

DIMERISATION DES POLYPHENYL-ALLENES—II¹

FORMATION ET INTERCONVERSION DES DIMERES CYCLOBUTANIQUES DU TRIPHENYL-ALLENE. STEREOSELECTIVITE DE LA DIMERISATION DES ALLENES

P. CAPDEVIELLE² et J. RIGAUDY

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I. et de l'Université Pierre et Marie Curie (E.R.A. N° 170), 10
rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 21 July 1978)

Résumé—Par chauffage progressif, le triphényl-allène 1 fournit dans un premier temps les dimères cinétiques 3b et 3c. Le dimère le moins stable, 3c, subit ensuite une ouverture thermique et s'isomérise ainsi en 3a et 3b, qui peuvent alors s'équilibrer. Finalement, les diradicicaux 2 issus de la réouverture thermique des dimères 3 peuvent conduire irréversiblement au dérivé dihydronaphthalénique 4 par recombinaison en *ortho* d'un groupe phényle et déshydrogénération. On montre que le diradical cinétique, qui donne 3b et 3c par des fermetures corrotatoires, possède la structure 2a, ce qui suggère que l'approche des deux molécules d'allène doit mener à l'état de transition du type T_{1,2} qui correspond au maximum de stabilisation électronique et stérique. Une analyse des données énergétiques de la dimerisation de l'allène lui-même en diméthylène-1,2 cyclobutane montre que celles-ci sont compatibles avec une telle structure de l'état de transition. Les facteurs précédents de stabilisation de l'état de transition semblent gouverner également la stéréoselectivité de la dimerisation d'un certain nombre d'allènes polysubstitués.

Abstract—Progressive heating of triphenyl-allene 1 leads first to the kinetic dimers 3b and 3c, then the less stable dimer 3c undergoes thermal opening, and so isomerizes to 3a and 3b, which can equilibrate further. Finally, the diradicicals 2 produced by thermal reopening of these dimers 3 can give the dihydronaphthacene 4 through recombination involving the *ortho* position of a phenyl group and dehydrogenation. The kinetically formed diradical, which gives 3b and 3c by co-rotatory closures, is shown to possess structure 2a, and this fact suggests that the meeting of two allene molecules 1 must lead to a transition state of T_{1,2} type, corresponding to optimum electronic and steric stabilization. The analysis of thermochemical data for the dimerization of allene to 1,2-dimethylene cyclobutane demonstrates their compatibility with such a structure for the transition state. Stereochemistry of various polysubstituted alenes dimerizations appears to conform with the same factors of stability for the corresponding transition states.

La démonstration a été faite récemment que la dimérisation thermique des allènes 1 (Fig. 1) en dialkylidène-1,2 cyclobutanes 3 s'effectuait par l'intermédiaire de diradicicaux biallyles du type 2. La thermolyse (ou la photolyse) de dialkylidène-tétrahydropyridazines,^{2a,b} qui doit produire de tels diradicicaux, conduit en effet à des dérivés cyclobutaniques 3 dont la distribution, étudiée complètement dans un cas,^{2b} est identique à celle que l'on observe dans la dimérisation de l'allène correspondant.

Ces diradicicaux biallyles 2 sont également impliqués dans la réouverture thermique des composés cyclobutaniques 3, qui résulte de la rupture homolytique de leur liaison 3,4. Les dimères 3 peuvent ainsi éventuellement s'interconvertir via 2, et Gajewski a montré, dans le cas des dimères du méthyl-allène,³ que ces interconversions étaient stéréosélectives. Ses observations lui ont permis de conclure que les ouvertures 3 → 2 ainsi que les refermetures 2 → 3 se déroulaient selon un mouvement corotatoire engrené (Fig. 2), que l'on retrouve d'ailleurs

plus généralement dans les relations entre dérivés cyclobutaniques et diradicicaux 1,4,⁴ et même dans l'ouverture concertée des cyclobutènes en butadiènes.⁵ Ce chemin réactionnel semble permettre un recouvrement maximal des orbitales de la liaison en cours de rupture ou de formation, tout en minimisant les interactions stériques et l'énergie de déformation des intermédiaires.^{4a} La sélectivité de ces réarrangements dégénérés 3 = 2 = 3 est autorisée par le maintien, dans les diradicicaux orthogonaux 2, de la stéréochimie de chaque unité allylique, dont la stabilisation par résonance assure la planéité. La rotation autour de la liaison 2,2' et la refermeture en 3 doivent en effet être plus rapides dans 2 que l'isomérisation par rotation autour d'une liaison 1,2 à caractère π élevé.

