère E mène surtout à l'oxétanne non croisé ($\Phi \sim 0,02$) tandis que l'isomère Z forme surtout l'oxétanne croisé ($\Phi \sim 0,006$). Les temps de vie des états triplets sont du même ordre de grandeur (1 à 2 ns) que ceux des états singlets (259b).

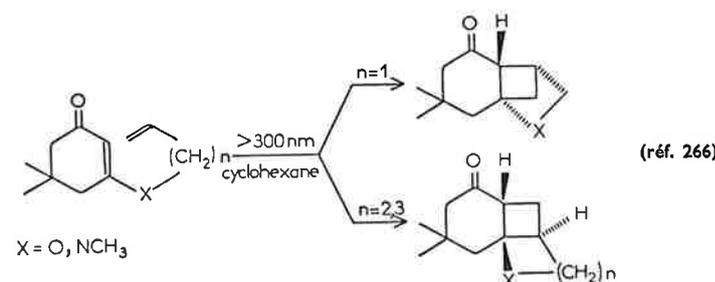
D'autres exemples de cycloadditions intramoléculaires photoinduites peuvent être cités :

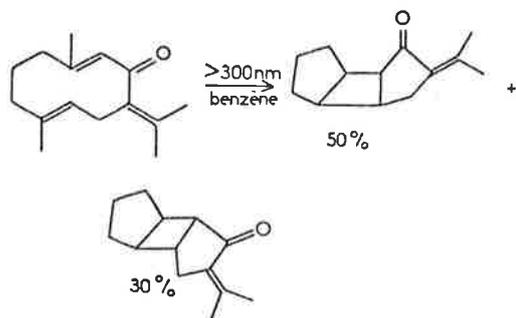


Certaines photoadditions intramoléculaires font intervenir deux doubles liaisons, dont l'une est, en général, conjuguée à un groupement carbonyle :

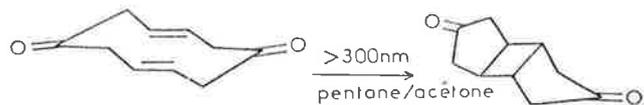


[rappelons que la photolyse du dimère de la bromo-2 cyclopentadiénone a permis à Eaton et Cole d'accéder au cubane en plusieurs étapes (265)].

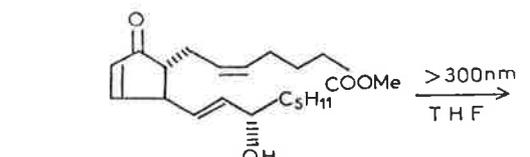




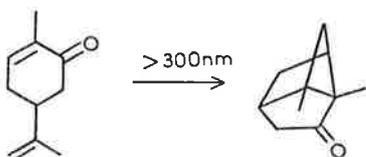
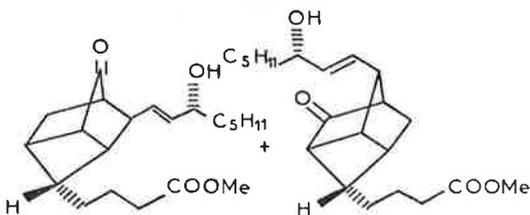
(réf. 267)



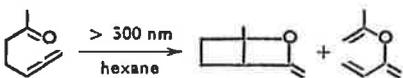
(réf. 269)



(réf. 270)

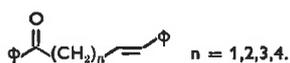


(réf. 271)



(réf. 272)

Une étude de transfert d'énergie entre carbonyl $^3(n, \pi^*)$ et liaison éthylénique à l'état fondamental a été réalisée pour les arylcétones suivantes (273) :



L'énergie de triplet de la double liaison ($E_T \sim 60$ kC/M) étant inférieure à celle du carbonyle ($E_T \sim 74$ kC/M), un transfert efficace se produit et mène à l'isomérisation E—Z de la double liaison éthylénique avec un rendement quantique $\Phi_{E \rightarrow Z}$ voisin de 0,5; comme le croisement intersystème S—T des arylcétones a une efficacité égale à l'unité, pour $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$, et que la double liaison excitée à son état triplet doit conduire à un mélange des isomères E et Z, l'efficacité du transfert d'énergie est voisine de l'unité; d'ailleurs les constantes de vitesse de ce transfert ont été estimées à $7,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ pour $n = 2$; 10^{10} s^{-1} pour $n = 3$ et $3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ pour $n = 4$.

Un transfert du même type a été observé (274) pour la diméthyl-2,2 phényl-1 hexadiène-3,5 one-1 dont le chromophore diénique a une énergie voisine de 57 kC/M. L'irradiation à 3 130 Å (donc dans la bande d'absorption du carbonyle) de l'isomère E peuple d'une façon efficace le diène à son état triplet; le rendement quantique d'isomérisation et la composition du mélange E—Z à l'état photostationnaire ne sont affectés

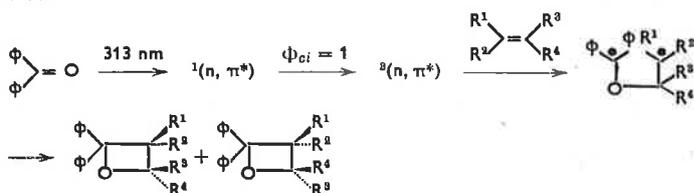
ni l'un ni l'autre par des désactivateurs de faible énergie (azulène : 34 kC/M); ceci implique, d'une part que la constante de vitesse de transfert d'énergie de triplet est très largement supérieure à la constante de diffusion du désactivateur dans la solution et, d'autre part, que le diène à l'état triplet possède un temps de vie inférieur à 10^{-10} s.

VII. Cycloadditions intermoléculaires

L'interaction entre un groupement carbonyle excité et une double liaison à l'état fondamental dépend, en principe, des énergies relatives des états excités des deux chromophores. Si l'énergie de triplet du carbonyle est supérieure à celle de l'oléfine (cas exceptionnel) ou d'un diène (cas général), il est admis qu'il se produit un transfert efficace de l'énergie de triplet du carbonyle excité au diène à l'état fondamental (275); en revanche, si les énergies relatives de triplet sont inversées, il y a réaction de cycloaddition et formation d'un oxétanne (276). Les exemples du chapitre VI montrent qu'une distinction aussi nette n'est pas généralisable.

De nombreux exemples de photoadditions de cétones aromatiques aux oléfines sont connus (pour une bibliographie intensive voir la réf. 276).

La photoaddition procède par l'état triplet du carbonyle de la cétone aromatique (le croisement intersystème étant particulièrement efficace pour ce type de composés) et la réaction passe par un biradical intermédiaire qui ne conserve donc pas la stéréochimie initiale de l'oléfine :

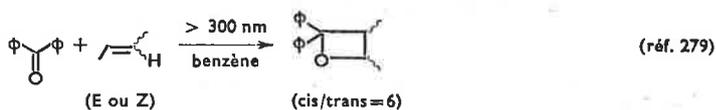
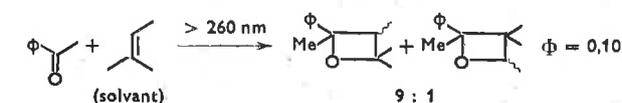


Le rendement quantique de formation des oxétannes peut atteindre la valeur 0,5 tant que le plus bas triplet est de nature $^3(n, \pi^*)$. Il est inférieur à 0,05 lorsque le plus bas triplet est de caractère $^3(\pi, \pi^*)$.

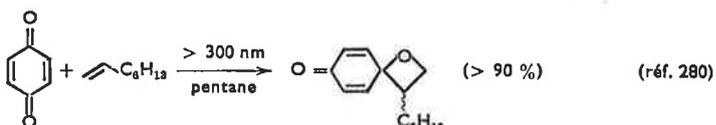
Deux études théoriques de l'addition des composés carbonylés aux oléfines ont été abordées (277). Il ressort de l'une d'elles (277a) que la cycloaddition se fera préférentiellement par un mécanisme concerté ($2\pi + 2\pi$) lorsque la double liaison éthylénique est substituée par des attracteurs d'électrons et le groupement carbonyle par des donneurs d'électrons. La substitution opposée, en revanche, favorisera la formation d'un intermédiaire biradicalaire faisant intervenir une attaque par l'orbitale n semi-vacante du carbonyle sur le carbone le plus électro-négatif de la double liaison à l'état fondamental. Ainsi :



(réf. 278)



(réf. 279)



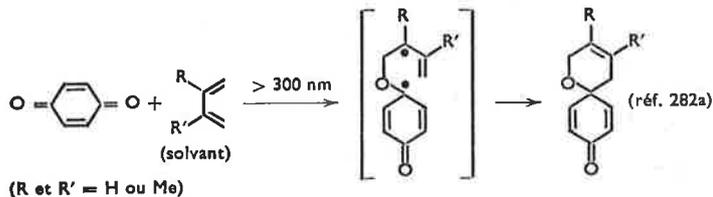
(réf. 280)

Epitiotis a montré (277b) que les règles de Woodward-Hoffmann (184) ne s'appliquent pas, en général, aux cycloadditions (2 + 2) qui mettent en jeu un groupement carbonyle et une double liaison. L'analyse stéréochimique de la réaction permet de postuler un état de transition auquel contribue, pour une part plus ou moins élevée, une structure de transfert de charge; contribution qui avait été totalement négligée par Herndon (277a).

