

DIMERISATION DES POLYPHENYL-ALLENES—I

CHLOROPOLYPHENYL-ALLENES: MECANISME DE LA REACTION "RUBRENIQUE"

J. RIGAUDY* et P. CAPDEVIELLE

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I. (E.R.A. No. 170), 10, Rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 12 July 1976; Received in the UK for publication 7 October 1976)

Résumé—Les allènes chlorés polyphénylés **1a-c** se dimérisent par l'intermédiaire de diradicaux biallyles **2a-c** dont la fermeture conduit soit, de manière classique, à des dialkylidène-cyclobutanes **8b,c**, soit à des dérivés dihydronaphtaléniques **3a-c**, qui fournissent après élimination de HCl et cyclisation des naphthocyclobutènes **5a-c**. Ceux-ci subissent ensuite aisément une ouverture et une cyclisation s'accompagnant d'une nouvelle perte de HCl qui aboutit, avec des rendements élevés, aux naphtacènes **7a-c**. Certains dialkylidène-1,2 cyclobutanes **8**, peuvent également, par réouverture thermique en diradicaux **2** suivie de cyclisation en **3**, conduire de même à des naphtacènes **7**. Ce processus fournit une explication générale de la réaction dite "rubrenique", connue comme voie d'accès aux naphtacènes à partir de dérivés propargyliques polyphénylés, précurseurs d'allènes.

Abstract—Dimerization of chloropolyphenylallenes **1a-c** occurs via bisallyl diradicals **2a-c**, the closure of which leads either to 1,2-dialkylidene cyclobutanes **8b,c**, or to the dihydronaphthalenic compounds **3a-c**, which afford after elimination of HCl and cyclization the naphthocyclobutenes **5a-c**. The latter, by opening and cyclization involving a further loss of HCl, are readily transformed in high yields into the naphthacenes **7a-c**. Some 1,2-dialkylidene cyclobutanes **8** can also lead to naphthacenes **7** through thermal opening to give diradicals **2**, followed by cyclization. This multi-step process furnishes a general explanation for the so-called "rubrene" reaction (the common name of 5,6,11,12-tetraphenyl naphthacene), a route to naphthacenes starting from polyphenyl propargylic compounds which behave as allene precursors.

La réaction qui donne naissance au rubrène (tétrapényl-5,6,11,12 naphtacène) par doublement déshydrohalogénant du chlorure issu du triphénylpropynol^{1a} est, parmi les transformations synthétiques connues, l'une des plus surprenantes, et sa complexité explique que son mécanisme soit resté jusqu'ici incomplètement élucidé.

Partant d'alcools triarylpropargyliques variés en vue de généraliser la réaction, Dufraisse et ses élèves^{1b-c} ont cependant pu établir que cette synthèse de naphtacènes devait résulter d'une double cyclisation qui implique l'un des deux aryles géminés de chaque molécule initiale, le second aryle géminé se retrouvant, de même que l'aryle isolé, comme simple substituant sur le squelette naphtacénique. Le schéma réactionnel correspondait donc, au moins formellement, à la fusion en un composé unique d'un ensemble de deux motifs disposés de manière à permettre une insertion centrosymétrique des aryles dans la molécule finale (Tableau 1).

Par ailleurs, les recherches ultérieures de Landor et Landor,² montrant l'intervention d'un réarrangement propargylique dans la chloruration des alcools α -acétyléniques tertiaires diphénylés, ont fortement renforcé, sans toutefois la démontrer, l'hypothèse d'un passage par le chlorure allénique, invoquée dans diverses tentatives d'interprétation du mécanisme.²⁻⁴

A ce point, demeurait irrésolu le problème d'expliquer comment un doublement du chlorure allénique, avec perte de 2HCl, pouvait conduire au naphtacène tétrasubstitué, les propositions antérieures basées sur une cyclisation acido-catalysée² ou sur un double transfert concerté d'électrons⁴ paraissant purement spéculatives.

Or il est bien connu maintenant que les allènes se dimérisent en dialkylidène-1,2 cyclobutanes et que cette dimérisation, de même que la réouverture thermique des dialkylidène-1,2 cyclobutanes, qui permet leur isomérisation éventuelle, s'effectue par l'intermédiaire de diradi-

caux biallyles. De nombreux travaux sont encore consacrés actuellement à l'étude du comportement de ces intermédiaires.⁵ De plus, des exemples récents^{6,7} montrent que chez des diradicaux 1,4 apparentés aux précédents, et qui portent un phényle en α , la recombinaison des sites radicalaires peut s'effectuer en *ortho* du phényle et aboutir ainsi à une cyclisation à 6 chaînons plutôt que de redonner un cyclobutane.

Un tel processus paraissait susceptible d'intervenir dans la réaction "rubrenique" et effectivement nous montrons ici, sur plusieurs exemples (voir Tableau 2), que la première étape de celle-ci doit consister en l'union de deux molécules d'allène **1** en diradicaux biallyles **2**, lesquels, du fait de la délocalisation sur les substituants aromatiques, peuvent se cycliser en dérivés hydronaphtaléniques du type **3**. Ces derniers, selon les conditions opératoires, régénèrent les diradicaux **2**, susceptibles de se refermer en dialkylidène-cyclobutanes **8**, ou bien conduisent par élimination de HCl aux espèces *o*-quinoïdes **4**.

La réalité du passage par les intermédiaires **3** et **4** est établie par l'isolement dans deux cas des naphthocyclobutènes **5**, issus d'une fermeture de **4**. Les naphtoquinodiméthanes **4** ainsi formés, ou régénérés par un chauffage ultérieur des naphthocyclobutènes **5**, doivent conduire ensuite aux naphtacènes **7**, via une cyclisation en **6** suivie de l'élimination de la seconde molécule de HCl, car des transformations de ce genre sont décrites dans la littérature.⁸

D'autres confirmations du cours réactionnel précédent sont de plus fournies par l'isolement de dialkylidène-1,2 cyclobutanes dans les conditions de certaines synthèses rubreniques, et par la constatation que le chauffage de certains dialkylidène-1,2 cyclobutanes polychlorés **8** peut aboutir directement à des naphtacènes **7**, en raison de leur réouverture plus ou moins facile en diradicaux **2**.