Les interconversions thermiques conduisent finalement aux dimères 3 les plus stables,^{2a} qui diffèrent parfois des produits cinétiques de la dimérisation elle-même.^{2a,b} Au cours de celle-ci, les allènes 1 doivent par

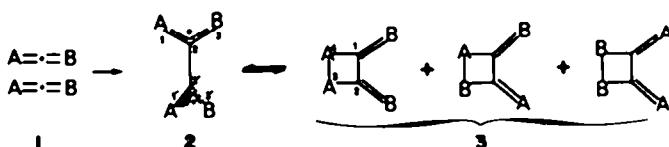


Fig. 1.

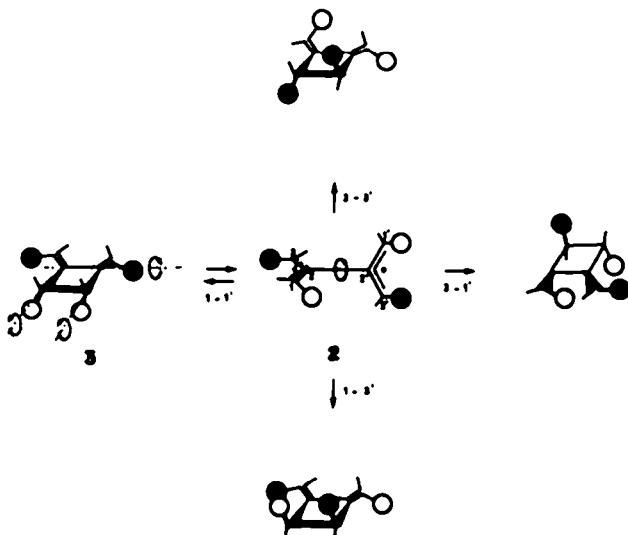


Fig. 2.

suite s'unir pour donner sélectivement, compte tenu de leurs substituants, certains diradicaux 2 dont la géométrie se reflète dans les dimères 3 cinétiques.

Il est difficile de rendre compte d'une manière générale des relations existant entre la nature des substituants des allènes 1 et la (ou les) géométrie(s) préférée(s) des diradicaux cinétiques 2 qu'ils engendrent. En effet, la détermination de la disposition *cis* ou *trans* des substituants en 3 et 4 des dimères 3 et de celle Z ou E de ceux portés par les carbones exocycliques n'est souvent réalisable que par la comparaison des propriétés spectrales des différents isomères obtenus. Ceci a pour conséquence de rendre difficiles à interpréter les dimérisations qui aboutissent à un nombre insuffisant d'isomères,²²⁻²⁴ voire même à un seul produit,²⁵ car certaines géométries ne peuvent alors être précisées. A l'opposé, l'obtention de nombreux isomères 3 peut signifier que plusieurs diradicaux cinétiques 2 interviennent, ce qui masque une éventuelle sélectivité.^{22,23}

En constatant que certains allènes donnaient de préférence des dimères cinétiques 3 dans lesquels les substituants les plus volumineux se trouvaient dirigés vers l'intérieur du motif diénique, donc apparemment les moins stables, Jacobs *et al.*²²⁻²⁴ ont émis l'hypothèse que c'est la stabilité des diradicaux orthogonaux 2 qui gouverne le cours de ces dimérisations. Chez ces derniers, le maximum de stabilité doit correspondre à une disposition des substituants les plus encombrants vers l'intérieur de la molécule, car une telle disposition évite dans chaque motif allylique les interactions stériques 1,3 et la déconjugaison résultante qu'y produirait une géométrie opposée.

Si l'on suit cette hypothèse, les contrôles cinétiques observés dans ces dimérisations devraient intervenir au niveau de la formation des diradicaux 2 les plus stables, qui constitueront alors l'état de transition déterminant entre les allènes 1 et leurs dimères 3.

Nous décrivons ici la dimérisation du triphényl-allène 1, qui avait été abordée par Dehmlow *et al.*^{20,21} dont nous sommes amenés à rectifier et à compléter les résultats.

