

# 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 polyphényles 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 dihydronaphthaléniques 3a-c, qui fournissent après élimination de HCl et cyclisation des naphtocyclobutènes 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 "rubrénique", connue comme voie d'accès aux naphtacènes à partir de dérivés propargyliques polyphényles, 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 naphtocyclobutanes 5a-c. The latter, by opening and cyclization involving a further loss of HCl, are readily transformed in high yields into the naphtacenes 7a-c. Some 1,2-dialkylidene cyclobutanes 8 can also lead to naphtacenes 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 naphtacenes starting from polyphenyl propargylic compounds which behave as allene precursors.

La réaction qui donne naissance au rubrène (tétraphényl-5,6,11,12 naphtacène) par doublement déshydrohalogénant du chlorure issu du triphénylpropynol<sup>1a</sup> 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<sup>1b-c</sup> 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'aryl 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,<sup>2</sup> montrant l'intervention d'un réarrangement propargylique dans la chloruration des alcools  $\alpha$ -acétyléniques tertiaires diphenyles, ont fortement renforcé, sans toutefois la démontrer, l'hypothèse d'un passage par le chlorure allénique, invoquée dans diverses tentatives d'interprétation du mécanisme.<sup>2-4</sup>

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-catalysée<sup>2</sup> ou sur un double transfert concerté d'électrons<sup>4</sup> 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.<sup>5</sup> De plus, des exemples récents<sup>6,7</sup> montrent que chez des diradicaux 1,4 apparentés aux précédents, et qui portent un phényle en  $\alpha$ , 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 "rubrénique" 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 hydronaphthaléniques 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  $\alpha$ -quinoïdes 4.

La réalité du passage par les intermédiaires 3 et 4 est établie par l'isolement dans deux cas des naphtocyclobutènes 5, issus d'une fermeture de 4. Les naphtoquinodiméthanes 4 ainsi formés, ou régénérés par un chauffage ultérieur des naphtocyclobutènes 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.<sup>8</sup>

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 rubréniques, 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.

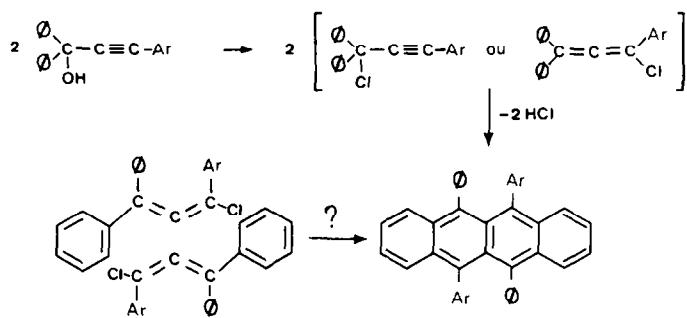


Tableau 1.

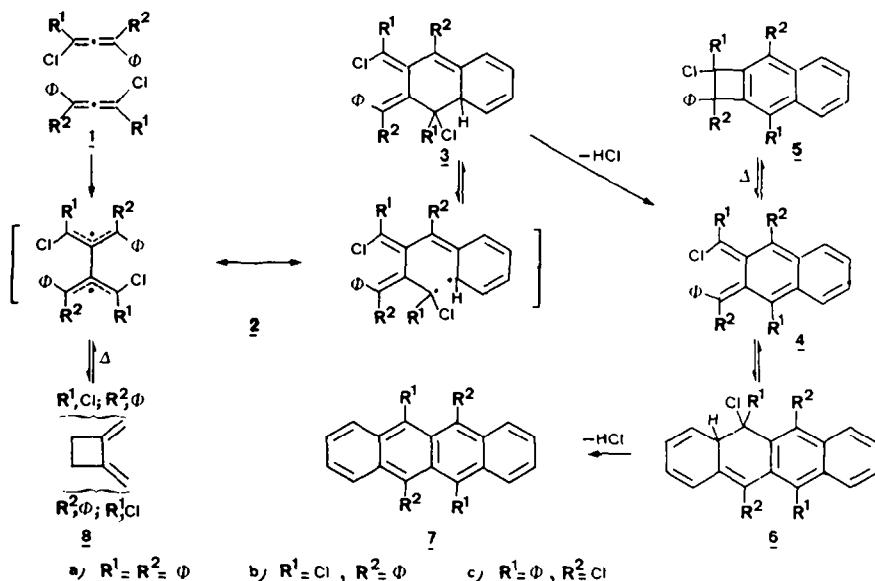


Tableau 2.

