

DOUBLE ADDITION DIÉNIQUE DU DICYANACÉTYLÈNE AU DIPHÉNYL-9,10-ANTHRACÈNE

JEAN RIGAUDY et Mme MICHÈLE RICARD

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie et
Faculté des Sciences de Paris, France

(Received in France 11 October 1967; accepted for publication 4 November 1967)

Résumé— Le dicyanacétylène s'additionne sur les deux noyaux latéraux du diphenyl-9,10 anthracène. Selon les conditions de la réaction, on obtient soit le mono-adduit en 1-4, **2**, soit le mélange des deux di-adduits isomères en 1-4 et 5-8, **3** et **4**. L'hydrogénation sélective de ces adduits, suivie d'un clivage rétrodiénique, les transforme respectivement en dicyano-2,3-diphényl-9,10-anthracène **8a** et tétracyano-2,3,6,7-diphényl-9,10-anthracène **9a**, qui sont hydrolysés par les alcalis en polyacides correspondants **8b** et **9b**.

Abstract—Dicyanoacetylene adds to both side rings of 9,10-diphenylanthracene. According to the experimental conditions, the 1-4 mono-adduct **2** or a mixture of the 1-4 and 5-8 di-adducts, **3** and **4**, are obtained. Selective hydrogenation followed by retrodienic cleavage of the various adducts leads respectively to 2,3-dicyano-9,10-diphenylanthracene **8a** and 2,3,6,7-tetracyano-9,10-diphenylanthracene **9a**, which are hydrolysed by alkalis to the corresponding polyacids **8b** and **9b**.

IL EST connu que les philodiènes classiques tels que l'anhydride maléique¹ ou l'acétylènedicarboxylate de méthyle² s'additionnent au diphenyl-9,10 anthracène **1**, non pas en *méso* mais sur les positions 1 et 4 en donnant des mono-adduits qui comportent dans leurs molécules un motif diphenyl-1,4 naphthalénique. Or nous avons montré dans un travail récent³ que le dicyanacétylène, philodiène plus réactif que les précédents, est susceptible de se fixer sur le diphenyl-1,4 naphthalène aux positions 5 et 8. En opposant ce réactif au diphenyl-9,10 anthracène, on pouvait alors s'attendre à une addition simultanée de deux molécules en 1-4 et 5-8 et c'est bien ce qui a été constaté.

En fait le diphenyl-9,10 anthracène **1** est plus réactif que le diphenyl-1,4 naphthalène pour l'addition diénique et l'on a pu trouver, par suite, des conditions qui permettent d'obtenir essentiellement, soit le mono-adduit en 1-4, **2**, soit le mélange des deux di-adduits en 1-4 et 5-8, *cis* **3** et *trans* **4**, prévus par la théorie dans le cas de double addition.

En chauffant à 130°, pendant 10 h, une solution dans le tétrachloréthane d'une mole de diphenyl-9,10 anthracène avec 2,2 mole de dicyanacétylène, on obtient de manière quasi-exclusive le *mono-adduit* **2**. Le résultat de la réaction est un mélange goudronneux, incristallisable tel quel, mais qui, après filtration sur alumine neutre, donne un produit incolore $F_{\text{inst}} 272^\circ$, qui est certainement **2**. Son spectre UV, d'allure diphenylnaphthalénique, est en effet étroitement analogue, pour ce qui est des deux massifs principaux, à celui de l'adduit en 1-4 de l'acétylènedicarboxylate de méthyle sur le diphenylanthracène,² enregistré dans le même solvant; on y trouve en outre aux grandes longueurs d'onde une bande supplémentaire, $\lambda_{\text{max}} = 346 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1228$) qui est caractéristique des adduits du dinitrile acétylénique (voir **4** et **3**).