L'étude de ce cas permet en premier lieu de vérifier que l'interconversion thermique des dimères 3 obtenus répond bien au processus conrotatoire décrit par

Gajewski, mais montre en outre qu'un seul diradical 2 est produit cinétiquement dans cette dimérisation, et que ce diradical ne correspond pas aux critères de Jacobs; au contraire, la configuration de cet intermédiaire se caractérise par un nombre maximal de substituants phényles, dirigés vers l'extérieur, ce qui traduit la recherche d'une gène stérique minimale au cours de l'approche des deux molécules d'allène 1. L'état de transition qui détermine la géométrie des dimères cinétiques 3 ne se situe donc pas au niveau des diradicaux 2; c'est l'étape même de réunion des deux allènes qui joue ce rôle, en fixant pour une part la géométrie de 2 et par suite celle(s) de 3.

On peut d'ailleurs montrer, dans le cas de l'allène lui-même, que les diradicaux 2 sont l'espèce la plus stable sur le chemin réactionnel qui mène des allènes 1 à leurs dimères 3. D'autre part, le point le plus haut en énergie correspond bien à l'union initiale des deux allènes, qui constitue en conséquence l'état de transition déterminant de la réaction.

RESULTATS

La dimérisation du triphényl-allène 1 peut conduire à priori à un ou plusieurs des composés cyclobutaniques 3a-d; les isomères 3e, dont la liaison 3,4 est substituée par quatre phényles, sont certainement trop peu stables pour être produits dans une telle réaction thermique (Fig. 3). Dehmlow avait conclu que le chauffage de 1 à 220° fournit un mélange des dimères *cis* 3a et *trans* 3b, qui ne pouvaient être transformés thermiquement l'un en l'autre. On constate au contraire que dans des conditions moins rigoureuses, entre 104 et 170°, la dimérisation du triphénylallène 1 à l'état fondu fournit simultanément le dimère *trans* 3b, identique à celui qu'a décrit Dehmlow, et le dimère dissymétrique 3c, dont la structure sera établie plus loin. Ces deux produits sont formés, à l'exclusion de tout autre isomère, dans le rapport constant $3b:3c = 3:4$, quelque soit le degré d'avancement de la réaction. La détermination par RMN ¹H des taux de conversion $\alpha = 100(C_0 - C)/C_0$ pour une durée de chauffage déterminée, à différentes températures (cf Tableau 1), permet d'estimer les constantes de vitesse bimoléculaires $k(T)$, avec une concentration en 1 pur

Tableau 1. Dimérisation du triphényl-allène 1 en 3b et 3c. Taux de conversion α après un temps t à $T^\circ\text{K}$ et constantes de vitesse k ($1 \times \text{mole}^{-1} \times \text{s}^{-1}$) en résultant

t (s)	180					60				
T($^\circ\text{K}$)	377	386	400	413	424					
$\frac{3b}{3c}$	0.75	0.77	0.8	0.75	0.77					
α %	36	26	45	63	75					
$k \cdot \frac{1}{t C_0} \cdot \frac{\alpha}{100 - \alpha}$	$0.845 \cdot 10^3$	$158 \cdot 10^3$	$3.88 \cdot 10^3$	$7.87 \cdot 10^3$	$13.5 \cdot 10^3$					

$C_0 = 3.7 \text{ mole/l}$. La droite d'Arrhenius qu'on obtient finalement en portant $L_n(k)$ en fonction de $1/T^\circ\text{K}$ correspond à une énergie d'activation $E_a = 18.5 \pm 0.6 \text{ kcal/mole}$ et à une entropie d'activation $\Delta S^\circ = -26 \pm 2 \text{ Gibbs/mole}$.