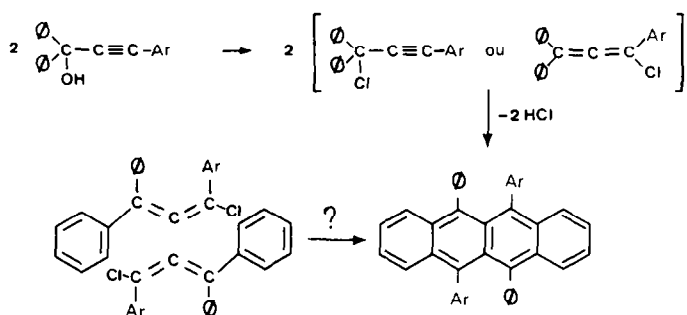


Tableau 1.

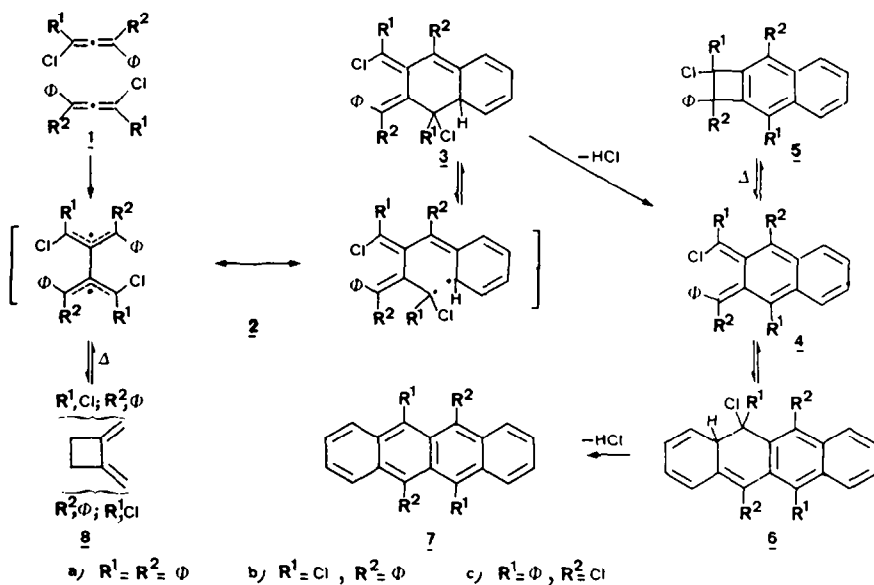


Tableau 2.

RESULTATS

Les résultats expérimentaux qui viennent étayer le processus proposé (cf. Tableau 2) se rapportent à trois synthèses de rubrènes, dont une inédite. Nous les décrivons successivement.

Synthèse du rubrène 7a

Le chloro-allène 1a est obtenu selon Moureu *et al.*⁹ par action de PCl_5 sur le triphénylpropynol. Alors qu'à l'origine on avait attribué au produit de cette réaction la structure de chlorure propargylique 1'a (cf. Tableau 3), ce

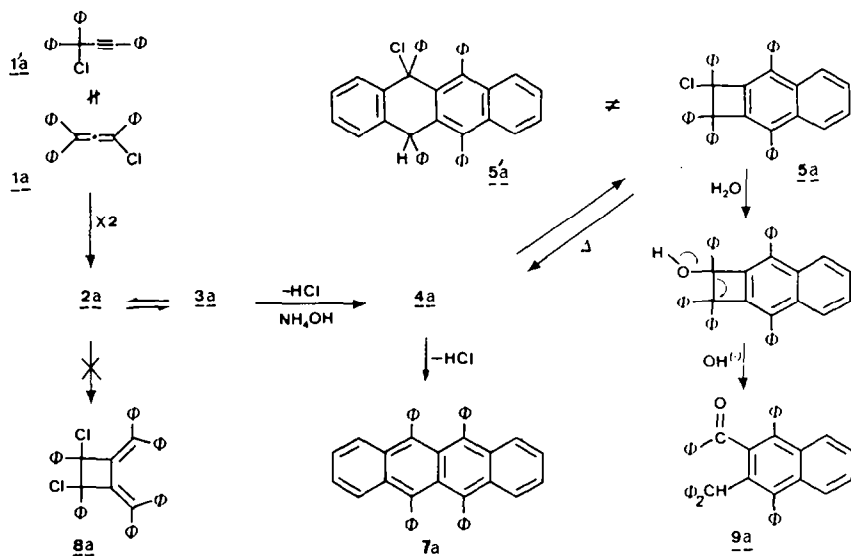


Tableau 3.

qui supposait une migration ultérieure du chlore lors de la réaction rubrénique, l'examen de ses spectres IR et UV nous permet d'affirmer que la chloruration fournit d'emblée le dérivé allénique **1a**. Lors du traitement du même alcool par SOCl_2 , Landor et Landor² ont observé que le mélange réactionnel présentait en IR une absorption à 1920 cm^{-1} , qu'on pouvait attribuer à **1a** et qui les a conduits à supposer son intervention dans la première étape de la condensation. Toutefois, ils n'avaient pu isoler ce dérivé à l'état cristallisé; nous y sommes parvenus et nous avons vérifié qu'il est identique à celui qu'on prépare par la méthode précédente.

Le procédé historique d'obtention du rubrène **7a** consiste à chauffer le chlorure allénique **1a**, sans solvant: il se produit alors une réaction fortement exothermique, avec dégagement de HCl , qui fournit des quantités variables de rubrène **7a**, accompagné de nombreux produits secondaires dus au caractère incontrôlé de la réaction.^{1a,10} En fait, **1a** évolue en solution dès 20°C , et c'est ainsi que Robin^{11a,b} a pu constater la formation progressive d'un composé intermédiaire correspondant à une première élimination de HCl entre deux molécules de **1a**. Ce corps monochloré, $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Cl}$, perd très facilement la seconde molécule de HCl pour conduire quantitativement au rubrène **7a**, $\text{C}_{42}\text{H}_{28}$, par évolution spontanée en solution à température ambiante, ou par chauffage à l'état cristallisé; son spectre UV indique la présence d'un motif diphenyl-1,4 naphthalénique,⁴ ce qui lui avait fait attribuer à l'époque la structure *méso*-dihydronaphtacénique **5a**.