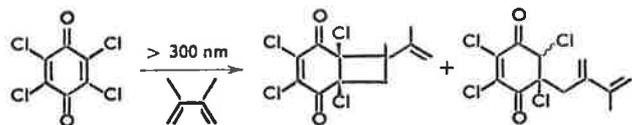
Si la photocycloaddition se fait par une interaction $n - \pi$, elle sera non stéréospécifique et l'état de transition aura un caractère radicalaire marqué; elle se fera de manière concertée si elle fait intervenir une interaction $\pi - \pi$, qui est beaucoup plus forte que l'interaction $n - \pi$.

Sur le plan expérimental, le résultat sera sensiblement le même, mais il limite davantage la réaction; en particulier, dans le cas des cycloadditions qui font intervenir l'état $^1(n, \pi^*)$ du carbonyle (composés carbonyles aliphatiques ou alicycliques).

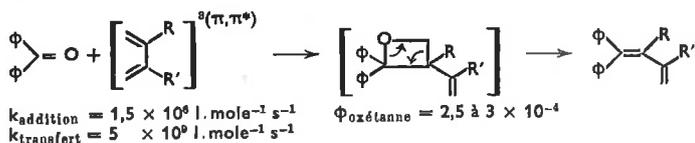
L'addition des composés carbonylés aux diènes se fait aisément lorsque l'énergie de triplet de ces derniers (~ 57 kC/M) est supérieure à celle du carbonyle, ce qui est le cas de la benzoquinone ($E_T \sim 50$ kC/M) (281); ainsi :



Le cours de cette réaction est influencé par la substitution sur la quinone; la tétrachlorobenzoquinone ne donne plus l'attaque par le carbonyle mais la photoaddition par la double liaison (282b) :



Une extension intéressante de cette réaction a été obtenue par irradiation du diène dans un large excès de la cétone. Le produit d'addition au carbonyle a été présumé, dans ce cas, faire intervenir le triplet π, π^* du diène (formé par transfert de l'énergie de triplet n, π^* de la cétone) qui réagit avec une molécule de cétone à l'état fondamental (283) :



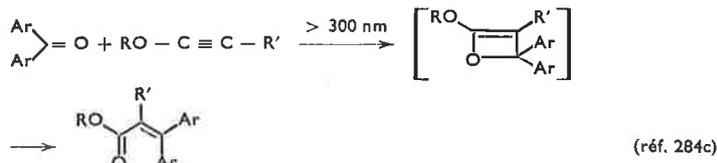
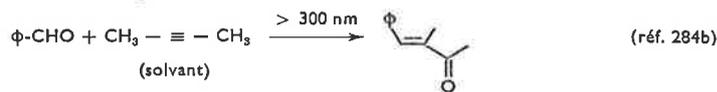
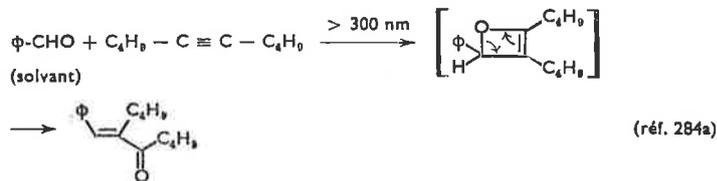
En même temps que la formation fugace de l'oxétanne, il y a dimérisation du diène.

Une addition du même type, faisant intervenir une double liaison excitée et un carbonyle à l'état fondamental a été postulée (284) dans le cas suivant :

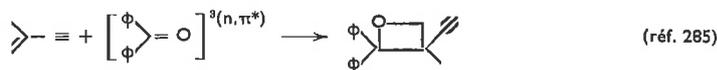


Des intermédiaires instables, analogues à celui de la référence (283), interviennent dans le cas de la

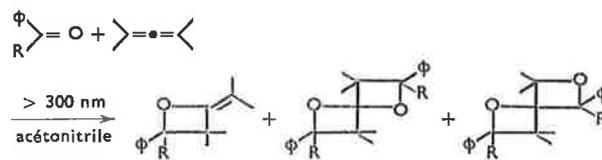
photoaddition des composés carbonylés aux alcynes :



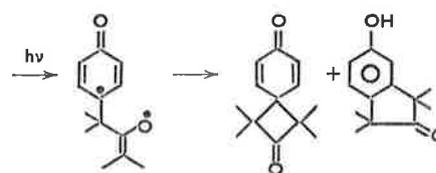
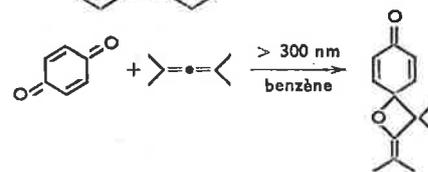
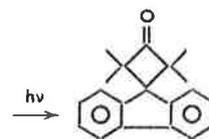
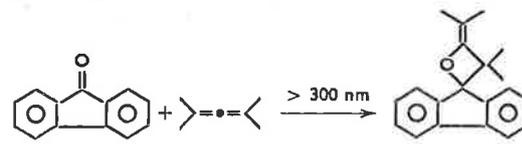
Lorsqu'il y a possibilité de compétition entre addition sur une double liaison ou une triple liaison, la réaction se produit au niveau de la partie oléfinique :



Les allènes, pour leur part, réagissent normalement avec les composés carbonylés excités pour donner les alkylidène-oxétannes et les bis-oxétannes (286) :



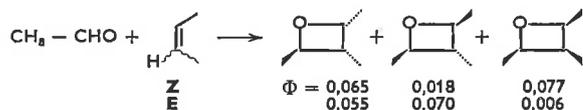
L'oxétanne résultant de l'addition des allènes à la fluorénone (286 c) et à la benzoquinone (287) évolue lui-même :



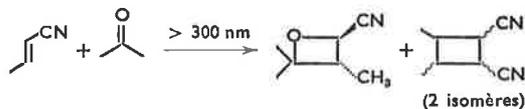
L'addition des composés carbonylés aliphatiques aux oléfines est beaucoup plus complexe car elle est fortement sensible aux effets inductifs des substituants. L'addition procède, maintenant, par l'état singulet $^1(n, \pi^*)$ du carbonyle (288). Étant donnée la faible efficacité de la réaction de photoaddition ($\Phi < 0,1$), il a été

postulé l'intervention d'un exciplexe, issu de l'interaction entre l'oléfine à l'état fondamental et le carbonyle $^1(n,\pi^*)$ déficient en électron sur l'oxygène (288b et 289). Pour être en accord avec l'étude théorique d'Epitotis (277b), l'exciplexe peut être considéré comme un complexe de transfert de charge particulièrement lâche. La formation de l'exciplexe à partir de l'état singulet serait indicative de l'absence d'isomérisation de l'oléfine. Ainsi, si l'acétone s'additionne au cyclooctène à partir de son état triplet avec une efficacité de 0,11 et au cyclooctadiène-1,3 à partir de son état singulet avec un rendement quantique de 0,03 (290), l'acétophénone (dont le temps de vie de singulet est voisin de 10^{-10} s) ne forme pas d'oxétanne avec le cyclohexadiène mais transfère son énergie au diène.

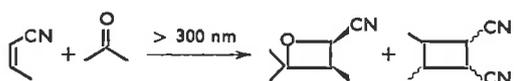
L'addition de l'éthanal au butène-2 se fait, à partir de l'état singulet, avec une stéréosélectivité et une stéréospécificité faibles (291), par l'intermédiaire d'un biradical singulet de temps de vie relativement élevé :



L'introduction d'un substituant accepteur d'électrons sur l'oléfine, conduit à une photoaddition stéréospécifique du carbonyle (acétone, butanone-2, pentanone-3, cyclopentanone) excité dans son état $^1(n,\pi^*)$; l'état triplet transfère son énergie à l'oléfine qui subit, alors, une photodimérisation sensibilisée (292); les rendements quantiques de formation des oxétannes sont de l'ordre de 0,05. L'irradiation du crotonitrile E dans l'acétone, forme 98 % de l'oxétanne ayant les substituants CH_3 et CN en *trans* l'un par rapport à l'autre.

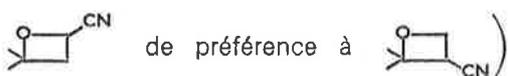


A partir du crotonitrile Z, ces deux substituants sont pour plus de 98 % en *cis* sur le cycle. Les constantes de vitesse de formation des oxétannes à partir de l'état

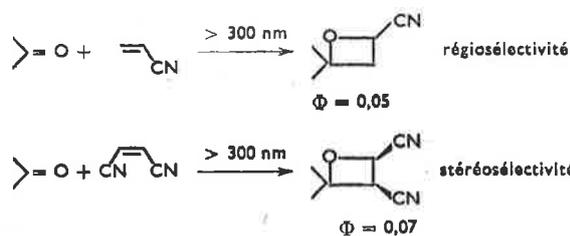


singulet sont dix fois plus faibles que celle de la désactivation de la fluorescence de la cétone par la même oléfine; donc, 10 % seulement de l'exciplexe formé évolue vers les oxétannes.