Pour une réaction totale, à 170° , le rendement global en dimères 3b et 3c est de 85%; ces deux isomères sont séparés par chromatographie. Porté à plus haute température, le nouvel isomère, 3c, dont la liaison 3,4 est substituée par trois phényles, subit une ouverture thermique très facile; il conduit en 1 minute à 220° à un mélange équimoléculaire des dimères cis 3a et trans 3b de façon quantitative. Ces deux produits sont isolés par cristallisation fractionnée, et l'on constate que l'isomère cis 3a, dont la structure a été établie sans équivoque (vide infra), ne correspond pas à la description qu'en donnait Dehmlow. Il présente des propriétés spectrales et un point de fusion différents; de plus, il se transforme thermiquement à 220° en l'isomère trans 3b plus stable, pour conduire en 20 min à un mélange équilibré dans la proportion 3a : 3b = 8 : 92 (étude RMN ^1H). Un chauffage prolongé à 220° ou plus de ces produits de dimérisation provoque enfin la formation lente et irréversible d'un quatrième composé, de structure dihydronaphthacénique 4, accompagné de produits polymères. On constate par RMN ^1H qu'il ne se forme qu'un seul des deux stéréoisomères possibles pour 4, sans que l'on puisse préciser lequel, et ceci à l'exclusion de tout autre produit défini. Le rendement en composé tétracyclique 4 peut ainsi atteindre 40% (à partir de l'allène 1). Les propriétés spectrales (UV, RMN ^1H) et le point de fusion de ce produit sont identiques à ceux que Dehmlow attribuait au dimère cis 3a; il avait donc isolé 4 et non 3a.

Quant au dimère dissymétrique 3d, on n'a pu déceler sa présence à aucune des étapes précédentes par RMN ^1H des mélanges bruts.

Les structures des dimères 3a,b,c et du dihydronaphthacène 4 ont été déduites de leurs propriétés spectroscopiques.

Dimères cis et trans 3a et 3b. Les spectres UV de ces produits sont très voisins l'un de l'autre, et caractéristiques du motif tétraphényl-butadiénique ($\lambda_{max} \sim 355 \text{ nm}$).¹¹ Leurs spectres de RMN ^{13}C sont également semblables et correspondent bien, avec pour chacun d'eux cinq signaux de carbones sp^2 quaternaires distincts et un signal de carbone sp^3 benzylique tertiaire, aux structures symétriques 3a et 3b. La différence

majeure réside dans leurs spectres de RMN ^1H , où les protons benzyliques de l'isomère cis résonnent à $\delta = 4.66 \text{ ppm}$, tandis que ceux de l'isomère trans 3b, blindés chacun par le phényle en *vis-à-vis*, sont déplacés vers les hauts champs à $\delta = 4.1 \text{ ppm}$. Une situation analogue se retrouve chez les diphenyl-1,2-benzocyclobutènes cis et trans, dont les protons benzyliques résonnent respectivement à $\delta = 5.2 \text{ ppm}$ et $\delta = 4.44 \text{ ppm}$.¹²

Dimère dissymétrique 3c. Son spectre de RMN ^1H présente un proton benzylique à 5.2 ppm et un proton styrénique à 6.25 ppm , dont le blindage est dû au groupe phényle situé en *vis-à-vis* dans le motif butadiénique. Un tel proton, dans le dimère *E,E* 6 du diphenyl-1,3 allène,¹³ résonne au-delà de 7 ppm en l'absence de phényle antagoniste. Cette interprétation se vérifie dans le spectre de RMN ^1H du diène exocyclique 7,¹⁴ dont les protons Z et E apparaissent respectivement à 6 et 6.9 ppm , ce qui confirme la position Z du proton vinylique de 3c et exclut la structure 3d pour ce produit.

Le spectre de RMN ^{13}C de 3c présente deux carbones sp^3 benzyliques, un tertiaire et un quaternaire, et neuf carbones sp^2 quaternaires différenciés, ce qui est en accord avec cette formule dissymétrique. Alors que les carbones sp^2 tertiaires terminaux du diène 6 résonnent à 120 ppm ,¹⁴ le carbone correspondant du dimère 3c est déblindé au-delà de 125 ppm par compression stérique; de telles interactions (effet δ) sont connues pour provoquer un déblindage de l'ordre de 6 à 7 ppm .¹⁵

Le spectre UV de 3c, avec $\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$, vient confirmer la structure proposée, dans laquelle il existe un enchaînement diphenyl-1,4-butadiénique *E,E* sensiblement plan. L'isomère 3d ne pourrait être aussi conjugué, comme le suggère le spectre UV du diène 7, avec $\lambda_{max} = 297 \text{ nm}$.