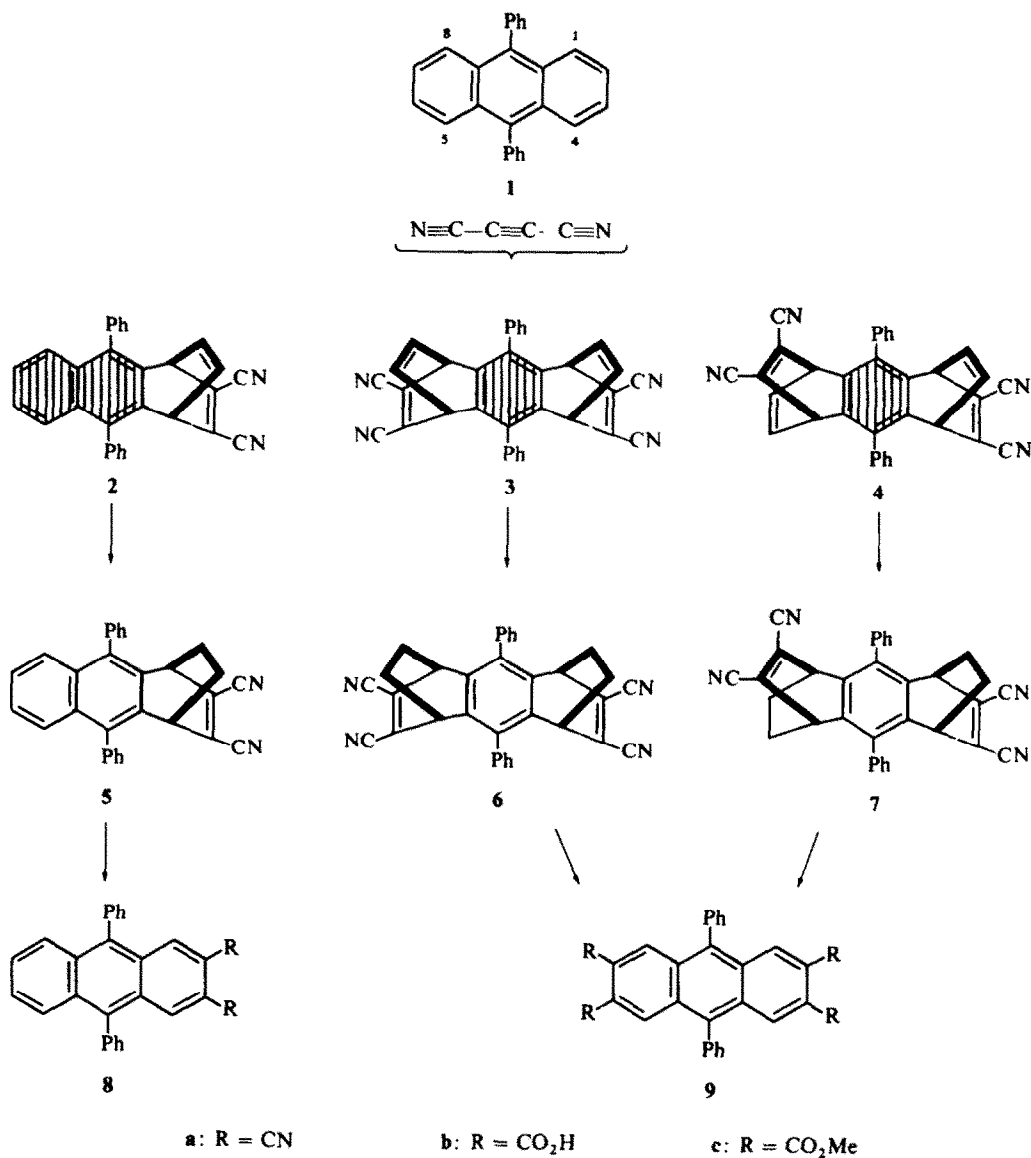
De plus, en accord avec l'existence dans sa formule d'une seule double liaison bisubstituée, le produit obtenu fixe facilement, en présence de Pd déposé sur BaSO₄, une molécule d'hydrogène, en fournissant un nouveau composé, dont le spectre UV, diphénylnaphtalénique, confirme la structure **5**. Il ne diffère en effet de celui de l'adduit de départ que par un déplacement hypsochrome et un affaiblissement de la bande de grande longueur d'onde, analogues à ceux produits par l'hydrogénation de l'adduit correspondant du diphényl-1,4 naphtalène.³ Un bref chauffage vers 340–350° décompose ce *dérivé dihydrogéné 5* selon un processus rétrodiénique et fournit le *dicyano-2,3 diphényl-9,10 anthracène 8a*, qui présente une absorption UV-visible manifestement anthracénique.