## 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.*<sup>9</sup> par action de PCl<sub>5</sub> 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

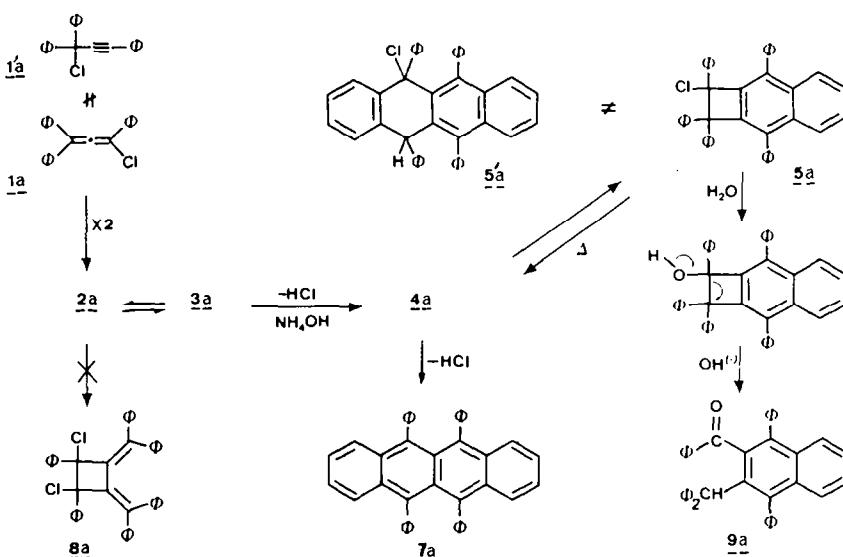


Tableau 3.

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  $\text{SOCl}_2$ , Landor et Landor<sup>2</sup> ont observé que le mélange réactionnel présentait en IR une absorption à  $1920 \text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{HCl}$ , qui fournit des quantités variables de rubrène **7a**, accompagné de nombreux produits secondaires dus au caractère incontrôlé de la réaction.<sup>1a,10</sup> En fait, **1a** évolue en solution dès  $20^\circ\text{C}$ , et c'est ainsi que Robin<sup>11a,b</sup> a pu constater la formation progressive d'un composé intermédiaire correspondant à une première élimination de  $\text{HCl}$  entre deux molécules de **1a**. Ce corps monochloré,  $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{Cl}$ , perd très facilement la seconde molécule de  $\text{HCl}$  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 naphtalénique,<sup>4</sup> 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  $^1\text{H}$ , dépourvu de toute résonance de proton benzylique, et son hydrolyse en milieu polaire qui, suivie d'un traitement basique, aboutit à la cétone naphtalénique **9a**, conformément à l'ouverture classique des cyclobutanolates.<sup>12</sup> 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,<sup>13</sup> en traitant le trichloro-1,1,2 diphenyl-3,3 propène-1 par  $\text{KOH}$  dans l'éthanol à  $20^\circ\text{C}$ . Il se dimérisé

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,<sup>13</sup> lequel se trouve accompagné d'un produit incolore de formule  $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{Cl}_3$ , dont la structure demeure inconnue.

Le spectre UV de ce produit, naphtalénique mais présentant un léger effet hypsochrome par rapport à celui de **5a**, et son spectre de RMN  $^1\text{H}$  qui comporte uniquement des protons aromatiques, permettent de lui attribuer la constitution naphtocyclobuténique **5b**, laquelle est en outre confirmée par l'observation en RMN  $^{13}\text{C}$  des deux atomes de carbone quaternaires  $\text{sp}^3$  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  $\text{HCl}$  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 ( $170^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{HCl}$  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**.<sup>14</sup> 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**.