Le dihydronaphthacène 4 avait pu se voir attribuer la constitution 3a,¹⁶ car son spectre UV ($\lambda_{max} = 356 \text{ nm}$) et son spectre de RMN ^1H (2 H benzyliques à 4.9 ppm) sont compatibles avec une telle structure. Mais son spectre de RMN ^{13}C dénote l'existence de six espèces de carbones quaternaires différents, contre cinq pour 3b et 3c, ce qui indique un plus haut degré de cyclisation et, surtout, sa masse moléculaire correspond à la formule $C_{12}H_{10}$ alors que les dimères 3 sont en $C_{12}H_{12}$. Le spectre de masse de 4 donne en effet un pic moléculaire à $M^+ 534$, et un pic $m/e 532$ ($M-2$) correspondant à une aromatisation par perte de deux H, alors que le dimère 3b (choisi pour comparaison car il est le plus stable thermiquement) présente un pic moléculaire à $M^+ 536$ et un pic $m/e 268 = 1/2M$ caractéristique de la scission des dérivés cyclobutaniques en deux fragments,¹⁶ qui sont ici identiques. La structure de 4 est confirmée par son isomérisation quantitative, par traitement basique, en dihydro-5,12 tétraphényl-5,6,11,12 naphtacène cis 5¹⁷ (voir mémoire suivant).

INTERPRETATION DES RESULTATS

Dimères et diradicaux intermédiaires

Les diverses étapes successives du processus thermique décrit ci-dessus et qui sont rassemblées Fig. 3 peuvent s'expliquer de la façon suivante.

(1) Les paramètres d'activation rapportés plus haut pour la dimérisation thermique du triphénylallène 1 sont à comparer, pour ce qui est de $E_a = 18.5 \pm 0.6 \text{ kcal/mole}$, à l'énergie d'activation de la dimérisation du diphenyl-1,3 allène, 16.8 kcal/mole ,¹⁶ et pour ce qui est de l'entropie $\Delta S^\circ = -26 \pm 2 \text{ Gibbs/mole}$ aux entropies d'activation de nombre de dimérisation non concertées d'oléfines, qui

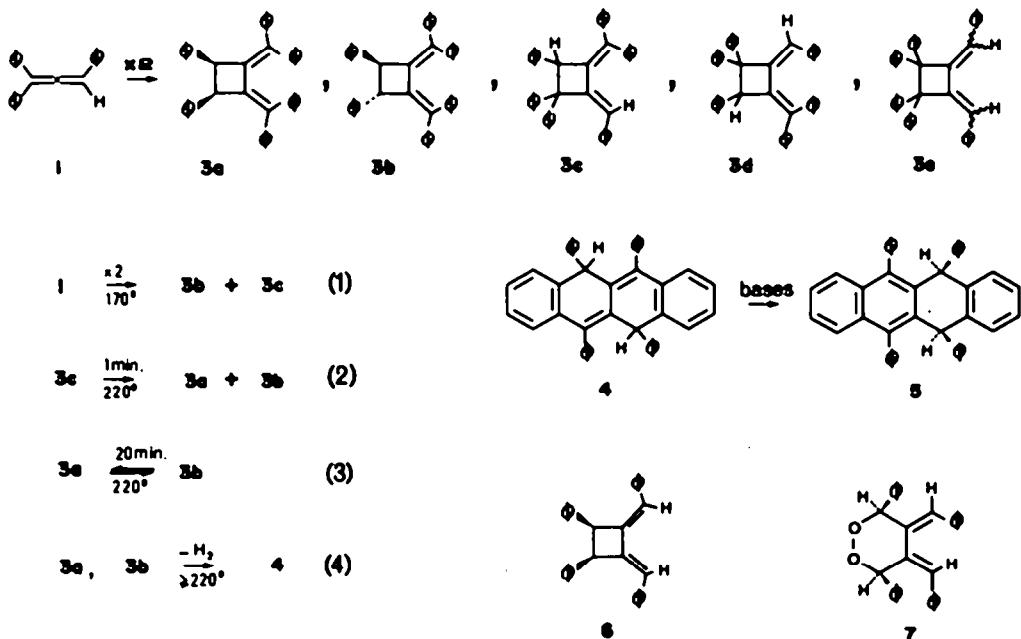


Fig. 3.

sont comprises généralement entre -25 et -28 Gibbs/mole¹⁰ (système mole/l). La dimérisation du diphenyl-1,3 allène est donc plus facile que celle de 1 (elle s'observe dès 20°); on peut en conclure que l'accroissement de gène stérique résultant de l'introduction d'un phényle supplémentaire est plus important que la stabilisation électronique qu'il apporte à l'état de transition T_{1,2} (Fig. 4).