L'interaction entre le carbonyle excité $^1(n,\pi^*)$ et la molécule nucléophile du cyanoéthylène sera favorable lorsque l'orbitale π^* du carbonyle peut recouvrir l'orbitale vacante de plus basse énergie du cyanoéthylène; la réaction sera, alors, stéréospécifique (293). La régiosélectivité (formation de

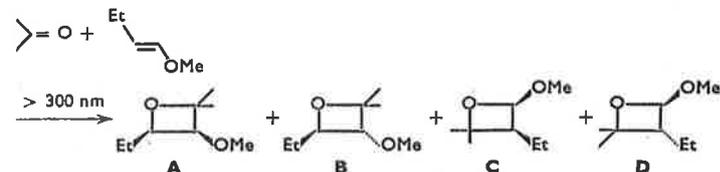


résulte du caractère coulombien négatif au voisinage du carbone et positif au voisinage de l'oxygène de l'état excité $^1(n,\pi^*)$ du carbonyle. Comme l'énergie de l'orbitale vacante la plus basse est supérieure pour l'acrylonitrile que pour le dicyano-1,2 éthylène, la constante de désactivation de l'état $^1(n,\pi^*)$ du carbonyle est plus efficace par le second que par le premier, en dépit de l'empêchement stérique plus élevé.



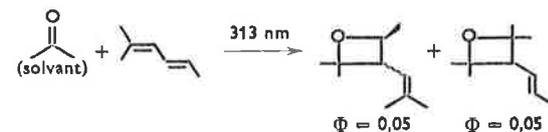
L'efficacité de la réaction est faible, également, avec le dicyanoéthylène et il a été supposé un exciplexe transitoire qui se dissocie, pour la plus grande partie, en cétone et dicyanoéthylène à l'état fondamental, sans isomérisation (294). Il peut être noté, cependant, qu'il n'a encore été observé d'émission de fluorescence des exciplexes présumés.

Avec une oléfine substituée par un donneur d'électrons, la photoaddition se produit à partir des états $^1(n,\pi^*)$ et $^3(n,\pi^*)$ du carbonyle excité; il n'est plus observé de régiospécificité ni de stéréosélectivité dans les deux cas (295) :



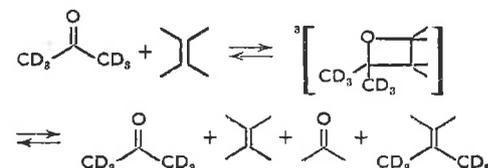
Le rendement quantique global de formation des oxétannes est de 0,04 à partir du singulet et 0,08 à partir du triplet lorsqu'on part de l'isomère Z. Simultanément on observe l'isomérisation de l'oléfine ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 0,08$) par transfert d'énergie de triplet; les rapports **A/B** et **C/D** sont respectivement de 1,3 et 0,9 sans désactivateur de triplet contre 4,5 et 2,2 en présence de pentadiène-1,3. En partant de l'oléfine E les rendements quantiques sont de 0,01 pour le singulet, 0,02 pour le triplet et 0,06 pour l'isomérisation $E \rightarrow Z$; le rapport **A/B** est alors de 0,8 sans désactivateur de triplet contre 0,3 en présence de pentadiène-1,3. Il a été suggéré, pour cette cycloaddition, que l'oxygène de l'état $^1(n,\pi^*)$ attaque l'orbitale occupée de plus haute énergie de l'oléfine pour former une paire radical-anion radical-cation.

Les cétones aliphatiques peuvent s'additionner aux diènes conjugués par une réaction qui fait intervenir l'état singulet $^1(n,\pi^*)$ du carbonyle (27, 296). La cycloaddition est alors stéréospécifique (mais non régiospécifique) lorsque la concentration en diène est élevée (4 M) :



Signalons, enfin, une étude de l'interaction entre l'acétone hexadeutériée et le tétraméthyléthylène (297); trois processus ont été mis en évidence pour l'état $^3(n,\pi^*)$ du carbonyle :

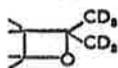
transfert inefficace d'énergie à l'oléfine
échange du méthylène entre le carbonyle et l'oléfine :



formation faible d'oxétanne à partir d'un état fondamental vibrationnellement excité.

Il est suggéré que l'intermédiaire est un oxétanne excité $^3(n,\sigma^*)$.

Cependant, l'irradiation directe de l'oxétanne



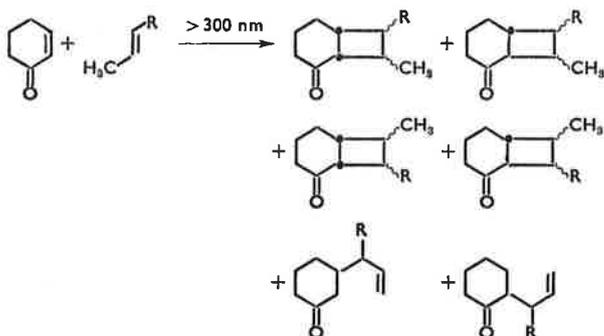
n'a pas permis d'obtenir le mélange d'acétone deutériée et non deutériée (298).

VIII. Photoannélation

Cette réaction est une généralisation des photodimérisations déjà traitées; elle concerne, en grande partie, l'addition d'une molécule comportant une double liaison à une énone conjuguée. Elle se distingue du chapitre précédent par le fait que l'addition a lieu au niveau de la double liaison de l'énone et non pas à celui du carbonyle. Les exemples donnés à la fin du chapitre VI sur les cycloadditions intramoléculaires en constituent également une application.

Une revue détaillée de la réaction avait déjà été faite par Eaton (151); aussi n'en dégagerons-nous que les lignes principales pour discuter les résultats postérieurs à cette revue.

La photoaddition des oléfines aux cyclénones peut être schématisée comme suit :

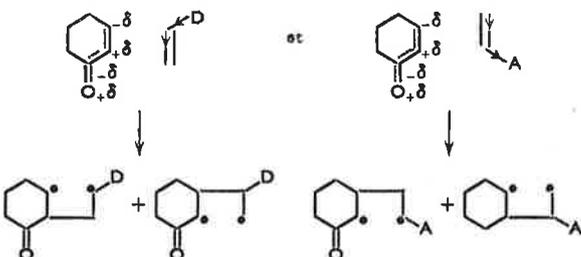


La réaction se produit à partir d'un état triplet de l'énone et, vue la stéréochimie des produits d'arrivée, elle fait intervenir deux biradicaux intermédiaires (ou 4 si R est différent de CH_3 dans l'exemple donné).

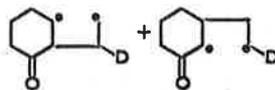
Ces deux biradicaux sont (pour $\text{R} = \text{CH}_3$) :



Le sens de l'addition sera fonction des effets induits par les substituants de l'oléfine. En première approximation si, par exemple, R est fortement électrodonneur, l'annélation résultera des interactions qui compensent la variation de densité électronique apportée sur l'oléfine par le substituant; la répartition schématisée de l'énone excitée peut être considérée comme le résultat d'un appauvrissement en électrons sur l'oxygène du carbonyle, et lui fait donc apparaître une charge positive. Ainsi avec un électrodonneur D ou un électroaccepteur A sur la molécule oléfinique, l'interaction principale sera la suivante :



L'autre couple de diradicaux



par exemple, aura une existence qui dépendra du caractère électrodonneur de D et du solvant; en effet, un solvant polaire favorisera la formation des molécules à fort moment dipolaire.

Le problème de la photocycloaddition a été abordé sur le plan théorique par Epiotis (277b). Les différences de configuration électronique, de distribution des électrons dans les orbitales moléculaires et de géométrie qui existent entre les molécules à l'état fondamental et à l'état excité y sont particulièrement soulignés. Si la cycloaddition peut être concertée, le recouvrement des orbitales qui déterminera la préférence entre une cycloaddition ($2s + 2s$) et ($2s + 2a$) est, en général, moins important pour la réaction photochimique qu'elle ne l'est dans le cas d'une réaction thermique. La nature des diagrammes représentatifs de l'interaction dépendra de la configuration n,π^* ou π,π^* de l'excitation, voire d'un intermédiaire de type transfert de charge.

Pour Epiotis, les règles de Woodward-Hoffmann sont applicables dans de nombreux cas et les mécanismes biradicalaires représentés, souvent, pour rendre compte des résultats obtenus, pourraient être remplacés par des mécanismes concertés; ainsi, une oléfine, à l'état excité, peut mener à un même mélange de photoproduits, qu'elle soit E ou Z au départ; tout dépendra des énergies relatives des états de transition ($2s + 2s$) et ($2s + 2a$).

Dans le cas qui nous préoccupe, ici, il est connu que la réaction met en jeu l'état triplet des énonés ($E_T \sim 70 \text{ kC/M}$) et que la constante de vitesse de désactivation unimoléculaire de cet état est voisine de 10^8 s^{-1} . Le fait que les états triplets $^3(n,\pi^*)$ et $^3(\pi,\pi^*)$ sont d'énergies très voisines rend difficile une généralisation systématique et une application de l'aspect théorique d'Epiotis, tant que la configuration exacte des états excités réactifs (qui peut être différente de celle de l'état radiatif) n'est pas connue rigoureusement.