Ce composé intermédiaire est, en fait, le naphtocyclobutène **5a**, comme le prouvent son spectre de RMN ^1H , dépourvu de toute résonance de proton benzylique, et son hydrolyse en milieu polaire qui, suivie d'un traitement basique, aboutit à la cétone naphthalénique **9a**, conformément à l'ouverture classique des cyclobutanolates.¹² La structure attribuée à **9a** s'accorde parfaitement avec ses caractéristiques spectrales (voir Partie Expérimentale).

Aucun dialkylidène-1,2 cyclobutane tel que **8a** n'a pu être décelé au cours de la réaction qui donne naissance à **5a**.

Synthèse du dichloro-5,11 diphenyl-6,12 naphtacène **7b**

Le dichloro-allène **1b** est préparé, selon Roedig et Niedenbrück,¹³ en traitant le trichloro-1,1,2 diphenyl-3,3 propène-1 par KOH dans l'éthanol à 20°C . Il se dimérise

dès sa formation (cf. Tableau 4) en tétrachloro-3,3,4,4 dibenzhydrylidène-1,2 cyclobutane, **8b**, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Cl}_4$, déjà décrit,¹³ lequel se trouve accompagné d'un produit incolore de formule $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_3$, dont la structure demeurait inconnue.

Le spectre UV de ce produit, naphthalénique mais présentant un léger effet hypsochrome par rapport à celui de **5a**, et son spectre de RMN ^1H qui comporte uniquement des protons aromatiques, permettent de lui attribuer la constitution naphtocyclobuténique **5b**, laquelle est en outre confirmée par l'observation en RMN ^{13}C des deux atomes de carbone quaternaires sp^3 du motif cyclobutanique. A la différence de son analogue **5a**, le dérivé *gem*-dichloré **5b** est très résistant à l'hydrolyse comme l'indiquent les conditions mêmes de son obtention; par suite, nous n'avons pas réalisé sur lui de transformation comparable à l'ouverture basique qui conduit de **5a** à **9a**. En revanche l'analogie avec **5a** se retrouve dans son comportement thermique car le naphtocyclobutène **5b** subit par chauffage une perte de HCl et fournit un naphtacène que nous avons identifié au dichloro-5,11 diphenyl-6,12 naphtacène **7b**. Ce dernier est d'ailleurs l'un des dichloronaphtacènes isomères auxquels aboutit la dernière synthèse rubrénique qui est discutée dans cette étude (on note que dans la présentation systématique adoptée **7b** et **7c** correspondent au même composé).

Si l'on compare le naphtocyclobutène **5b** à son analogue **5a**, on constate que le remplacement d'un phényle par un chlore rend moins facile l'ouverture du motif cyclobutanique en *o*-quinodiméthane, ici **4b**, puisque sa transformation en dichloronaphtacène **7b** requiert des températures nettement plus élevées (170°C) que dans le cas précédent. Cette réaction ne s'effectue d'ailleurs de façon satisfaisante qu'en présence d'une base, comme l'acridine, qui favorise l'élimination de HCl menant de **6b** à **7b** et diminue très notablement la formation acidocatalysée du phénylénenaphtacène **10b**, produit accessoire qui résulte d'une évolution ultérieure connue de **7b**.¹⁴ Le rendement en **7b**, après purification par CCM, est ainsi de 80%.

Le dialkylidène-cyclobutane **8b**, quant à lui, se dégrade par chauffage sans conduire au dichloronaphtacène **7b**, probablement en raison de sa tendance réduite à reformer le diradical **2b**.

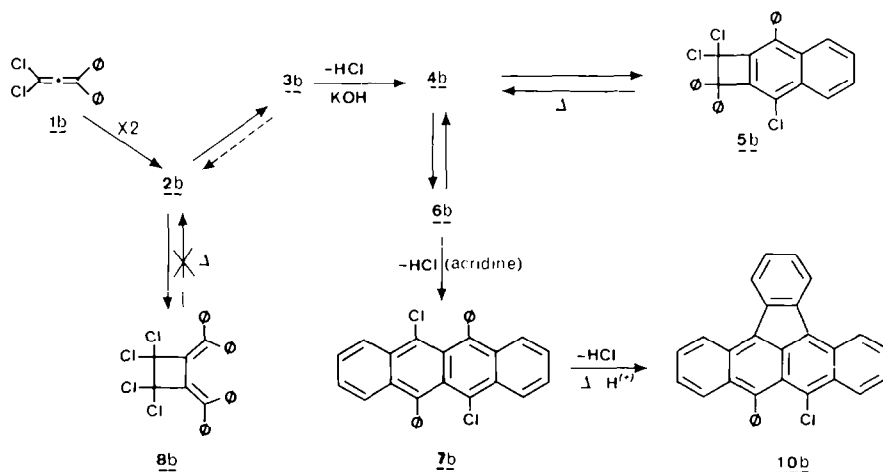


Tableau 4.

Synthèse des dichlorodiphényl naphtacènes isomères 7c et 7c'

Dufraisse et Buret avaient constaté que le traitement du dibenzoylméthane ou du benzoylphénylacétylène par PCl_5 dans le xylène à 130°C pouvait conduire à des quantités importantes (50–60%) d'un corps jaune tétrachloré $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Cl}_4$,¹⁵ transformable par chauffage ultérieur, avec perte de 2HCl , en un mélange des dichloronaphtacènes isomères 7c et 7c' (cf. Tableau 5). Newman et Ream ont repris ultérieurement l'étude de la chloruration du benzoylphénylacétylène par PCl_5 dans CH_2Cl_2 cette fois.¹⁶ Dans ces conditions où une chloration radicalaire en chaînes peut sans doute se produire, ils ont recueilli principalement du tétrachloro-1,2,3,3 diphényl-1,3 propène-1, accompagné de 2 à 6% du corps jaune tétrachloré précédent, auquel ils ont attribué la constitution tétrahydronaphtacénique 8c, en concluant à la non-production du dichloro-1,3 allène 1c au cours de la réaction. Il est clair, au contraire, que le terme originel de ces transformations est bien le dichloro-allène 1c, car nous avons pu montrer que le corps jaune est en réalité son dimère cyclobutanique 8c. La constitution de celui-ci a été en effet établie par un processus en plusieurs étapes. Tout d'abord, sa réduction par l'amalgame d'aluminium le transforme en un dialkylidèncyclobutène 11c, seuls les deux atomes de chlore benzyliques se trouvant éliminés au cours de la réaction. Une ouverture oxydante très facile de ce cyclobutène est ensuite réalisée sélectivement par le mélange $\text{KMnO}_4 + \text{HIO}_4$; elle conduit au dibenzoyl-2,3 dichloro-1,4 diphényl-1,4 butadiène-1,3 12c, dont la structure est démontrée par une hydrolyse suivie de cyclisation en dibenzoyl-3,4 diphényl-2,5 furanne 13c déjà connu.¹⁷ La très faible solubilité du dimère tétrachloré interdit de l'étudier par RMN, et en particulier d'évaluer sa symétrie au vu de son spectre ^{13}C comme de déterminer les positions relatives des phényles à l'aide de son spectre ^1H .