Les produits cinétiques de la dimérisation du triphényl-allène 1 sont donc les dimères 3b et 3c. Le dimère 3b, le plus stable, ne provient cependant pas d'une réouverture de 3e puisque celle-ci produirait également 3a, qui est absent à ce stade. Si l'on considère (Fig. 4) que les diradiques biallyles susceptibles d'intervenir dans ces réactions sont les trois stéréoisomères différenciés par la configuration de leurs groupes benzylidènes, soit 2a-E,E, 2b-Z,E et 2c-Z,Z on peut tracer le graphe des relations conrotatoires entre ceux-ci et les dimères 3a-d. La production simultanée et exclusive des dimères 3b et 3c suppose alors que le diradical formé cinétiquement par la dimérisation de l'allène 1 possède la configuration E,E 2a.

(2) Les trois phényles qui substituent la liaison 3,4 de 3c facilitent la réouverture de cet isomère, pour laquelle deux sens sont possibles, qu'on distingue au niveau du phényle isolé. S'effectuant par rotation de ce phényle vers l'extérieur, elle régénère le diradical 2a et peut conduire ainsi à 3b, plus stable; par rotation du phényle vers l'intérieur, elle donne le diradical 2b qui mène au dimère *cis* 3a. L'isomère dissymétrique 3d, qui pourrait également se former à partir de 2b, n'est pas décelable; moins conjugué et plus encombré que son analogue 3c, il doit être encore moins stable, et redonnerait très rapidement les diradiques 2b et 2c pour conduire finalement aux mêmes dimères, 3a et 3b.

(3) Les deux phényles en position *cis* de 3a engendrent une gène stérique qui déstabilise ce dimère par rapport à son isomère *trans* 3b; on obtient en conséquence, par

réouverture de 3a, un mélange équilibré des deux produits, dans le rapport 3a/3b = 8/92 qui correspond à une différence de stabilité d'environ 2.5 kcal/mole à 220°. Une même valeur de ce rapport à l'équilibre a été obtenue pour l'interconversion thermique (à 50°) des diphenyl-1,2 benzocyclobutènes *cis* et *trans*.¹¹ Un phénomène analogue a été également constaté entre les isomères *cis* et *trans* du diphenyl-1,2 cyclopropane,¹² avec un rapport à l'équilibre *cis/trans* ~ 1/10 (à 193°). L'équilibration 3a ⇌ 3b peut s'effectuer à priori par l'intermédiaire des dimères dissymétriques 3c ou 3d, mais ceux-ci ne seraient être présents, dans ces conditions, qu'en très faible proportion, et ils n'ont pas été mis en évidence.

(4) L'origine du dérivé tétracyclique 4 sera discutée dans le mémoire suivant. Elle procède selon toute vraisemblance du même type de mécanisme que la synthèse rubrénique,¹ qui implique la refermeture d'un diradical 2 en *ortho* d'un substituant aromatique.

Sétolectivité de la dimérisation elle-même

Le diradical cinétique E,E 2a présente la configuration la plus encombrée dans chaque motif allylique, avec un nombre minimal de substituants phényles dirigés vers l'intérieur de la molécule. Par contre, l'intervention du diradical 2c (Z,Z), qu'on supposerait le plus stable suivant Jacobs, ne peut être invoquée qu'au dernier stade des transformations des dimères 3. Pour que ce diradical puisse être produit directement lors de l'approche des deux molécules de triphényl-allène, celles-ci devraient se présenter dans une disposition stériquement équivalente à celle qu'exigeraient deux molécules de tétraphényl-allène. Or ce dernier, à notre connaissance, ne peut être dimérisé, sans doute du fait de cet encombrement. Si l'on admet par contre que les deux molécules d'allène 1 se placent selon la disposition représentée Fig. 4 pour conduire à l'état de transition T_{1,2}, on constate que les interactions stériques sont réduites au minimum, tandis