Les points importants qui doivent être pris en considération pour les réactions de cycloadditions sont les suivants, selon Devaquet et Salem (299) :

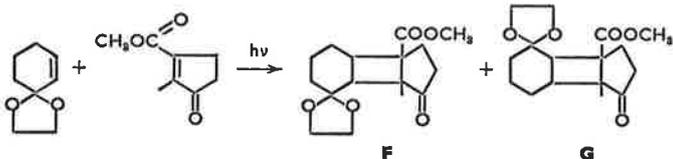
- la *cis*-addition peut se faire à partir de l'un ou l'autre des états plans, vibrationnellement relaxés, n,π^* ou π,π^* d'énergies respectives de 49 et 59 kC/M;
- la *trans*-addition peut être obtenue à partir d'un état triplet tordu, vibrationnellement relaxé, d'énergie voisine de 40 kC/M; cet état est dégénéré avec l'état fondamental, ce qui conduit à une conversion $T_1 \rightarrow S_0$ extrêmement rapide;
- la *trans*-addition peut aussi avoir lieu à partir d'un état triplet, non relaxé, d'énergie égale à 48 kC/M.

Ces points importants, dégagés dans le cas de l'acroléine, montrent la complexité des photoadditions aux énonés conjugués du fait de la multiplicité des chemins énergétiques possibles. On a d'ailleurs constaté (chapitre IV) que la distorsion du système énonique, par rotation de liaison à l'état excité, constituait un des modes de désactivation les plus efficaces de ces systèmes; c'est ce qui se passe pour les énonés aliphatiques et pour les cyclénones ayant au moins sept chaînons.

Actuellement, on admet que la cétone à l'état excité ne réagit pas directement avec le réactif antagoniste et que la réaction photochimique fait intervenir un état intermédiaire de type exciplexe qui se transforme, plus

ou moins efficacement, en système biradicalaire; ce dernier mène ensuite aux photoproduits (300). Du fait qu'il peut exister plusieurs conformations de l'état excité, les proportions de la participation de chacune d'elles à la réaction photochimique doivent varier avec les paramètres suivants : taille du cycle, substituants, solvant éventuellement.

Les interactions dipôle-dipôle et les effets de substituants, qui ont été avancés schématiquement au début de ce chapitre, ont été mis en défaut dans l'exemple suivant (301) :

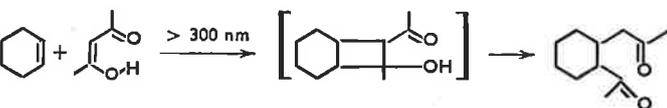


On devrait s'attendre à ce qu'il n'y ait aucun effet directeur des substituants; or l'isomère F prédomine dans les solvants hydrocarbonés alors que F et G se forment en quantités égales dans les solvants polaires (302).

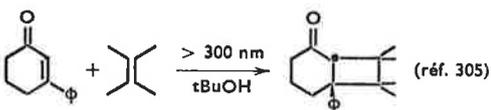
La présomption que la liaison initiale qui s'établit, pour donner un biradical, intervient au niveau du carbone en β du carbonyle plutôt qu'en α , a été fortement mise en doute (303) par l'étude de la photoaddition d'éthylènes chlorés sur la cyclopenténone; ce même travail conclût, en outre, que la relaxation de spin n'intervient pas sur le cours stéréochimique de la réaction d'addition.

La détermination de la nature singulet ou triplet de l'état réactif, par la méthode usuelle de désactivation par les diènes, présente quelquefois des difficultés car il a été observé que les diènes s'ajoutent aux cyclénones ce qui fausse, bien entendu, les résultats (300 et références citées).

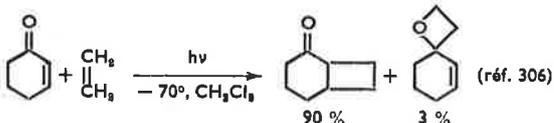
La réaction de photoannélation peut présenter des avantages sur le plan synthétique (304) :



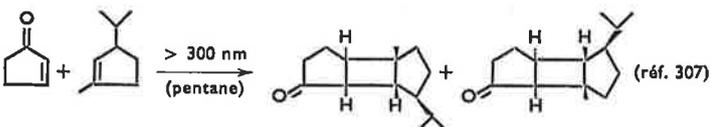
Ces réactions ont donné lieu à de nombreux travaux, parmi lesquels nous citerons :



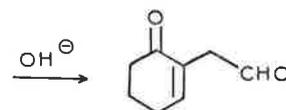
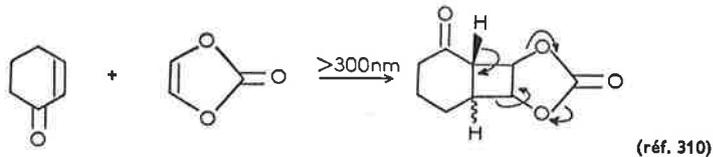
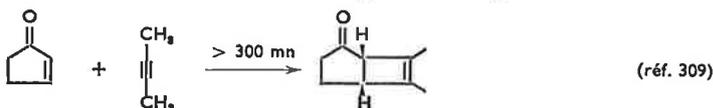
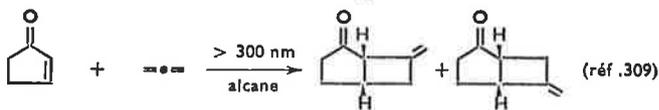
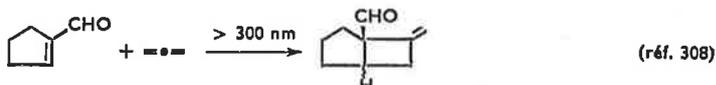
Cet exemple présente deux particularités : la jonction de cycle est exclusivement *cis*, contrairement aux exemples usuels où la jonction *trans* est toujours prépondérante; d'autre part, le tracé de la courbe de l'inverse du rendement quantique en fonction de la concentration en oléfine donne deux pentes qui correspondent donc à deux états réactifs.



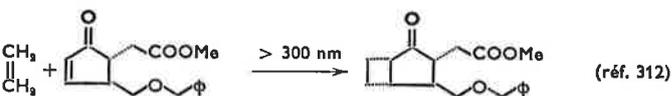
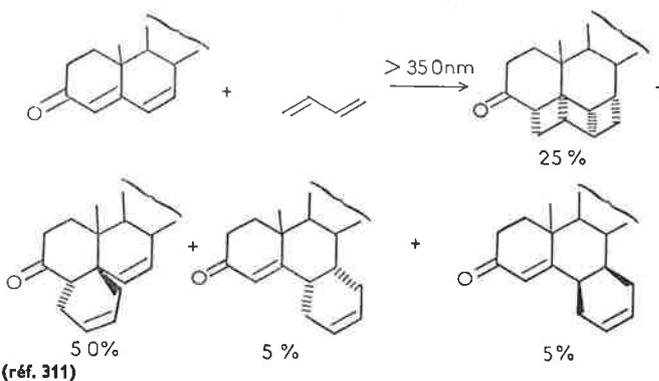
(aucune addition n'est observée, en revanche, avec l'acétylène).



Cette photoaddition a servi à la synthèse de deux bourbonènes.



Cette réaction constitue une nouvelle méthode de synthèse de composés dicarbonylés-1,4.



On remarque, dans la plupart des exemples donnés ci-dessus, que la photoannélation s'est faite avec une jonction *cis*. En réalité, si c'est valable mais non exclusif pour la formation des composés bicyclo[3.2.0]heptaniques, les cycloadditions qui font intervenir une cyclohexénone mènent davantage à une jonction *trans* qu'à une jonction *cis*; sauf dans le cas où l'oléfine comporte un groupement attracteur d'électrons. Une des explications possibles serait que lorsque la cyclénone peut s'isomériser en un intermédiaire fugace dans lequel la double liaison est *trans*, l'addition conduirait bien à une jonction *trans*. Ceci a d'ailleurs été postulé pour la dimérisation de l'acétylcyclohexène (151). Cependant, la *trans*-cyclohepténone ne réagit pas avec les oléfines bien qu'elle se dimérise; en revanche la *trans*-octénone donne la photoannélation (153). De ce fait, il semble hasardeux de donner une règle générale qui excluerait tout cas particulier. En ce sens, les approches théoriques (277 et 299) sont pleines de promesses et devrait conduire à une étude approfondie des états de transition.

Conclusions

La photoréactivité du groupement carbonyle prête à de nombreuses réactions fondamentalement différentes. Certains points ont été laissés de côté sciemment tout

comme l'ont été les dérivés du type acides, esters, amides par exemple. Si de nombreux travaux ont été effectués (la bibliographie donnée ne couvre pas leur totalité, loin s'en faut) dans ce domaine, les résultats ont quelquefois été mal précisés par les auteurs; surtout sur le plan photochimique qui était délaissé pour la partie purement chimique des photoproduits.

Il apparaît souhaitable que les efforts soient axés sur l'aspect mécanistique pour une plus grande compréhension des phénomènes mis en jeu (processus photophysiques primaires) afin de mieux prédire l'évolution d'une réaction lorsqu'elle a une fin synthétique.