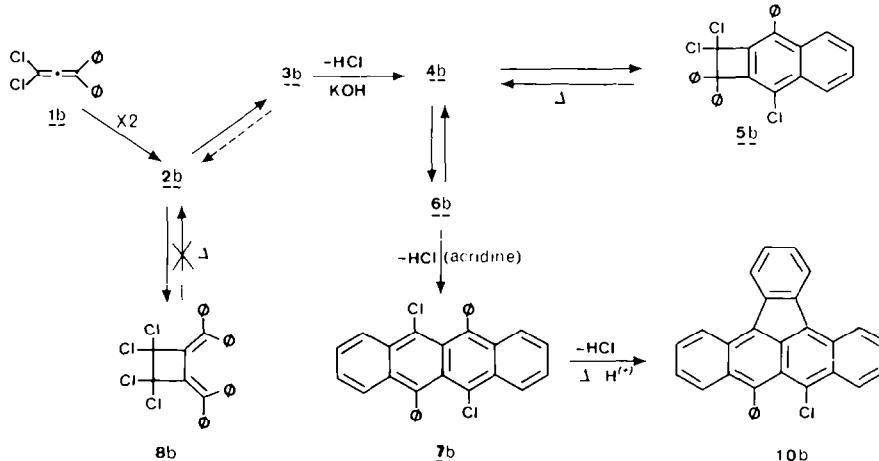


Tableau 4.

### Synthèse des dichlorodiphényl naphtacènes isomères 7c et 7'c

Dufraisse et Buret avaient constaté que le traitement du dibenzoylméthane ou du benzoylphénylacétène par  $\text{PCl}_3$  dans le xylène à 130°C pouvait conduire à des quantités importantes (50-60%) d'un corps jaune tétrachloré  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Cl}_4$ ,<sup>15</sup> transformable par chauffage ultérieur, avec perte de 2HCl, en un mélange des dichloronaphtacènes isomères 7c et 7'c<sup>3</sup> (cf. Tableau 5). Newman et Ream ont repris ultérieurement l'étude de la chloruration du benzoylphénylacétène par  $\text{PCl}_5$ , dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  cette fois.<sup>16</sup> 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 original 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 dialkylidènecyclobutène 11c, suivie de l'oxydation par  $\text{KMnO}_4 \cdot \text{HIO}_4$  conduisant au tétrachloro-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.<sup>17</sup> 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  $^{13}\text{C}$  comme de déterminer les positions relatives des phényles à l'aide de son spectre  $^1\text{H}$ .

Son spectre UV, comparé à ceux des dimères du diphényl-1,3 allène,<sup>18</sup> 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 170-190°C dans un solvant inerte (par exemple le *p*-dibromobenzène), le dialkylidène-cyclobutane 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 7'c 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

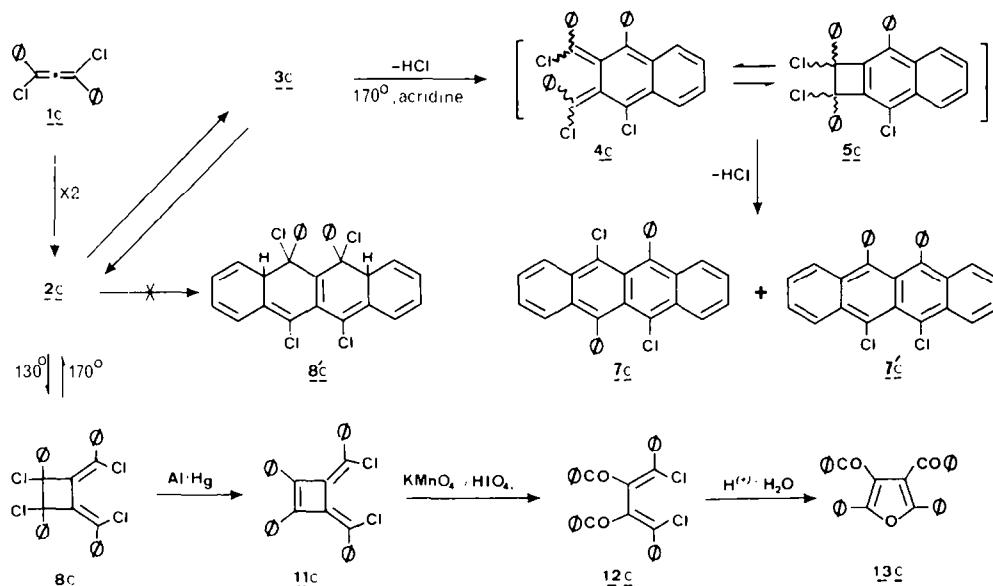


Tableau 5.