Si l'on porte à 4,5 le rapport moléculaire du dicyanacétylène au diphénylanthracène et à 40 h la durée du chauffage à 130° de la solution dans le tétrachloréthane, on n'isole plus qu'une proportion minime de mono-adduit **2**, à côté d'un mélange de deux composés, beaucoup moins solubles, qu'on sépare difficilement par chromatographie. Ces deux produits, **A** et **B**, correspondent très probablement aux *deux di-adduits en 1–4 et 5–8 isomères* car ils fixent l'un et l'autre deux molécules d'hydrogène en conduisant à deux nouveaux composés, **A** donnant **A'** et **B** donnant **B'**. Il n'est pas possible de choisir pour **A** et **B** entre les formules **3** et **4**, ni pour **A'** et **B'** entre les formules **6** et **7**; mais, conformément à celles-ci, ces deux derniers produits sont décomposés par un chauffage de quelques minutes à 350° et fournissent le même corps. Il s'agit du *tétracyano-2,3,6,7 diphényl-9,10 anthracène 9a*, dont le spectre électronique présente bien les deux groupes de bandes caractéristiques des dérivés anthracéniques, avec un premier maximum situé à 411 mμ.

Une démonstration supplémentaire des structures **3** et **4** attribuées aux di-adduits ne peut être aisément fournie ici, ni par RMN car ils sont trop peu solubles dans les solvants usuels, ni par la comparaison de leurs spectres UV à celui du terphényle. Ces spectres sont identiques entre eux et présentent de même que celui de l'adduit du diphényl-1,4 naphtalène, deux bandes principales, situées respectivement à 314 mμ ($\epsilon = 1246$) et 233 mμ ($\epsilon = 48440$) pour l'isomère **A**, et à 312 mμ ($\epsilon = 1465$) et 233 mμ ($\epsilon = 50900$) pour l'autre isomère, **B**. Ils diffèrent par suite beaucoup de celui du terphényle [$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ mμ}$ ($\epsilon = 32900$)].

Il nous a paru souhaitable de nous assurer que les nitriles anthracéniques d'arrivée fournissent par hydrolyse des polyacides identiques à ceux que nous avons précédemment obtenus au terme de synthèses du même type, mais faisant appel à l'acétylènedicarboxylate de méthyle. Par hydrolyse alcaline énergique, **8a** conduit bien au diacide **8b**² et **9a** au tétracide **9b**.⁵ Afin d'identifier les polyacides d'hydrolyse, nous les avons comparés tous les deux à des échantillons authentiques; en outre, pour le tétracide, dont le point de fusion est mal défini, l'identification a été faite également par passage au tétraester **9c**.

Le tétracide **9b** avait été antérieurement préparé à partir du diphényl-9,10 anthracène **1**, via le diester **8c** et le tétraester **9c**, par deux séries d'opérations successives comportant chacune une addition d'acétylènedicarboxylate de méthyle sur un noyau latéral, une hydrogénation sélective de l'adduit et une aromatisation par départ d'éthylène. Bien que sa préparation⁶ en quantités importantes demeure laborieuse, le dicyanacétylène, qui peut donner une double addition, ouvre évidemment une voie d'accès plus directe à cet intéressant composé puisqu'une seule série d'opérations suffit pour atteindre le tétranitrile **9a** et qu'il n'est évidemment pas nécessaire pour



le préparer de séparer les deux di-adduits A et B. Le tétracide 9b peut alors être obtenu à partir du diphenyl-9,10 anthracène 1 avec un rendement global de 25% environ.

Le dicyanacétylène permet donc de réaliser en série anthracénique une tétracarboxylation des sommets β selon un processus analogue à celui qui avait été précédemment appliqué au rubrène.⁷ Avec ce dernier hydrocarbure, la réactivité vis à vis des philodiènes est assez grande pour qu'on observe déjà avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle la double addition sur les noyaux latéraux.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne ou au bloc à feuille d'or, lorsqu'ils sont situés au-dessus de 350°; ils ont été corrigés. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 221; les spectres UV-visible, sur un appareil Cary 11.

Produit de mono-addition sur le diphenyl-9,10-anthracène

Dicyano-2,3 éthéno-1,4 dihydro-1,4 diphenyl-9,10-anthracène, 2. On chauffe 500 mg de diphenyl-9,10 anthracène **1** en solution dans 1 ml de tétrachloréthane avec 0.25 ml de dicyanacétylène dans une ampoule scellée sous pression atmosphérique pendant 10 h à 130°. On obtient un produit noir goudronneux qui est dissous dans un mélange benzène (80%)–acétone (20%) et la solution est chromatographiée sur colonne d'alumine; par élution avec le même solvant, on sépare 566 mg d'adduit (Rdt 95%). Après recristallisation dans l'éthanol, celui-ci se présente en prismes incolores brillants, $F_{\text{nat}} = 271\text{--}272^\circ$. (Trouvé: C, 88.4; H, 4.3; N, 7.1; $C_{30}H_{18}N_2$ exige: C, 88.64; H, 4.46; N, 6.89%); *Spectre UV* (acétonitrile) λ_{max} en m μ (log ϵ): 346 (3.09), 285 (4.16), 245 (4.85), 238 (4.82); *Spectre IR* (huile de vaseline) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2225 cm^{-1} .