De toute manière, le temps de vie des hypothèses concernant les réactions photochimiques est suffisamment court pour admettre que le contenu de la présente mise au point se révélera faux en grande partie d'ici quelques années.

Bibliographie

- (1) a) C. H. Dieckmann et G. B. Kistiakowsky, *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 4; b) J. C. D. Brandt, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 858; c) J. A. Pople et J. Sidman, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1270.
- (2) Voir, par exemple P. G. Wilkinson, *J. Molec. Spectroscopy*, 1958, **2**, 387.
- (3) H. Ito, Y. Nogata, S. Matsuzaki et A. Kuboyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, **42**, 2453.
- (4) J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1058; A. Cossé-Barbi, Thèse d'état, Paris, 1971.
- (5) W. D. Chandler et L. Goodman, *J. Molec. Spectroscopy*, 1970, **36**, 141.
- (6) A. Meyer, B. Muel et M. Kasha, *Chem. Com.*, 1972, p. 401 et *J. Molec. Spectroscopy*, 1972, **43**, 262. Voir également pour l'absorption $\pi^* \leftarrow n$: J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim.*, 1967, p. 357.
- (7) J. Tanaka, S. Nagakura et M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 311.
- (8) L. A. Yanovskaya et coll., *Tetrahedron*, 1973, **29**, 2053.
- (9) R. C. Cookson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 282; N. L. Allinger, J. Chow Tai et M. A. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4495.
- (10) A. Cossé-Barbi et J. E. Dubois, *Spectrochimica Acta*, 1972, **28 A**, 561.
- (11) J. E. Dubois, E. Goetz et A. Bienvenue, *Spectrochimica Acta*, 1964, **20**, 1815; J. E. Dubois et A. Barbi, *J. Chimie Phys.*, 1968, **65**, 376.
- (12) J. E. Dubois, A. Bienvenue et M. Chastrette, *Chem. Com.*, 1968, p. 439.
- (13) A. Cossé-Barbi, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 3321.
- (14) C. Reichardt, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 1965, **4**, 29; R. Lewis et J. J. Freeman, *J. Molec. Spectroscopy*, 1969, **32**, 24; M. Lamotte, G. A. Gerhold et J. Joussot-Dubien, *J. Chimie Phys.*, 1970, **67**, 2006; E. Malawer et C. Marzacco, *J. Molec. Spectroscopy*, 1973, **46**, 341; R. Gallardo-Herrero, G. Torri, G. F. Gal et M. Azzaro, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, pp. 881 et 2231.
- (15) R. Gallardo-Herrero, G. Torri, J. F. Gal et M. Azzaro, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 4553.
- (16) Pour la définition des différentes constantes et pour les relations qui existent entre elles, se rapporter à J. Kossanyi, *L'Actualité chimique*, 1973, **5**, 14.
- (17) A. M. Halpern et W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 1271.
- (18) A. Archer, R. B. Cundall et T. F. Palmer, 6^e Conférence Internationale de Photochimie, commun. n° 45, Bordeaux, sept. 1971. J. Kossanyi, B. Guiard et B. Furth, *idem*, commun. n° 84.
- (19) G. W. Robinson et W. E. Digiorgio, *Can. J. Chem.*, 1958, **36**, 31.
- (20) M. O'Sullivan et A. C. Testa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5842.
- (21) J. C. Dalton et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3569.
- (22) B. Furth et J. Kossanyi, travaux inédits.
- (23) W. D. Chandler et L. Goodman, *J. Molec. Spectroscopy*, 1970, **35**, 232; C. A. Emeis et L. J. Oosterhoff, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 4809.
- (24) J. C. Dalton, D. M. Pond, D. S. Weiss, F. D. Lewis et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2564; B. Furth, 4^e symposium de photochimie de l'I.U.P.A.C., commun. n° 19, Baden-Baden, juillet 1972.
- (25) R. R. Hautala et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5595.
- (26) N. C. Yang, M. H. Hui et S. A. Bellard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4056.
- (27) J. A. Barltrop et H. A. Carless, *Chem. Com.*, 1970, p. 1637.
- (28) E. H. Gilmore, G. E. Gibson et D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 829 et 1955, **23**, 399; M. O'Sullivan et A. C. Testa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 258.
- (29) M. O'Sullivan et A. C. Testa, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1830.
- (30) R. F. Borkman et D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 945.
- (31) R. G. Shortridge, C. F. Rusbult et E. K. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1863.
- (32) C. H. Bamford et R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1504.
- (33) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1245.
- (34) J. D. Coyle, *J. Chem. Soc.*, série B, 1971, p. 2254.
- (35) D. L. Garin, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 2830.
- (36) C. H. Nicol et J. G. Calvert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1790.
- (37) N. C. Yang et E. D. Feit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 504.
- (38) a) J. C. Dalton et N. J. Turro, *Ann. Rev. of Physical Chem.*, 1970, **21**, 499. b) P. J. Wagner, *Accounts of Chem. Research*, 1971, **4**, 168.
- (39) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4009; T. J. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4111; D. R. Coulson et N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4511.
- (40) N. C. Yang, A. Morduchowitz et D. H. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1017.
- (41) K. H. Schulte-Elte et G. Ohloff, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 1143.
- (42) N. C. Yang et S. P. Elliot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7550; N. C. Yang, S. P. Elliot et B. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7551.
- (43) L. M. Stephenson, R. P. Cavigli et J. L. Parlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1984.
- (44) P. J. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **89**, 5898.
- (45) G. S. Hammond, *Advances in Photochemistry*, 1969, **7**, 373; A. Heller, *Molecular Photochem.*, 1969, **1**, 257.
- (46) L. Salem, W. G. Dauben et N. J. Turro, *J. Chimie Phys.*, 1973, **70**, 694.
- (47) F. J. Golemba et J. E. Guillet, *Macromolecules*, 1972, **5**, 63.
- (48) a) J. A. Den Hollander, R. Kaptein et P. A. Braud, *Chem. Phys. Letters*, 1971, **10**, 430; b) G. L. Closs et C. E. Dobleday, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9248.
- (49) a) C. Djerassi et B. Zeek, *Chem. and Ind.*, 1967, p. 358; b) R. B. Gagosian, J. C. Dalton et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4752; c) R. R. Sauers, M. Gordetsky, J. A. Whittle et C. K. Hu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5520.
- (50) L. M. Stephenson et J. L. Parlett, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 1093.