Son spectre UV, comparé à ceux des dimères du diphényl-1,3 allène,¹⁸ indique bien la présence d'un motif diphényl-1,4 butadiénique, mais ne permet pas de choisir entre les six formules isomères possibles. Par suite, les

dispositions stériques des substituants dans 8c, 11c et 12c restent à préciser, et ne sont figurées sur les formules qu'à titre indicatif.

Mis en solution à $170\text{--}190^\circ\text{C}$ dans un solvant inerte (par exemple le *p*-dibromobenzène), le dialkylidèncyclobutane 8c s'équilibre, vraisemblablement via le diradical 2c, avec trois autres stéréoisomères, dont on peut suivre l'apparition par une analyse en chromatographie liquide sous haute pression. En effet, à cette température, l'évolution de 8c vers les dichloronaphtacènes 7c et 7c' n'a lieu qu'en présence d'acridine ou de quinoléine, qui favorisent la déshydrohalogénéation de 3c en naphtoquinodiméthane 4c, et déplacent ainsi l'équilibre $8c \rightleftharpoons 2c \rightleftharpoons 3c$. Ces conditions de température ne permettent pas d'isoler, comme dans les cas précédents, de naphtocyclobutènes de structure 5c.

La formation du dichloro-5,6 diphényl-11,12 naphtacène 7c, qui présente une disposition plan-symétrique des substituants inhabituelle dans ce type de synthèse, s'explique par la structure même du dichloro-allène 1c, qui laisse au naphtoquinodiméthane intermédiaire 4c deux possibilités de cyclisation, dont l'une seulement 6c est figurée au Tableau 2.

DISCUSSION

Il semble possible, dans le cadre du mécanisme général proposé au Tableau 2, de justifier les divers comportements précédents en se basant sur les évolutions préférentielles prévisibles des diradicaux intermédiaires 2 (contrôle cinétique) et sur les stabilités relatives des dimères 3 et 8 dans les conditions où ils se trouvent formés (contrôle thermodynamique).

Orientation de la fermeture des diradicaux 2. Contrôle cinétique

Ainsi, les diradicaux 2, dont on a supposé l'intervention dans tous les cas étudiés, doivent se refermer soit en dialkylidène-1,2 cyclobutanes 8, soit en dihydronaphthalènes 3. Les énergies d'activation nécessaires à ces cyclisations peuvent être estimées et comparées de la façon suivante. Pour les dimères 8, la formation d'un

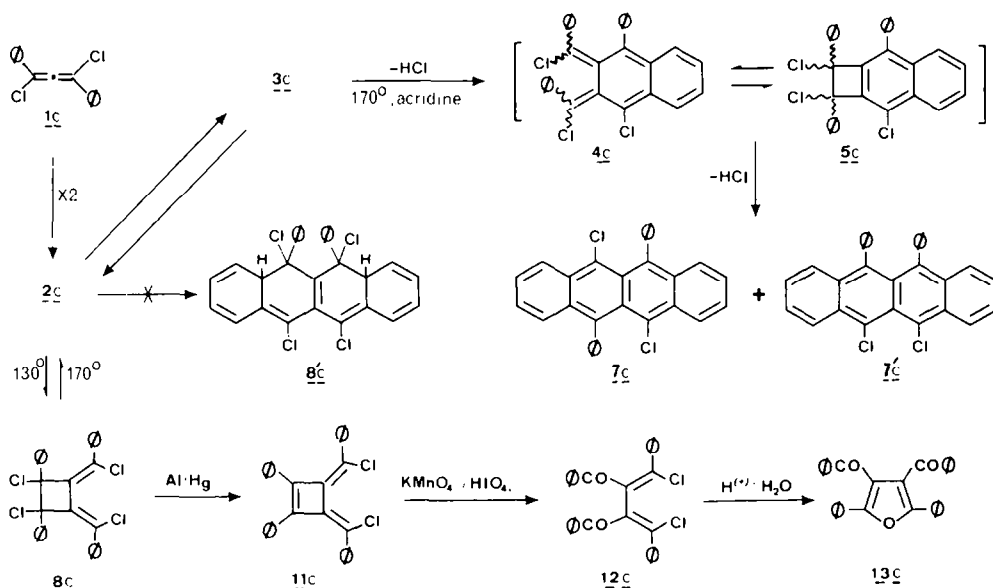


Tableau 5.

cycle à quatre chaînons à partir d'un diradical-1,4 du type 2 implique une énergie d'activation d'environ 7 kcal/mole¹⁹ attribuable à l'apparition de contraintes de déformation dans l'état de transition et à laquelle il faut ici ajouter les interactions stériques entre les substituants portés par les carbones 3 et 4 du dialkylidène-1,2 cyclobutane en formation.

Les dihydronaphtalènes 3, par contre, sont issus d'une cyclisation des diradicaux 2 qui implique un état de transition à six chaînons, et l'énergie d'activation de cette réaction ne doit comporter aucun terme de déformation. On peut la comparer à la dimérisation du radical triphényl méthyle,²⁰ qui se traduit également par la perte d'aromaticité d'un phényle, et requiert une énergie d'activation de 7 kcal/mole.²¹ Ce chiffre tient compte, bien entendu, des gênes stériques impliquées par la recombinaison des sites radicalaires.

Il apparaît donc que l'énergie d'activation de la refermeture des diradicaux 2 en cyclobutanes 8 est égale ou supérieure à celle que nécessite la formation des dihydronaphtalènes 3, c'est-à-dire que ceux-ci doivent être en général les produits cinétiques d'évolution des diradicaux 2, et ne peuvent être accompagnés de cyclobutanes 8 qu'à la condition que ces derniers soient peu encombrés en 3 et 4.