Dicyano-2,3 éthano-1,4 dihydro-1,4 diphenyl-9,10 anthracène, 5. On hydrogène, en présence de 200 mg de Pd/SO₄Ba, 217 mg d'adduit **2** en solution dans 50 ml de benzène. Après fixation rapide de la quantité théorique d'hydrogène, on sépare le catalyseur et évapore le solvant. On obtient 215 mg de composé **5** (Rdt 99%). Cristaux incolores, $F_{\text{nat}} = 318\text{--}319^\circ$ (acétonitrile). (Trouvé: C, 88.2; H, 5.0; N, 7.3; $C_{30}H_{20}N_2$ exige: C, 88.21; H, 4.94; N, 6.86%); *Spectre UV* (acétonitrile) λ_{max} en m μ (log ϵ): 337 (3.02), 289 (4.07), 236 (4.77); *Spectre IR* (huile de vaseline) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2225 et 2230 cm^{-1} .

Dicyano-2,3 diphenyl-9,10 anthracène, 8a. On chauffe 228 mg de produit hydrogéné **5** à 340–345° pendant quelques minutes. Le produit obtenu est très résinifié; on le purifie au reflux du butyronitrile en présence de noir végétal. Après séparation du noir et évaporation du solvant, on obtient 186 mg de **8a** (Rdt 87%). Cristaux jaunes fluorescents, $F_{\text{nat}} = 351\text{--}352^\circ$ (acétonitrile). (Trouvé: C, 88.6; H, 4.4; N, 7.2; $C_{28}H_{16}N_2$ exige: C, 88.40; H, 4.24; N, 7.36%); *Spectre UV* (acétonitrile) λ_{max} en m μ (log ϵ): 416 (3.84), 396 (3.99), 281 (4.95), 248 (4.56), épaulement à 375 (3.75). *Spectre IR* (huile de vaseline) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2235 cm^{-1} .

Acide diphenyl-9,10 anthracène dicarboxylique-2,3, 8b. Dans une solution M de KOH dans l'éthylène glycol, on dissout 100 mg de dinitrile **8a** et on porte au reflux pendant 5 h. On verse dans l'eau, reprend à l'éther; après extraction au bicarbonate suivie de réacidification, on obtient 89 mg de **8b** (Rdt 80%). Cristaux jaunes, $F_{\text{nat}} = 290\text{--}291^\circ$ (benzène acétate d'éthyle), F mélange avec un échantillon authentique² = 290–291°.

Produits de double addition sur le diphenyl-9,10 anthracène

On chauffe 500 mg de diphenyl-9,10 anthracène **1** en solution dans 1 ml de tétrachloréthane avec 0.5 ml de dicyanacétylène dans une ampoule scellée à pression atmosphérique pendant 40 h à 130°. On obtient un produit noir goudronneux purifié selon la technique utilisée pour **2**; 528 mg de produit incolore (mélange des 2 adduits stéréoisomères) sont ainsi séparés des résines (Rdt 71%). Par chromatographie sur couche mince d'alumine à l'aide d'élutions répétées au benzène, on sépare les 2 isomères.

Tétracyano-2,3,6,7 diéthéno-1,4-5,8 tétrahydro-1,4,5,8 diphenyl-9,10 anthracènes, 3 et 4. Isomère A, cristaux incolores, F_{nat} vers 508–510° (décomp) (dioxanne) (le point de fusion a été corrigé, la correction de colonne émergente a été évaluée à +12°). (Trouvé: C, 84.72; H, 3.87; N, 11.44; $C_{34}H_{18}N_4$ exige: C, 84.65; H, 3.73; N, 11.61%); *Spectre UV* (tétrahydrofuranne) λ_{max} en m μ (log ϵ): 314 (3.09), 233 (4.68); *Spectre IR* (huile de vaseline) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2225 cm^{-1} .

Isomère B, cristaux incolores, F_{nat} vers 474–476° (décomp.) (dioxanne) (la correction de colonne émergente a été évaluée à +10°). (Trouvé: C, 84.54; H, 3.71; N, 11.58; $C_{34}H_{18}N_4$ exige: C, 84.65; H, 3.73; N, 11.61%). *Spectre UV* (tétrahydrofuranne) λ_{max} en m μ (log ϵ): 312 (3.16), 233 (4.70); *Spectre IR* (huile de vaseline) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2220 cm^{-1} .