- (51) Voir en particulier les articles généraux suivants : O. L. Chapman et D. S. Weiss, *Organic Photochemistry*, M. Dekker publish., New York, 1972, vol. 3, p. 197. J. C. Dalton, K. Dawes, N. J. Turro, D. S. Weiss, J. A. Barltrop et J. D. Coyle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7213.
- (52) T. Matsui, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 3761; P. J. Nelson, D. Ostrem, J. D. Lassila et O. L. Chapman, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 811.
- (53) B. Guiard, J. Kossanyi et B. Furth, travaux inédits.
- (54) G. Quinkert, E. Blanke et F. Homburg, *Berichte*, 1964, **97**, 1799.
- (55) J. D. Coyle, *J. Chem. Soc.*, série B, 1971, p. 1736 et *Perkin I*, 1972, p. 683.
- (56) C. D. Gutsche et C. W. Armbruster, *Tetrah. Letters*, 1962, p. 1297; C. D. Gutsche et J. W. Baum, *Tetrah. Letters*, 1965, p. 2301 et *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5862.
- (57) J. Meinwald, R. A. Schneider et A. F. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 70.
- (58) J. M. Beard et R. H. Eastman, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 3029.
- (59) N. C. Yang et R. H. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 530.
- (60) N. J. Turro et D. S. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2185.
- (61) J. A. Barltrop et J. D. Coyle, *Chem. Com.*, 1969, p. 1081.
- (62) P. Ausloos, *Canad. J. Chem.*, 1958, **36**, 400.
- (63) a) H. V. Hochstettler, *Tetrah. Letters*, 1965, p. 1941; b) R. C. Cookson, B. V. Brake, J. Hudek et A. Morrisson, *Chem. Com.*, 1966, p. 15; c) A. P. Krapcho et F. J. Waller, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 3521; d) D. R. Morton, E. Lee-Ruff, R. M. Southam et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4349.
- (64) R. C. Cookson, J. Hudek, A. Szabo et G. E. Usher, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 4353.
- (65) R. C. Cookson et N. R. Rogers, *Chem. Com.*, 1972, p. 809.
- (66) A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 2767.
- (67) K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm, A. F. Thomas, M. Stoll et G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, 1971, **54**, 1759; K. Matsui, T. Mori et H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**, 3440.
- (68) N. J. Turro et D. S. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2185.
- (69) N. J. Turro et D. R. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2569.
- (70) P. Yates, *Pure and Appl. Chem.*, 1968, **16**, 93; P. Yates et G. Hagens, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 3623; P. Yates, travaux inédits.
- (71) A. G. Brook, H. W. Kucera et R. Pearce, *Canad. J. Chem.*, 1971, **49**, 1618 et 1622.
- (72) J. C. Micheau, N. Paillous et A. Lattes, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 640.
- (73) R. Simonaitis, G. N. Cowell et J. N. Pitts, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 3751.
- (74) W. G. Dauben, G. W. Shaffer et E. J. Deviny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6273.
- (75) L. A. Singer, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 923.
- (76) M. El Sayed, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2834.
- (77) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *Adv. in Photochem.*, 1967, vol. 5, p. 101.
- (78) R. Rusakowicz, G. W. Byers et D. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3263.
- (79) E. J. O'Connell, *Chem. Com.*, 1969, p. 571.
- (80) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, 1966, p. 244.
- (81) a) M. E. Long, Y. H. Li et E. C. Lim, *Molec. Photochem.*, 1971, **3**, 221; b) P. J. Wagner, M. May et A. Hanz, *Chem. Phys. Letters*, 1972, **13**, 545; c) N. Y. Chu et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2619.
- (82) D. A. Warwick et C. H. Wells, *Spectrochim. Acta*, 1968, **24 A**, 589.
- (83) J. Amsted et M. A. El Sayed, *J. Molec. Spectroscopy*, 1971, **40**, 71.
- (84) M. Mossé et C. Balny, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **270 C**, 2035.
- (85) W. Klopffer, *Chem. Phys. Letters*, 1971, **11**, 482.
- (86) J. A. Bell et H. Linschitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 528.
- (87) W. D. Clark, A. D. Litt et C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5413.
- (88) P. F. Jones et A. R. Calloway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4997.
- (89) T. Matura et Y. Kitauro, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 5353.
- (90) E. M. Kosower, *Progress in Phys. Organic Chem.*, 1965, **3**, 81.
- (91) P. J. Wagner et A. E. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3085.
- (92) L. A. Singer, G. A. Davis et V. P. Muralidharan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 897; J. B. Guttenplan et S. G. Cohen, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 2125.
- (93) S. G. Cohen, G. A. Davis et W. O. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 869.
- (94) H. J. Roth et M. H. El Raie, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 2445.
- (95) T. Matsuura et Y. Kitauro, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 3309.
- (96) H. G. Heine, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 3411.
- (97) P. J. Wagner et J. Kochevar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2232.
- (98) J. N. Pitts, D. R. Burley, J. C. Mani et A. D. Broadbent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5900.
- (99) F. D. Lewis et T. A. Hilliard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6672; P. Wagner, A. E. Kemppainen et J. McGrath, travaux inédits.
- (100) a) P. J. Wagner et A. E. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5896; b) N. J. Turro et F. D. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 311.
- (101) P. J. Wagner et R. G. Zepp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4958.
- (102) R. A. Clasen et S. Sealer, *Chem. Com.*, 1966, p. 289.
- (103) H. J. Roth et W. Kuhn, *Arch. Pharm.*, 1971, **204**, 787.
- (104) H. J. Roth et M. H. El Raie, *Arch. Pharm.*, 1972, **205**, 229.
- (105) P. J. Wagner et T. Jellinek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7328.
- (106) N. C. Yang et R. L. Dusenbery, *Molec. Photochem.*, 1969, **1**, 159.
- (107) P. J. Wagner et G. Capen, *Molec. Photochem.*, 1969, **1**, 173.
- (108) A. A. Lamola, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 4810; voir également la réf. (84).
- (109) N. C. Yang et R. L. Dusenbery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5899.
- (110) a) A. Padwa, E. Alexander et M. Niemczyk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 456; b) A. Padwa et O. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 462.
- (111) F. D. Lewis et R. A. Ruben, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 715.
- (112) A. Padwa, *Accounts Chem. Research*, 1971, **4**, 48.
- (113) Nous remercions M. M. Pfau de nous avoir éclairé de ses compétences pour la rédaction de cette partie.
- (114) G. Porter et M. F. Tchir, *J. Chem. Soc.*, série A, 1971, p. 3772.
- (115) N. D. Heindel, E. W. Sarver et M. Pfau, a) *Tetrah. Letters*, 1968, p. 3579; b) *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 183; c) *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **268 C**, 1167.

- (116) N. C. Yang et C. Rivas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2213.
- (117) T. Matsuura et Y. Kitaura, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 3309; *Tetrahedron*, 1969, **25**, 4487 et 1971, **27**, 1597.
- (118) M. Pfau, N. D. Heindel et T. F. Lemke, *C.R. Acad. Sci.*, 1965, **261**, 1017.
- (119) a) F. Nerdel et W. Brodowski, *Berichte*, 1968, **101**, 1398; b) K. F. Cohen, J. T. Pinhey et R. J. Smith, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 4729.
- (120) P. Yates, A. C. Mackay et F. X. Garneau, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 5389; H. G. Heine, *Annalen*, 1970, **732**, 165.
- (121) J. Kagan, *Tetrah. Letters*, 1966, p. 6097; S. P. Pappas et J. E. Blackwell, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 3337.
- (122) N. D. Heindel, J. Molnar et M. Pfau, *Chem. Com.*, 1970, p. 1373.
- (123) S. P. Pappas et J. E. Blackwell, *Tetrah. Letters*, 1966, p. 1171; G. R. Lappin et J. S. Zannucci, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 1808.
- (124) W. R. Bergmark, B. Beckman et W. Lindenberger, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 2259.
- (125) A. G. Schultz, C. D. de Boer, W. G. Herkstroeter et R. H. Schlessinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1992, 6086.
- (126) S. I. Chan, J. Zinn et W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1319.
- (127) J. C. D. Brand et D. G. Williamson, *Discuss. Faraday Soc.*, 1963, **35**, 184; C. A. Coulson, *Discuss. Faraday Soc.*, 1963, **35**, 232.
- (128) R. S. Becker, K. Inuzuka et J. King, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 5164.
- (129) N. C. Baird et R. M. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4427; A. Devaquet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 5160.
- (130) J. McCullough, H. Ohorodnyk et D. Santry, *Chem. Com.*, 1969, p. 570.
- (131) F. Bonnet et J. Lemaire, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 1185.
- (132) N. C. Baird et R. M. West, *Molec. Photochem.*, 1973, **5**, 209.
- (133) R. Ditchfield, J. Del Bene et J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4806.
- (134) D. R. Kearns, G. Marsh et K. Schaffner, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 3316 et *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3129; W. A. Rothman, W. A. Case et D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 1067; R. F. Borkman et D. R. Kearns, *Chem. Com.*, 1966, p. 466; R. L. Cargill, A. C. Miller, D. M. Pond, P. de Mayo, M. T. Tchir, K. R. Neuberger et J. Saltiel, *Molec. Photochem.*, 1969, **1**, 301; R. L. Cargill, W. A. Bundy, D. M. Pond, A. B. Sears, J. Saltiel et J. Winterle, *Molec. Photochem.*, 1971, **3**, 123.
- (135) C. R. Jones, D. R. Kearns et R. M. Wing, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 1370.
- (136) M. Batley et R. Bramley, *Chem. Phys. Letters*, 1972, **15**, 337; C. R. Jones, A. H. Maki et D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 873.
- (137) R. O. Loutfy et R. O. Loutfy, *Can. J. Chem.*, 1972, **50**, 4050.
- (138) N. C. Yang et M. J. Jorgenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1698 et *Tetrah. Letters*, 1964, p. 1203.
- (139) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1245.
- (140) L. E. Friedrich et G. B. Schuster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1193.
- (141) R. Srinivasan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 4045.
- (142) L. E. Friedrich et G. B. Schuster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7204.
- (143) P. Schiess, *Helv. Chim. Acta*, 1972, **55**, 2365.
- (144) V. Ramamurthy et R. S. Liu, *Tetrah. Letters*, 1973, p. 441.
- (145) K. J. Crowley, R. A. Schneider et J. Meinwald, *J. Chem. Soc.*, série C, 1966, p. 571.
- (146) H. D. Munro et O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, série C, 1967, p. 702.
- (147) P. Schiess et C. Suter, *Helv. Chim. Acta*, 1971, **54**, 2636.
- (148) M. Debono et R. M. Molloy, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 483.
- (149) H. George et H. J. Roth, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 4057.
- (150) B. Furth, J. P. Morizur et J. Kossanyi, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **271 C**, 691.
- (151) P. E. Eaton, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 50.
- (152) P. E. Eaton et K. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2087 et 1965, **87**, 2052.
- (153) E. J. Corey, M. Tada, R. Le Mahieu et L. Libit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2051.
- (154) R. G. Carlson et J. H. Batman, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 451.
- (155) H. Nozaki, T. Mori et R. Noyori, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 1207.
- (156) A. Marchesini, G. Pagani et U. M. Pagnoni, *Tetrah. Letters*, 1973, p. 1041.
- (157) N. J. Turro, E. Lee Ruff, D. R. Morton et J. M. Conia, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 2991.
- (158) F. Toda, H. Nakaoka, K. Yuwane et E. Todo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, **46**, 1737.
- (159) H. Nozaki, M. Kurita et R. Noyori, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 2025.
- (160) P. J. Kropp et T. Gibson, *J. Chem. Soc.*, série C, 1967, p. 143.
- (161) M. Pfau, R. Dulou et M. Vilkas, *C.R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 1817.
- (162) P. de Mayo, J. P. Pete et M. Tchir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5712 et *Canad. J. Chem.*, 1968, **46**, 2535.
- (163) H. E. Zimmerman, R. G. Lewis, L. J. McCullough, A. Padwa, S. W. Staley et M. Semmelhack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 159 et 1965.
- (164) D. Bellus, D. R. Kearns et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 1969, **52**, 971.
- (165) O. L. Chapman, T. H. Koch et G. Nampfler, travaux inédits.
- (166) N. Sugayama, K. Yamada, Y. Watari et T. Koyama, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1966, **87**, 737; J. Dekker et T. G. Dekker, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 2604.
- (167) F. Pochat et E. Levas, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 4197.
- (168) G. C. Forward et D. A. Whiting, *J. Chem. Soc.*, série C, 1969, p. 1868; D. A. Whiting, *Chem. and Ind.*, 1970, p. 1411 et *J. Chem. Soc.*, série C, 1971, p. 3396.
- (169) Pour une revue détaillée voir la référence (26).
- (170) P. de Mayo, A. A. Nicholson et M. F. Tchir, *Canad. J. Chem.*, 1969, **47**, 711; P. J. Wagner et D. D. Buchek, *Canad. J. Chem.*, 1969, **47**, 713.
- (171) P. E. Eaton et N. S. Hurt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5038; J. L. Ruhlen et P. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5671 et 1967, **89**, 4944.
- (172) H. Ziffer, N. E. Sharpless et R. O. Kan, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 3011.
- (173) E. Y. Y. Lam, D. Valentine et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3482.
- (174) O. L. Chapman, P. J. Nelson, R. W. King, D. J. Trecker et A. A. Griswold, *Record of Chem. Progress*, 1967, **28**, 167.
- (175) R. E. Koning, G. Visser et A. Vos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1970, **89**, 920.
- (176) P. Yates, S. N. Égé, G. Buchi et D. Knutsen, *Canad. J. Chem.*, 1967, **45**, 2927.
- (177) P. Yates et D. J. McGregor, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 453.
- (178) P. Margaretha, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 6209.
- (179) K. Ohga et T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, **43**, 3505.
- (180) M. Magnifico et E. J. O'Connell, *Chem. Com.*, 1972, p. 1095.