Evolution des produits de fermeture de 2. Contrôle thermodynamique

Nous venons de voir que les dialkylidène-1,2 cyclobutanes 8, pour se former sous contrôle cinétique, ne doivent porter que des substituants peu encombrants en 3 et 4, c'est-à-dire peu—ou pas—de groupes phényles. Leur réouverture en un diradical 2 ne pourrait dès lors s'effectuer qu'à haute température, du fait d'une faible stabilisation de l'état de transition diradicalaire correspondant à la rupture de la liaison 3,4.

A l'inverse, on peut considérer que la réouverture des dihydronaphtalènes 3 en diradicaux 2 nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 20 kcal/mole, comme la dissociation du dimère du triphénylméthyle,²¹ c'est-à-dire qu'elle peut avoir lieu dès la température ambiante.

Ces estimations peuvent rendre compte, de la manière suivante, des différents comportements des allènes 1a-c. **Allène 1a.** Aucun cyclobutane 8a ne se forme, du fait d'un encombrement important, et 3a, produit cinétique, évolue facilement par élimination de HCl vers 4a et 5a. **Allène 1b.** Le cyclobutane 8b le moins encombré en 3 et 4 (la gêne stérique entre deux Cl est estimée à 1 kcal/mole²²) peut se former concurremment avec 3b, que l'action de KOH transforme rapidement en 5b. Ce cyclobutane "cinétique" 8b, qui comporte une substitution peu favorable à la réouverture, ne redonne pas 2b. **Allène 1c.** On se trouve ici, à 130°C, dans un cas de contrôle thermodynamique; en effet, le dihydronaphtalène 3c doit subir dans ces conditions une réouverture très facile en diradical 2c, lequel donne finalement le cyclobutane 8c, car en

l'absence de base 3c n'évolue pas vers 4c, et 8c, produit thermodynamique, plus stable que 3c, s'accumule. Placé en solution à température plus élevée (170–190°C), ce cyclobutane porteur de deux phényles en 3–4 s'ouvre aisément en diradical 2c, ce qui permet d'observer en milieu neutre la formation de stéréo-isomères, et sous l'action des bases celle des naphtacènes 7c et 7c'; l'obtention de ces derniers permet de conclure à la présence du dihydronaphtalène 3c dans ce système d'équilibres.

A l'appui du contrôle cinétique postulé dans la première étape, un exemple voisin vient confirmer l'hypothèse d'une fermeture plus facile des diradicaux 2 en dihydronaphtalènes 3 qu'en cyclobutanes 8.

Garrat et Neoh⁶ ont en effet constaté que le diradical 15a (cf. Tableau 6), formé en milieu basique, à 20°C, ne conduisait qu'au dihydronaphtothiophène 17a, par l'intermédiaire vraisemblable de 16a. Il s'agit bien là d'un contrôle cinétique, puisque 14a devrait être isolable s'il se formait dans ces conditions. Son analogue 14b, qui a été préparé par Cava,⁷ ne s'ouvre d'ailleurs qu'à 75°C, pour s'isomériser en 17b.

Indication à contrario du passage par les diradicaux 2 dans la formation des naphtocyclobutènes 5

Un mécanisme différent de celui qui est proposé ici pouvait être invoqué pour expliquer la formation des naphtocyclobutènes 5; il suppose l'intervention de dialkylidène-1,2 cyclobutanes 8 à structure centrosymétrique, qui conduiraient aux naphtocyclobutènes 5 par une cyclisation concertée suivie d'élimination de HCl (Tableau 7).

De telles cyclisations concertées de phényl-1 butadiènes en dérivés naphthaléniques, que ce soit en série linéaire^{23a,b} ou chez certains diméthylène-1,2 cyclopentanes polyphénylés,^{24a,b} nécessitent par voie thermique des températures élevées, et sont plus généralement réalisées par voie photochimique. De plus, en série cyclobutanique, on connaît des dimères d'allènes de type 8, avec $R_1 = H$, $R_2 = Ph$, $X = Cl$ ^{25a} ou Br .^{25b} qui n'évoluent aucunement dans ce sens, et sont même stables à 120°C.²⁶ En outre, les dimères du diphenyl-1,3 allène 8, $R_1 = Ph$, $R_2 = X = H$, peuvent s'interconvertir via 2 sous irradiation,¹⁸ mais ne subissent pas de cyclisation. La cyclisation concertée des dialkylidénecyclobutanes du type 8 ne semble donc pas facile et on peut attribuer ce manque de réactivité à la grande distance (2.6 Å) séparant les sites à réunir, qui est due à la déformation apportée au système diénique par le cyclobutane. Cette distance, au vu des modèles moléculaires, n'est que de 1.7 Å chez les dialkylidénecyclopentanes précités.

Deuxième étape de la réaction rubrénique; passage des intermédiaires naphthaléniques aux naphtacènes 7

La cyclisation des intermédiaires o-quinoides phénylés 4, qui proviennent directement des dihydronaphtalènes 3,

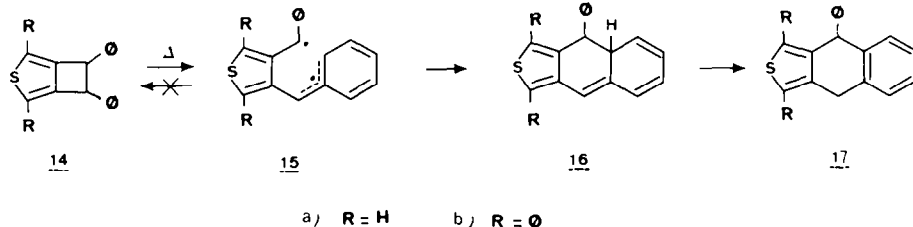


Tableau 6.

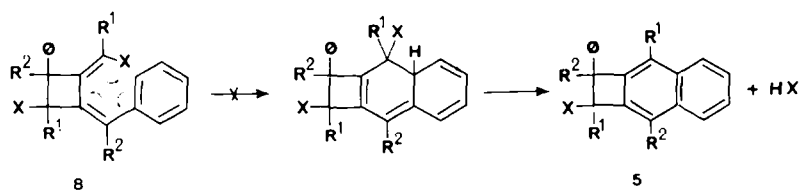


Tableau 7.

ou de la réouverture des naphthocyclobutènes **5**, en dihydronaphtacènes **6**, précurseurs des naphtacènes **7**, n'est pas inattendue; elle s'apparente en effet étroitement au comportement que Quinkert *et al.*²⁷ ont mis en évidence pour le tétraphényl-*o*-quinodiméthane, en série benzénique. Un exemple d'une telle transformation, chez des analogues naphthaléniques, a d'ailleurs été récemment publié,⁸ il concerne le passage des dichloro et dibromo-1,2 diphenyl-1,2 naphthocyclobutènes aux chloro et bromo-5 phényl-12 naphtacènes.