cycle à quatre chaînons à partir d'un diradical-1,4 du type 2 implique une énergie d'activation d'environ 7 kcal/mole<sup>19</sup> 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,<sup>20</sup> qui se traduit également par la perte d'aromaticité d'un phényle, et requiert une énergie d'activation de 7 kcal/mole.<sup>21</sup> 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,<sup>21</sup> 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/mole<sup>22</sup>) 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 Neoh<sup>6</sup> 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,<sup>7</sup> 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 naphtaléniques, que ce soit en série linéaire<sup>23a,b</sup> ou chez certains diméthylène-1,2 cyclopentanes polyphénylés,<sup>24a,b</sup> nécessitent par voie thermique des température 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<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Ph, X = Cl<sup>25a</sup> ou Br,<sup>25b</sup> qui n'évoluent aucunement dans ce sens, et sont même stables à 120°C.<sup>26</sup> En outre, les dimères du diphenyl-1,3 allène 8, R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub> = X = H, peuvent s'interconvertir via 2 sous irradiation,<sup>18</sup> mais ne subissent pas de cyclisation. La cyclisation concertée des dialkylidène-1,2 cyclobutanes 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 dialkylidène-cyclopentanes précités.

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

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

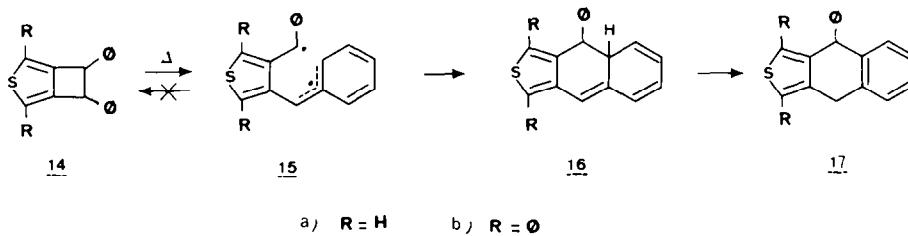


Tableau 6.

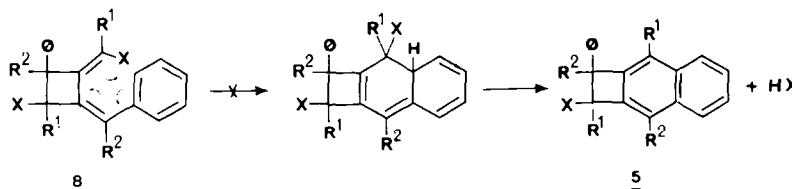


Tableau 7.

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

La facilité d'ouverture des naphtocyclobutènes 5 en *o*-quinodiméthanes 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 dihydronaphthalènes 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 phényles. 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 Kurmeier<sup>28</sup> lors de la préparation en milieu basique des dimères du diphenyl-1,3 allène.

D'autres exemples d'une évolution analogue de diradi- caux 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 <sup>1</sup>H, avec le TMS comme référence, et sur Varian XL 100 à 25.2 MHz pour <sup>13</sup>C. 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.

### Chlorotriphénylallène 1a

Cet allène est préparé selon Ref. 9, avec un rendement de 80% après cristallisation dans l'isopropanol anhydre.  $F_{inst} = 71^\circ\text{C}$  (lit.<sup>9</sup>: 70–71°C). IR (KBr):  $\nu = 1930\text{ cm}^{-1}$ . UV (Et<sub>2</sub>O):  $\lambda_{max}$ : 239, 267 nm. Pour le triphényl propynol: IR (KBr):  $\nu = 2220\text{ cm}^{-1}$ ; UV (Et<sub>2</sub>O):  $\lambda_{max}$ : 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 SOCl<sub>2</sub> dans la pyridine (méthode de Landor et Landor<sup>2</sup>).