- (181) G. Mark, F. Mark, P. Margaretha et O. E. Polansky, *Tetrah. Letters*, 1973, p. 237.
- (182) G. Lange et E. Neidert, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1352 et *Canad. J. Chem.*, 1973, **51**, 2207 et 2215.
- (183) W. G. Dauben, G. W. Shaffer et N. D. Vietmeyer, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 4061.
- (184) R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, 1970, p. 89.
- (185) H. E. Zimmerman et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 4036; 1965, **87**, 1138; 1966, **88**, 1965 et 4905; 1967, **89**, 2033 et 5163; 1968, **90**, 954; 1969, **91**, 879 et 887.
- (186) O. L. Chapman, J. B. Sieja et W. J. Welstead, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 161.
- (187) M. H. Fisch et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3029.
- (188) a) P. J. Kropp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3779; b) 1964, **86**, 4053.
- (189) D. I. Schuster et A. C. Fabian, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 1301.
- (190) H. Zimmerman, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 1969, p. 1.
- (191) H. E. Zimmerman et J. J. Swenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1436.
- (192) K. Ogura et T. Matsuura, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 445.
- (193) D. A. Plank et J. C. Floyd, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 4811.
- (194) T. Matsuura et K. Ogura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2603.
- (195) H. Zimmerman et D. J. Sam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4114.
- (196) G. W. Perold et G. Ourisson, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 3871.
- (197) K. Ogura et T. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, **43**, 3187.
- (198) G. F. Burkinshaw, B. R. Davis et P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc., série C*, 1970, p. 1607.
- (199) K. Ishikawa et T. B. McMurry, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, p. 914.
- (200) D. Gravel et J. Gauthier, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 5489.
- (201) L. Lorenc, M. Miljkovic, K. Schaffner et O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, 1966, **49**, 1183.
- (202) S. Domb et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 1970, **53**, 1765.
- (203) H. E. Zimmerman, P. Keese, J. Nasielski et J. S. Swenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4895; L. L. Barber, O. L. Chapman et J. L. Lassila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3664.
- (204) H. Nozaki, M. Kurita et R. Noyori, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 3635; R. Noyori et M. Kato, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 5075.
- (205) Pour une discussion de ce type de réarrangement, voir G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis et P. Jürges, *Angew. Chem.*, 1970, **82**, 219 et *Conférences du 4^e symposium international sur la photochimie*, I.U.P.A.C., Butterworths, Londres, 1973, p. 285.
- (206) G. Büchi et E. M. Burgess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 433; D. I. Schuster et D. H. Sussman, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 1657; K. Hine et R. F. Childs, *Chem. Com.*, 1972, p. 144 et 145. O. L. Chapman et G. W. Borden, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 4185.
- (207) a) O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden et A. A. Griswold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1220; b) L. A. Paquette et O. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5633; c) K. Hine et R. Childs, *Chem. Com.*, 1972, p. 145.
- (208) H. Hart et T. Takino, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 720.
- (209) a) K. E. Hine et R. F. Childs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2323; b) J. J. Hurst et G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 710; c) D. I. Schuster, M. J. Nash et M. L. Kantor, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 1375.
- (210) H. Hart et A. F. Naples, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3256.
- (211) T. Mukai, T. Tezuka et Y. Akasaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5025 et *Tetrah. Letters*, 1967, p. 1397; 1968, p. 4065; A. S. Kende, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5026; A. S. Kende et J. E. Lancaster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5283.
- (212) T. Mukai et T. Miyashi, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 1613; T. Mukai et T. Shishido, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 2744.
- (213) E. J. Forbes et J. Griffiths, *J. Chem. Soc., série C*, 1966, p. 2072 et 1968, p. 1149.
- (214) O. L. Chapman et T. J. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3476.
- (215) S. Seto, H. Sugiyama, S. Takenaka et H. Watanabe, *J. Chem. Soc., série C*, 1969, p. 1625.
- (216) W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6292.
- (217) R. A. Cormier, W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *Chem. Com.*, 1972, p. 729.
- (218) T. W. Gibson et W. F. Erman, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 1148.
- (219) W. C. Agosta et A. B. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5513 et *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 1259.
- (220) a) S. Wolff et W. C. Agosta, *Chem. Com.*, 1972, p. 226; b) H. Zimmerman et D. Little, *Chem. Com.*, 1972, p. 698.
- (221) S. Wolff, W. L. Schreiber, A. B. Smith et W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 7797; A. B. Smith et W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1961.
- (222) D. I. Schuster et D. Widman, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 3571.
- (223) M. J. Bullivant et G. Pattenden, a) *Chem. Com.*, 1972, p. 864; b) *Tetrah. Letters*, 1973, p. 3679.
- (224) S. S. Hixson, P. S. Mariano et H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.*, 1973, **73**, 531.
- (225) P. Courtot et R. Pichon, *Chem. Com.*, 1972, p. 1103.
- (226) H. Labhart et G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta*, 1959, **42**, 2219.
- (227) a) D. E. Bays, R. C. Cookson et S. Mac Kenzie, *J. Chem. Soc., série B*, 1967, p. 215; b) D. E. Bays et R. C. Cookson, *J. Chem. Soc., série B*, 1967, p. 226.
- (228) K. N. Houk, D. J. Northington et R. E. Duke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6235.
- (229) K. G. Hancock et R. O. Grider, *Chem. Com.*, 1972, p. 580.
- (230) J. P. Malrieu, *Photochem. Photobio.*, 1966, **5**, 291 et 301; R. Daudel, *Advan. Quantum Chem.*, 1967, **3**, 161 et 1970, **5**, 1.
- (231) K. Fukui, *Accounts Chem. Res.*, 1971, **4**, 57.
- (232) K. Kojima, K. Sakai et K. Tanabe, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 3399.
- (233) M. Fischer et B. Zeeh, *Berichte*, 1968, **101**, 2360.
- (234) N. C. Yang et D. Thap, *Tetrah. Letters*, 1966, p. 3671.
- (235) E. F. Kiefer et D. A. Carlson, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 1617.
- (236) J. M. Conia et M. Bertolussi, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 3402.
- (237) B. Furth, J. P. Morizur et J. Kossanyi, 6^e Conférence Internationale de Photochimie, commun. n° 81, Bordeaux, sept. 1971; R. C. Cookson et N. R. Rogers, *Chem. Com.*, 1972, p. 809.
- (238) a) P. S. Engel et H. Ziffer, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 5181; b) K. Kurabayashi et T. Mukai, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1049.
- (239) P. Dowd et K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 715.