La facilité d'ouverture des naphthocyclobutènes **5** en *o*-quinodiméthanés **4**, ainsi que la stabilité de ceux-ci, sont accrues par la présence de groupes phényles sur les sommets 1 et 2, ce qui se reflète dans le classement de réactivité croissante **5b** < **5c** < **5a** que l'on peut établir au vu des conditions expérimentales (température, durée) nécessaires à la transformation de ces produits en naphtacènes **7b, c, a**.

La possibilité qu'ont les diradicaux **2** issus des allènes **1a-c** de se cycliser en dihydronaphtalènes **3**, qui n'avait pas été relevée jusqu'ici, n'est certainement pas limitée aux exemples précédents; elle devrait se retrouver dans la dimérisation d'autres allènes phénylés. On peut déjà remarquer, à ce propos, qu'une telle cyclisation, suivie de prototropie, expliquerait la formation accessoire de dibenzyl-2,3 phényl-1 naphtalène constatée par Staab et Kurmeier²⁸ lors de la préparation en milieu basique des dimères du diphenyl-1,3 allène.

D'autres exemples d'une évolution analogue de diradicaux **2**, produits par diverses voies, vers des composés aromatiques polynucléaires sont d'ailleurs actuellement en cours d'étude, et devraient permettre d'apprécier le caractère de généralité de cette cyclisation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 257; les spectres UV sur un spectromètre Cary modèle 15. Les spectres de RMN ont été mesurés à 60 MHz sur des appareils Varian A60 ou T60 pour ¹H, avec le TMS comme référence, et sur Varian XL 100 à 25.2 MHz pour ¹³C. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe MS50 AEI sous 70 eV. Les points de fusion ont été déterminés de manière instantanée au banc chauffant Kofler, ou au bloc Maquenne pour les températures supérieures à 250°C. Les microanalyses ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice Merck GF 254. On a utilisé pour les chromatographies liquides sous haute pression (CLHP) un appareil Varian 8500 équipé d'une colonne de silice Micropack de 25 cm et d'un détecteur UV à 280 nm.

Chlorotriphényllallène **1a**

Cet allène est préparé selon Ref. 9, avec un rendement de 80% après cristallisation dans l'isopropanol anhydre. *F*_{inst} = 71°C (lit.⁹: 70–71°C). IR (KBr): ν = 1930 cm⁻¹. UV (Et₂O): λ_{max} : 239, 267 nm. Pour le triphényl propynol: IR (KBr): ν = 2220 cm⁻¹; UV (Et₂O): λ_{max} : 242, 252 nm. Il se dégrade rapidement à 20°C, même à l'état cristallin. L'utilisation de l'isopropanol permet également de

l'obtenir à l'état cristallisé, avec un rendement de 45%, (identifié par F et IR) après traitement du triphénylpropynol par SOCl₂ dans la pyridine (méthode de Landor et Landor⁹).

Chloro-1 pentaphényl-1,2,2,3,8 naphtho[b] cyclobutène **5a**

Divers modes d'obtention à partir de **1a** ont été décrits par Robin.^{11b} Celui qui fournit les meilleurs rendements en **5a**, non souillé de rubrène **7a**, consiste à traiter par l'ammoniaque, à 20°C, 2 g de **1a** dissous dans le minimum d'éther. **5a** commence à cristalliser après quatre jours environ, et la phase organique est prise en masse deux semaines plus tard. On extrait au chloroforme, lave à HCl dilué puis à l'eau, sèche sur MgSO₄. Le produit cristallise du mélange chloroforme-éther (1.02 g; 54%) sous forme de cristaux incolores, *F*_{inst} = 215–216°C (déc.) (lit.^{11a,b}: 215–217°C), qui se transforment par chauffage en rubrène **7a** sans fusion vers 180°C. **5a** donne également du rubrène, en solution, dès 20°C, avec des vitesses variables selon les solvants (voir Refs. 11a, 11b). UV (CHCl₃): λ_{max} nm (log ϵ): 246(4.82); 311(4.11). RMN (CDCl₃): δ = 6.8–8 ppm, m.

[Diphényl-1,4 (α, α - diphénylméthyl) - 3 naphtyl - 2]phénylcétone **9a**

0.25 g de naphthocyclobutène **5a** sont mis en suspension sous agitation dans le mélange: HCONH₂ (8 cm³), CH₃CN (4 cm³), H₂O (0.2 cm³). Après une demi-heure à 80°C, la dissolution est complète et quelques cristaux de **9a** apparaissent. L'addition de KOH (0.1 g) provoque la formation et la précipitation immédiates de la majeure partie du produit d'ouverture **9a**. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau et séchage sur MgSO₄, on cristallise du chloroforme 0.192 g (79%) de cétone **9a**. Cristaux incolores, *F*_{inst} = 292°C. Calc. (C₄₂H₃₀O) C, 91.60; H, 5.49; O, 2.91; Tr. C, 91.54; H, 5.21; O, 2.99%. Masse: *M*_{calc.} = 550.66; *m/e* = 550 (*M*⁺), 532 (*M*⁺-H₂O), 472 (*M*⁺-C₆H₅), 445 (*M*⁺-PhCO). IR (KBr): ν = 1670 cm⁻¹. UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ): 237(4.8); 290(4.1); 330(3.3). RMN (CHCl₃): δ = 5.9 ppm (1 H); 6.6–7.9 ppm (29 H) m.