### Chloro-1 pentaphényl-1,2,2,3,8 naphto[b] cyclobutène 5a

Divers modes d'obtention à partir de 1a ont été décrits par Robin.<sup>11b</sup> 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 MgSO<sub>4</sub>. Le produit cristallise du mélange chloroforme-éther (1.02 g; 54%) sous forme de cristaux incolores,  $F_{inst} = 215$ –216°C (déc.) (lit.<sup>11a,b</sup>: 215–217°C), qui se transforme 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 (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  nm (log ε): 246(4.82); 311(4.11). RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.8$ –8 ppm, m.

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

0.25 g de naphtocyclobutène 5a sont mis en suspension sous agitation dans le mélange: HCONH<sub>2</sub> (8 cm<sup>3</sup>), CH<sub>2</sub>CN (4 cm<sup>3</sup>), H<sub>2</sub>O (0.2 cm<sup>3</sup>). 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 MgSO<sub>4</sub>, on cristallise du chloroforme 0.192 g (79%) de cétone 9a. Cristaux incolores,  $F_{inst} = 292^\circ\text{C}$ . Calc. (C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>O) C, 91.60; H, 5.49; O, 2.91; Tr. C, 91.54; H, 5.21; O, 2.99%. Masse:  $M_{calcd.} = 550.66$ ;  $m/e = 550$  (M<sup>+</sup>), 532 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 472 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 445 (M<sup>+</sup>-PhCO). IR (KBr):  $\nu = 1670\text{ cm}^{-1}$ . UV (Et<sub>2</sub>O):  $\lambda_{max}$  nm (log ε): 237(4.8); 290(4.1); 330(3.3). RMN (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.9$  ppm (1H)s; 6.6–7.9 ppm (29 H) m.

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

La méthode décrite par Roedig et Niedenbrück<sup>13</sup> 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 (CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CO-CH<sub>3</sub>). Cristaux jaune franc,  $F_{inst} = 201$ –202°C (lit.<sup>13</sup> 202°C). Une lente évaporation des liquides 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, C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>,  $F_{inst} = 204^\circ\text{C}$  (lit.<sup>13</sup> 205°C) (déc.). UV (Et<sub>2</sub>O):  $\lambda_{max}$  nm (log ε): 240(4.86); 305(3.98). RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.2$ –8.1 ppm (18H, m); 8.46 ppm (1H, q, en position 4). RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): en particulier 1C quaternaire à 77.75 ppm et 1C quaternaire à 90.25 ppm (singulets, avec ou sans découplage).

### Dichloro-5,11 diphényl-6,12 naphtacène 7b à partir de 5b

0.09 g de naphtocyclobutène 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 chauffage à 170°C, on brise le tube, reprend la masse au CHCl<sub>3</sub> et purifie par CCM (éluant: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>:8-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:1-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:1). Après extraction de la bande de tête à CHCl<sub>3</sub>, on recueille 0.066 g (80%) de naphtacène 7b, cristaux rouge sang,  $F_{inst}$  (CHCl<sub>3</sub>-EtOH): 249–250°C, que l'on identifie par F mélangée, IR (KBr) et CLHP (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2%) à un

échantillon authentique (**7c**) préparé selon la littérature<sup>1,15</sup> (*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 phénylénenaphtacène **10b** déjà décrit.<sup>14</sup>