- (240) L. P. Tenney, D. W. Boykin et R. E. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1835.
- (241) a) W. G. Dauben, M. S. Kellog, J. I. Seeman et W. A. Spitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1786; b) J. Ipaktschi, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 3179 et références citées.
- (242) K. G. Hancock et R. O. Grider, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 4281 et 1972, p. 1367.
- (243) J. R. Williams et H. Ziffer, *Chem. Com.*, 1967, p. 194 et 469; *Tetrahedron*, 1968, **24**, 6725.
- (244) a) E. Baggolini, K. Schaffner et O. Jeger, *Chem. Com.*, 1969, p. 1103; b) K. Schaffner, *Pure and Appl. Chem.*, 1973, **33**, 329; c) H. U. Gonzenbach, K. Schaffner, B. Blank et H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, 1973, **56**, 1741.
- (245) S. Domb, G. Bozzato, J. A. Saboz et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 1969, **52**, 2436.
- (246) J. Ipaktschi, *Berichte*, 1972, **105**, 1996.
- (247) a) D. I. Schuster, M. Axelrod et J. Auerbach, *Tetrah. Letters*, 1963, p. 1911; b) G. O. Schenk et R. Steinmetz, *Berichte*, 1963, **96**, 520; c) J. Ipaktschi, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 2153 et *Berichte*, 1972, **105**, 1840.
- (248) G. Buchi et E. M. Burgess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4333; W. F. Erman et H. C. Kretschmar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3842; N. Furutachi, Y. Nakadaira et K. Nakanishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1028; L. A. Paquette, G. V. Mechan et R. F. Eizember, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 995; L. A. Paquette et G. V. Mechan, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 450; H. Hart, R. K. Murray et G. D. Appleyard, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 2448 et *Tetrah. Letters*, 1969, p. 4785; R. J. Chambers et B. A. Marples, *Tetrah. Letters*, 1971, pp. 3747 et 3751; H. O. Scharf et W. Kürster, *Berichte*, 1971, **104**, 3016; H. Sato, N. Furutachi et K. Nakanishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2150; N. Furutachi, J. Hayashi, H. Sato et K. Nakanishi, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1061; R. L. Cargill et A. B. Sears, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 3555; H. Sato, N. Furutachi et K. Nakanishi, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 275; R. G. Carlson, R. L. Coffin, W. W. Cox et R. S. Givens, *Chem. Com.*, 1973, p. 501.
- (249) J. R. Williams et G. M. Sarkisian, *Chem. Com.*, 1971, p. 1564.
- (250) K. N. Houk et D. J. Northington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1387.
- (251) E. K. C. Lee et N. W. Lee, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 1167.
- (252) J. P. Morizur, B. Furth et J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, p. 1959.
- (253) H. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 932; N. C. Yang, M. Nussim et D. R. Coulson, *Tetrah. Letters*, 1965, p. 1525.
- (254) S. R. Kurowski et H. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 507.
- (255) J. Meinwald et R. A. Chapman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3218; J. Meinwald et A. T. Hammer, *Chem. Com.*, 1969, p. 1302.
- (256) a) R. Sauers et A. Shurpik, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 3120; b) R. Sauers, W. Schinski et M. Mason, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 79; c) R. Sauers et J. A. Whittle, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 3579; d) R. Sauers et A. D. Rousseau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1776.
- (257) W. G. Dauben et G. W. Shaffer, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 2301; P. Scribe, C. Nouet et J. Wiemann, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 4375; Y. Bahurel, F. Pautet et G. Descotes, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 2222.
- (258) P. Scribe, D. Hourdin et J. Wiemann, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **268**, 178; et pour la réaction inverse : P. Scribe et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 2268.
- (259) a) W. C. Agosta, D. K. Héron et W. Lowrance, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 4521; b) J. Kossanyi, B. Guiard et B. Furth, *Bull. Soc. Chim.*, 1974, p. 305.
- (260) G. L. Lange et M. Bosch, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 315.
- (261) R. Sauers et K. W. Kelly, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 499.
- (262) T. Mori, K. H. Yang, K. Kimoto et H. Nozaki, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 2419.
- (263) A. Van Wageningen et H. Cerfontain, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 3679.
- (264) E. Baggioni, E. C. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 1967, **50**, 297; V. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak et B. Fuchs, *Helv. Chim. Acta*, 1972, **55**, 2643.
- (265) P. E. Eaton et T. W. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3157.
- (266) Y. Tamura, Y. Kita, H. Ishibashi et M. Ikeda, *Chem. Com.*, 1971, p. 1167; *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1977 et 1973, p. 101.
- (267) J. R. Scheffer et B. A. Boire, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 4005; voir également J. R. Scheffer et M. L. Lungle, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 845 et C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 234.
- (268) J. R. Scheffer, K. Bhandari, R. E. Gayler et R. H. Wiekenkamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 285; J. R. Scheffer, J. Trotter, R. E. Gayler et C. A. Bear, *Tetrah. Letters*, 1973, p. 2871.
- (269) A. Shani, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 569.
- (270) P. Crabbé, G. Garcia et E. Velarde, *Chem. Com.*, 1973, p. 480.
- (271) J. Meinwald et R. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 5218.
- (272) J. K. Crandall et C. F. Mayer, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 2815.
- (273) D. O. Cowan et A. A. Baum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2153.
- (274) P. A. Leermakers, J. P. Montillier et R. D. Rauh, *Molecular Photochem.*, 1969, **1**, 57.
- (275) A. A. Lamola et G. S. Hammond, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 2129.
- (276) D. R. Arnold, *Advances in Photochem.*, 1968, vol. 6, p. 301.
- (277) a) W. C. Herndon et W. B. Giles, *Molecular Photochem.*, 1970, **2**, 277; b) N. H. Epiotis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **94**, 1946.
- (278) N. C. Yang, M. Nussim, M. J. Jorgenson et S. Murov, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 3657; N. C. Yang, R. Loesch et D. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5465.
- (279) D. R. Arnold, R. L. Hinman et A. H. Glick, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 1425.
- (280) D. Bryce-Smith, A. Gilbert et M. G. Johnson, *J. Chem. Soc.*, série C, 1967, p. 383.
- (281) W. Herre et P. Weis, *Spectrochim. Acta*, 1973, **29 A**, 203.
- (282) a) J. A. Barltrop et B. Hesp, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5182; b) 1967, série C, p. 1625.
- (283) J. Saltiel, R. M. Coates et W. G. Dauben, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2745; J. A. Barltrop et H. A. Carless, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4794.
- (284) a) G. Buchi, J. T. Kofron, E. Koller et D. Rosenthal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 876; H. Kristinsson et G. W. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1579; H. Polman, J. S. Boleij et A. J. Bos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1972, **91**, 1088.
- (285) H. A. Carless, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 2265.
- (286) a) D. R. Arnold et A. H. Glick, *Chem. Com.*, 1966, p. 813; b) H. Hogeveen et P. J. Smit, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1966, **85**, 1188; c) H. Gotthardt, H. Steinmetz et G. S. Hammond, *Chem. Com.*, 1967, p. 480.
- (287) N. Ishibe et I. Tanigushi, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 4883.
- (288) a) N. J. Turro et P. A. Wriede, *J. Org. Chem.*,

- 1969, **34**, 3562; b) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1318.
 (289) N. C. Yang, *Photochem. Photobio.*, 1968, **7**, 767;
 N. J. Turro, *Photochem. Photobio.*, 1969, **9**, 555.
 (290) K. Shima, Y. Sakai et H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**, 215.
 (291) N. C. Yang et W. Eisenhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1277.
 (292) J. A. Barltrop et H. A. Carless, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1951.
 (293) N. Turro, J. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk et N. Schore, *Accounts Chem. Research*, 1972, **5**, 92.
 (294) N. J. Turro, P. A. Wriede et J. C. Dalton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3274.
 (295) N. J. Turro et P. A. Wriede, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 320.
 (296) R. H. Hautala, K. Dawes et N. J. Turro, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1229.
 (297) S. M. Jaspar, J. A. Davidson et E. W. Abrahamson, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 478.
 (298) H. A. Carless, *Chem. Com.*, 1973, p. 316.
 (299) A. Devaquet et L. Salem, *Canad. J. Chem.*, 1971, **49**, 977.
 (300) P. de Mayo, *Accounts Chem. Research*, 1971, **4**, 41.
 (301) J. A. Berson, Z. Hamlet et W. A. Mueller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 297.
 (302) B. D. Challand et P. de Mayo, *Chem. Com.*, 1968, p. 982.
 (303) R. O. Loutfy et P. de Mayo, *Canad. J. Chem.*, 1972, **50**, 3465.
 (304) P. de Mayo, H. Takeshita et A. B. Sattar, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 119; P. de Mayo et H. Takeshita, *Canad. J. Chem.*, 1963, **41**, 440.
 (305) a) J. J. McCullough et B. R. Ramachandran, *Chem. Com.*, 1971, p. 1180; b) P. Singh, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 4089.
 (306) D. C. Owsley et J. J. Bloomfield, *J. Chem. Soc., série C*, 1971, p. 3445.
 (307) J. D. White et D. N. Gupta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5365.
 (308) F. E. Ziegler et J. A. Kloek, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 2201.
 (309) P. E. Eaton, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 4395; R. Criegee et H. Furrer, *Berichte*, 1964, **97**, 2949.
 (310) P. T. Ho, S. F. Lee, D. Chang et K. Wiesner, *Experientia*, 1971, **27**, 1377.
 (311) G. R. Lenz, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 3027.
 (312) P. Crabbé et coll., *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, p. 810.

CORNUES DE ZAU