Trichloro-1,1,3 triphényl-2,2,8 naphtho[b] cyclobutène **5b** et bis-benzhydrylidène-1,2 tétrachloro-3,3,4,4 cyclobutane **8b**

La méthode décrite par Roedig et Nidenbrück¹³ consiste à traiter le trichloro-1,1,2 diphenyl-3,3 propène-1 par KOH dans l'éthanol 24 h à 20°C; **5b** et **8b** précipitent ensemble. On sépare à l'état pur **8b**, moins soluble, par cristallisations fractionnées (CHCl₃-CH₃-CO-CH₃). Cristaux jaune franc, *F*_{inst} = 201–202°C (lit.¹³ 202°C). Une lente évaporation des liqueurs mères fournit un mélange de cristaux de **8b** et de cristaux incolores de **5b**, que l'on peut isoler par triage. Ces produits sont peu stables dans les conditions de la CCM, ce qui empêche de les séparer plus commodément. **5b**, C₃₀H₁₆Cl₃, ¹³ *F*_{inst} = 204°C (lit.¹³ 205°C) (déc.). UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ): 240 (4.86); 305 (3.98). RMN ¹H (CDCl₃): δ = 7.2–8.1 ppm (18 H, m); 8.46 ppm (1 H, q, en position 4). RMN ¹³C (CDCl₃): en particulier 1C quaternaire à 77.75 ppm et 1C quaternaire à 90.25 ppm (singulets, avec ou sans découplage).

Dichloro-5,11 diphenyl-6,12 naphtacène **7b** à partir de **5b**

0.09 g de naphthocyclobutène **5b** et 0.07 g d'acridine sont intimement mélangés et placés dans un tube de Pyrex que l'on scelle sous vide. Après 15 hr de chauffe à 170°C, on brise le tube, reprend la masse au CHCl₃ et purifie par CCM (éluant: C₆H₁₂:8-C₆H₆:1-CH₂Cl₂:1). Après extraction de la bande de tête à CHCl₃, on recueille 0.066 g (80%) de naphtacène **7b**, cristaux rouge sang, *F*_{inst} (CHCl₃-EtOH): 249–250°C, que l'on identifie par F mélangée, IR (KBr) et CLHP (C₆H₁₂, CH₂Cl₂ 2%) à un

échantillon authentique (7c) préparé selon la littérature^{3,15} (*vide infra*). Sans acridine, 5b doit être amené à son point de fusion (> 200°C) pour évoluer, et il se forme à partir de 7b des quantités importantes du phénylène-naphtacène 10b déjà décrit.¹⁴

Dichloro-3,4 bis (α -chloro benzylidène)-1,2 diphényl-3,4 cyclobutène 8c

La formation de ce dérivé tétrachloré ($C_{30}H_{20}Cl_4$) avait été rapportée,¹⁵ mais sans aucune précision expérimentale. On le prépare en ajoutant lentement sous agitation 6,5 cm³ de PCl_3 à 32 g de dibenzoylméthane en solution dans 120 cm³ de xylène anhydre, puis 62,5 g de PCl_3 par portions de 1 g en refroidissant au bain de glace. Par réchauffement, HCl se dégage et un précipité jaune se forme, qui se redissout lorsqu'on porte le mélange au reflux. On évapore ensuite le xylène sous vide partiel, et poursuit le chauffage (130°) sous vide pendant 15 h. La masse de cristaux jaunes, enrobés de résines, est broyée et lavée à l'acétone et on recueille 18 g (~50%) du cyclobutane 8c, cristaux jaune canari. F_{max} : 260–270°C (déc.) (lit.¹⁶ 266°C) très peu solubles à 20°C dans tout solvant. Masse: M Calc. = 522,29; m^*/e = 522 (M⁺), 487 et 485 (M⁺-Cl), 452 et 450 (M⁺-2Cl), 417 et 415 (M⁺-3Cl), 380 (M⁺-4Cl). UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ): 225(4.24); 269(4.16); 354(3.81).

Bis (α -chlorobenzylidène)-3,4 diphényl-1,2 cyclobutène-1 11c

1 g de dérivé tétrachloré 8c en suspension dans 30 cm³ de cyclohexane est traité par 15 g environ d'amalgame d'aluminium, au reflux et sous agitation pendant 8 h. Une fraction importante du produit de réduction 11c cristallise par refroidissement. Le mélange réactionnel est épuisé à l'acétate d'éthyle que l'on lave ensuite à HCl dilué, neutralise par $NaHCO_3$ et sèche sur $MgSO_4$. On cristallise enfin du méthanol 0,798 g (92%) de cristaux en aiguilles, légèrement jaunes, à fluorescence verte intense. F_{max} = 207–208°C. Calc. ($C_{30}H_{20}Cl_2$) C, 79,82; H, 4,47; Cl, 15,71; Tr. C, 79,57; H, 4,50; Cl, 16,0%. Masse: M Calc. = 451,374; m^*/e = 454, 452 et 450 (M⁺); 417 et 415 (M⁺-Cl); 416 et 414 (M⁺-HCl); 380 (M⁺-2Cl); 227 et 225 (M⁺/2). UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ): 258 (4.32) (ép.); 291 (4.63); 330 (4.15) (ép.).

Dibenzoyl-2,3 dichloro-1,4-diphényl-1,4 butadiène-1,3 12c

On ajoute à 0,108 g du cyclobutène 11c en solution dans 20 cm³ d'acétone 0,12 g de $KMnO_4$ et 0,075 g de HIO_4 . On constate par CCM analytique que 11c a disparu après 10 min. On extrait à l'éther, lave avec une solution chlorhydrique de $Na_2S_2O_3$, puis à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation, il cristallise du méthanol 0,078 g (67%) de lourds cristaux incolores de 12c, F_{max} = 176°C. Calc. ($C_{30}H_{20}Cl_2O_2$) C, 74,54; H, 4,17; Cl, 14,67; O, 6,62; Tr. C, 74,27; H, 4,42; Cl, 14,92; O, 6,88%. IR(KBr): ν = 1660 cm⁻¹. UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ϵ): 258 (4.57).