Tétracyano-2,3,6,7 diéthano-1,4-5,8 tétrahydro-1,4,5,8 diphenyl-9,10 anthracènes, 6 et 7. Isomère A': On hydrogène 90 mg de di-adduit A en présence de Pd/SO₄Ba dans 40 ml de T.H.F. On obtient 90 mg de produit hydrogéné, après séparation du catalyseur et évaporation du solvant (Rdt 99%). Cristaux incolores, $F_{\text{nat}} = 367\text{--}368^\circ$ (dioxanne). (Trouvé: C, 83.8; H, 4.8; N, 11.3; $C_{34}H_{22}N_4$ exige: C, 83.93; H, 4.56; N, 11.52%); *Spectre UV* (tétrahydrofuranne) λ_{max} en m μ (log ϵ): 240 (4.47), épaulement à 283 (3.31); *Spectre IR* (huile de vaseline) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2225 et 2230 cm^{-1} .

Isomère B': On hydrogène 53 mg de di-adduit B en présence de Pd/SO₄Ba dans 40 ml de T.H.F. On obtient 53 mg de produit hydrogéné (Rdt 99%). Cristaux incolores, $F_{\text{nat}} = 364\text{--}365^\circ$ (dioxanne). (Trouvé:

C, 83.5; H, 4.7; N, 11.7; $C_{34}H_{22}N_4$ exige: C, 83.93; H, 4.56; N, 11.52%; *Spectre UV* (tétrahydrofuranne) λ_{\max} en $m\mu$ (log ϵ): 241 (4.49), épaulement à 283 (3.33); *Spectre IR* (huile de vaseline): $\nu_{C\equiv N}$ 2225 et 2230 cm^{-1} .

Tétracyano-2,3,6,7 diphenyl-9,10 anthracène, 9a. On porte 42 mg de produit A' à 355° pendant 3 min. On obtient 30 mg de produit 9a (Rdt 80%). Après recristallisation dans le butyronitrile, prismes jaunes, F_{inst} vers 522° (au bloc d'or, après correction de colonne émergente évaluée à +14°). (Trouvé: C, 83.4; H, 3.5; N, 13.1; $C_{30}H_{14}N_4$ exige: C, 83.72; H, 3.25; N, 13.03%); *Spectre UV* (tétrahydrofuranne) λ_{\max} en $m\mu$ (log ϵ): 411 (4.10), 295 (5.16), 260 (4.56), épaulements à 401 (3.94) et à 391 (3.90); *Spectre IR* (huile de vaseline): $\nu_{C\equiv N}$ 2240 cm^{-1} .

La décomposition thermique du composé isomère B' et celle du mélange des 2 isomères non séparés conduisent au même composé anthracénique 9a.

Acide diphenyl-9,10 anthracène tétracarboxylique-2,3,6,7, 9b. On dissout à chaud 100 mg de produit 9a dans 20 ml d'une solution moléculaire de KOH dans le méthylcellosolve et on porte au reflux. Au bout de 2 h, le sel de potassium a précipité; on l'essore puis on le dissout dans l'eau et reprécipite 9b par addition d'acide chlorhydrique. On obtient 87 mg de tétracide (Rdt 74%). Cristaux jaunes se décomposant sans fondre en anhydride à partir de 500° (éthanol-eau).⁵

Par action de méthanol chlorhydrique, on obtient le tétraester 9c, $F_{\text{inst}} = 360-361^\circ$, cristaux jaunes n'abaissant pas, par mélange, le point de fusion d'un échantillon authentique.⁵

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1073 (1938); Y. Gillet, *Ibid.* **17**, 1141 (1950); J. W. Cook et L. Hunter, *J. Chem. Soc.* 4109 (1953).
- ² J. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci. Paris* **253**, 1705 (1961).
- ³ Ch. Dufraisse, J. Rigaudy et Mme M. Ricard, *Tetrahedron*, Suppl. **8**, Part II, 491 (1966).
- ⁴ R. C. Cookson et J. Dance, *Tetrahedron Letters* 879 (1962).
- ⁵ J. Rigaudy, J. Guillaume et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci. Paris* **259**, 4729 (1964).
- ⁶ C. Moureu et J. C. Bongrand, *Ann. Chim. 9ème série* **14**, 5 (1920).
- ⁷ J. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci. Paris* **254**, 4184 (1962).