**Dichloro-3,4 bis (α-chloro benzylidène)-1,2 diphenyl-3,4 cyclobutane 8c**

La formation de ce dérivé tétrachloré ( $C_{30}H_{20}Cl_4$ ) avait été rapportée,<sup>15</sup> mais sans aucune précision expérimentale. On le prépare en ajoutant lentement sous agitation 6.5 cm<sup>3</sup> de PCl<sub>3</sub> à 32 g de dibenzoylméthane en solution dans 120 cm<sup>3</sup> de xylène anhydre, puis 62.5 g de PCl<sub>3</sub>, 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.  $F_{\text{mpt}}: 260\text{--}270^\circ\text{C}$  (déc.) (lit.<sup>16</sup> 266°C) très peu solubles à 20°C dans tout solvant. Masse: M Calc. = 522.29;  $m/e = 522$  ( $M^+$ ), 487 et 485 ( $M^+ - \text{Cl}$ ), 452 et 450 ( $M^+ - 2\text{Cl}$ ), 417 et 415 ( $M^+ - 3\text{Cl}$ ), 380 ( $M^+ - 4\text{Cl}$ ). UV ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  nm (log ε): 225(4.24); 269(4.16); 354(3.81).

**Bis (α-chlorobenzylidène)-3,4 diphenyl-1,2 cyclobutène-1,1c**

1 g de dérivé tétrachloré **8c** en suspension dans 30 cm<sup>3</sup> 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 épousé à l'acétate d'éthyle que l'on lave ensuite à HCl dilué, neutralise par NaHCO<sub>3</sub>, et sèche sur MgSO<sub>4</sub>. On cristallise enfin du méthanol 0.798 g (92%) de cristaux en aiguilles, légèrement jaunes, à fluorescence verte intense.  $F_{\text{mpt}}: 207\text{--}208^\circ\text{C}$ . 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 ( $M^+ - \text{Cl}$ ); 416 et 414 ( $M^+ - \text{HCl}$ ); 380 ( $M^+ - 2\text{Cl}$ ); 227 et 225 ( $M^+ / 2$ ). UV ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  nm (log ε): 258 (4.32) (ép.); 291 (4.63); 330 (4.15) (ép.).

**Dibenzoyl-2,3 dichloro-1,4-diphenyl-1,4 butadiène-1,3 12c**

On ajoute à 0.108 g du cyclobutène **11c** en solution dans 20 cm<sup>3</sup> d'acétone 0.12 g de KMnO<sub>4</sub> et 0.075 g de HIO<sub>4</sub>. On constate par CCM analytique que **11c** a disparu après 10 min. On extrait à l'éther, lave avec une solution chlorhydrique de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puis à l'eau. Après séchage sur MgSO<sub>4</sub> et évaporation, il cristallise du méthanol 0.078 g (67%) de lourds cristaux incolores de **12c**,  $F_{\text{mpt}}: 176^\circ\text{C}$ . 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):  $\nu = 1660\text{ cm}^{-1}$ . UV ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  nm (log ε): 258 (4.57).

**Dibenzoyl-3,4 diphenyl-2,5 furane 13c**

0.05 g de dicétone **12c** dans 5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont portés 15 min à 130°C. La dissolution s'accompagne de l'apparition de la coloration jaune de **13c**, moins élue en CCM que le produit de départ ( $C_6H_{12} - \text{AcOEt}$  10%). Après extraction ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), neutralisation (NaHCO<sub>3</sub>), et séchage sur MgSO<sub>4</sub>, on cristallise du méthanol 0.032 g (72%) de furane **13c**, identifié par F mélangée et IR (KBr) à un échantillon authentique préparé selon la littérature.<sup>17</sup>

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

La littérature<sup>1,15</sup> 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**.  $F_{\text{mpt}}: 251^\circ\text{C}$ ;<sup>15</sup> la chromatographie sur colonne d'alumine de la liqueur mère

permet d'isoler dans l'ordre d'élution ( $C_6H_{12}$ ) 14% du naphtacène isomère **7c**,  $F_{\text{mpt}}: 241^\circ\text{C}$ , puis 4% du naphtacène majoritaire **7c**, suivi de nombreux produits très minoritaires dont 1% de phénylène-naphtacène **10b**, qui s'éludent 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 élusés ( $C_6H_{12} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$  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.<sup>18</sup> 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 élubables (après extraction à HCl dilué et séchage sur Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

**BIBLIOGRAPHIE**

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

<sup>1</sup>Des mesures cinétiques plus précises seront effectuées ultérieurement, pour déterminer les paramètres énergétiques de l'ouverture **8c** → **2c**.