Dibenzoyl-3,4 diphényl-2,5 furanne 13c

0,05 g de dicétone 12c dans 5 cm³ d'acide acétique à 5% de H_2SO_4 sont portés 15 min à 130°C. La dissolution s'accompagne de l'apparition de la coloration jaune de 13c, moins élué en CCM que le produit de départ ($C_{26}H_{12}-AcOEt$ 10%). Après extraction (Et₂O), neutralisation ($NaHCO_3$) et séchage sur $MgSO_4$, on cristallise du méthanol 0,032 g (72%) de furanne 13c, identifié par F mélangée et IR (KBr) à un échantillon authentique préparé selon la littérature.¹⁷

Dichloro-5,11 diphényl-6,12 naphtacène 7c et dichloro-5,6 diphényl-11,12 naphtacène 7c

La littérature^{3,15} ne donnait pas de précisions expérimentales. On obtient ces naphtacènes par chauffage du cyclobutane 8c en présence d'acridine (2 équivalents) en tube scellé sous vide à 190°C pendant 2 h. Le mélange est repris au benzène, et on élimine l'acridine par HCl dilué. Le remplacement du benzène par l'éther fait cristalliser 36% de 7c. F_{max} = 251°C;¹⁵ la chromatographie sur colonne d'alumine de la liqueur mère

permet d'isoler dans l'ordre d'élution ($C_{26}H_{12}$) 14% du naphtacène isomère 7c, F_{max} = 241°C,¹ puis 4% du naphtacène majoritaire 7c, suivi de nombreux produits très minoritaires dont 1% de phénylène-naphtacène 10b, qui s'éluent au benzène.

Etude par CLHP. 0,02 g de cyclobutane 8c et 0,5 g de *p*-dibromobenzène sont intimement broyés et mélangés, et répartis dans une dizaine de tubes en verre, que l'on plonge dans un bain chauffant thermostaté, puis retire successivement pour analyser leur contenu par CLHP en fonction du temps. On constate ainsi que 8c donne trois produits légèrement plus élués ($C_{26}H_{12}-CH_2Cl_2$ 2%), et que leurs proportions relatives tendent vers une limite, tandis que la somme reste constante (par rapport au *p*-dibromobenzène, utilisé à la fois comme solvant et référence interne). Cet état d'équilibre est atteint en 25 min environ à 170°C avec une concentration en 8c divisée sensiblement par 2.[†] On ne décèle dans ces conditions aucune trace des naphtacènes 7c et 7c. Il ne s'en forme que 5% après 2 h à 180°C. L'addition d'acridine au mélange, dans un essai comparatif, accélère leur formation: 7c et 7c représentent alors, toujours après 2 h à 180°C, 70% des produits éluables (après extraction à HCl dilué et séchage sur Na_2CO_3).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹C. Moureu, C. Dufraisse et P. M. Dean, *C.R. Acad. Sci.* **182**, 1440 (1926); ²C. Dufraisse et M. Loury, *C.R. Acad. Sci.* **194**, 1664 (1932), rubrènes polyméthylés; ³C. Dufraisse, J. Robin et D. Bertin, *C.R. Acad. Sci.* **229**, 5 (1949); D. Bertin, *Ann. Chim.* **8**, 296 (1953) rubrènes comportant des groupes α -naphtyles; ⁴C. Dufraisse, A. Etienne et J. Valls, *C. R. Acad. Sci.* **239**, 1101 (1954); J. Valls, Thèse Paris (1954) rubrènes polyméthoxylés; ⁵M. Loury, *Ann. Chim.* **10**, 807 (1955), rubrènes méthoxy-carbonylés.
- ⁶P. D. Landor et S. R. Landor, *J. Chem. Soc.* 2707 (1963).
- ⁷C. Dufraisse, A. Etienne et J. Jolly, *C.R. Acad. Sci.* **231**, 5 (1950).
- ⁸C. Dufraisse, J. Mathieu et J. Valls, *Ibid.* **246**, 661 (1958).
- ⁹T. J. Levek et E. F. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1875 (1976); et références citées.
- ¹⁰P. J. Garratt et S. B. Neoh, *Ibid.* **97**, 3254 (1975).
- ¹¹M. P. Cava, M. V. Lakshminantham et M. Behforouz, *J. Org. Chem.* **39**, 206 (1974).
- ¹²H. Straub et J. Hambrecht, *Synthesis* 425 (1975).
- ¹³C. Moureu, C. Dufraisse et C. Mackall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 934 (1923).
- ¹⁴C. Moureu, C. Dufraisse et P. Lotte, *Ibid.* 216 (1930).
- ¹⁵C. Moureu, C. Dufraisse et J. Robin, *C.R. Acad. Sci.* **188**, 1582 (1929); ¹⁶J. Robin, *Ann. Chim.* **16**, 445 (1931).
- ¹⁷D. Seebach, in *Houben-Weyl*, Vol. IV-4, p. 426. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1971).
- ¹⁸A. Roedig et H. Nidenbrück, *Chem. Ber.* **90**, 673 (1957).
- ¹⁹C. Dufraisse, R. Buret et R. Girard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 782 (1933).
- ²⁰C. Dufraisse et R. Buret, *C.R. Acad. Sci.* **195**, 962 (1932).
- ²¹M. S. Newman et B. C. Ream, *J. Org. Chem.* **31**, 3861 (1966).
- ²²H. Keller et H. V. Halban, *Helv. Chim. Acta* **27**, 1253 (1944).
- ²³E. V. Dehmow et G. C. Ezimora, *Tetrahedron Letters* 1265 (1972).
- ²⁴H. E. O'Neal et S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* **72**, 1866 (1968).
- ²⁵H. Lankamp, W. T. Nauta et C. MacLean, *Tetrahedron Letters* 249 (1968).
- ²⁶J. K. Kochi, In *Free Radicals*, Vol. I, p. 52. Wiley, New York (1973).
- ²⁷S. W. Benson et al., *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).
- ²⁸T. M. Spotswood, *J. Chem. Soc.* 4427 (1960); ²⁹G. J. Fonken, *Chem. & Ind.* 1327 (1962).
- ³⁰H. Stobbe, *Chem. Ber.* **40**, 3372 (1907); ³¹R. J. Hart, H. G. Heller, R. M. Megit et M. Szweczyk, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1227 (1975).
- ³²H. Doupeux et P. Martinet, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 588 (1966); ³³P. Martinet et H. Doupeux, *Ibid.* **261**, 2498 (1965).
- ³⁴E. V. Dehmow, *Tetrahedron Letters* 4283 (1969).
- ³⁵G. Quinkert, W. W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz et F. G. von der Haar, *Chem. Ber.* **101**, 2302 (1968).
- ³⁶H. A. Staab et H. A. Kurmeier, *Ibid.* **101**, 2697 (1968).

[†]Des mesures cinétiques plus précises seront effectuées ultérieurement, pour déterminer les paramètres énergétiques de l'ouverture 8c → 2c.