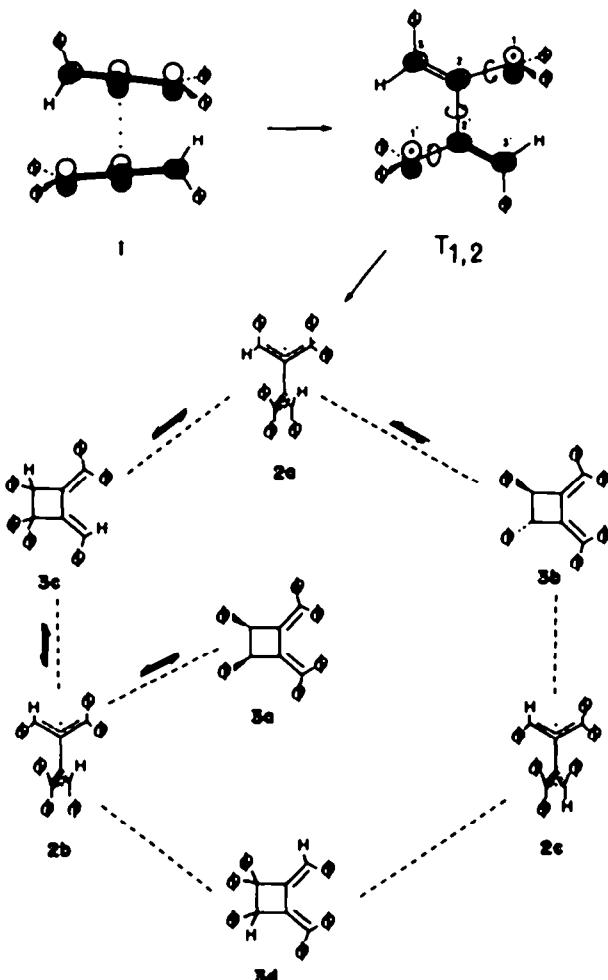


Fig. 4.

que les sites radicalaires qui apparaissent en I et I' sont stabilisés chacun par deux groupes phényles. Les orbitales du système π 3,2,2',3' conservent par rapport à la liaison σ 2,2' formée et aux orbitales isolées en I,I', la disposition orthogonale qu'elles possédaient à l'origine. Le passage au diradical 2a peut alors résulter d'une simple rotation des groupes benzhydryles en I et I', laquelle permet la délocalisation de chaque radical dans les enchainements allyliques 1,2,3 et 1',2',3'. Les substituants phényles des positions 3 et 3' conservent ainsi dans 2a l'orientation E qu'ils possédaient lors de l'approche des deux allènes I.

ASPECTS ENERGETIQUES DE LA DIMÉRISATION. CAS DE L'ALLÈNE I

La structure que nous avons attribuée à l'état de transition $T_{1,2}$ pour rendre compte de la géométrie des produits cinétiques de la dimérisation du triphényl-allène I devrait se retrouver par ailleurs, et en particulier dans le cas de l'allène I lui-même. L'absence de substituants permet ici une approche relativement simple du problème, en particulier pour la comparaison des niveaux énergétiques des différents produits et intermédiaires. On a tracé Fig. 5 le profil énergétique de la dimérisation de l'allène I en diméthylène-1,2 cyclobutane III, via l'état de

transition $T_{1,11}$ analogue à $T_{1,2}$, le diradical orthogonal II et l'état de transition de fermeture $T_{n,m}$. Il s'agit de vérifier si les structures attribuées aux intermédiaires sont énergétiquement compatibles avec les diverses données expérimentales ou théoriques que l'on possède sur ce système.

Le diradical II étant impliqué à la fois dans la dimérisation de l'allène I et dans la réouverture du diméthylène-1,2 cyclobutane III, l'évaluation de son niveau énergétique doit conduire au même résultat que l'on parte de III ou de deux molécules de I.

Les réactions $2 \times I \rightarrow II$ et $III \rightarrow II$ ne s'effectuant pas à la même température, les enthalpies de formation des différents produits et espèces intermédiaires seront ramenées à 298°K.

Dimérisation $2 \times I \rightarrow II$

L'enthalpie de formation de l'allène I est $\Delta H^\circ(I)_{298} = 45.63$ kcal/mole;²¹ l'énergie d'activation de sa dimérisation peut être estimée à partir des données expérimentales dues à Blomquist²² et à Dolbier,²³ qui mènent respectivement à $E_a(I \rightarrow III) = 25.7$ et 25.3 kcal/mole à 145 et 130° si l'on suppose $\log A = 7.5$ (système mole/l), soit en moyenne $E_a(I \rightarrow III) = 25.5$ kcal/mole à 410°K. L'enthalpie d'activation est donc $\Delta H^\circ(I \rightarrow III)_{410} =$

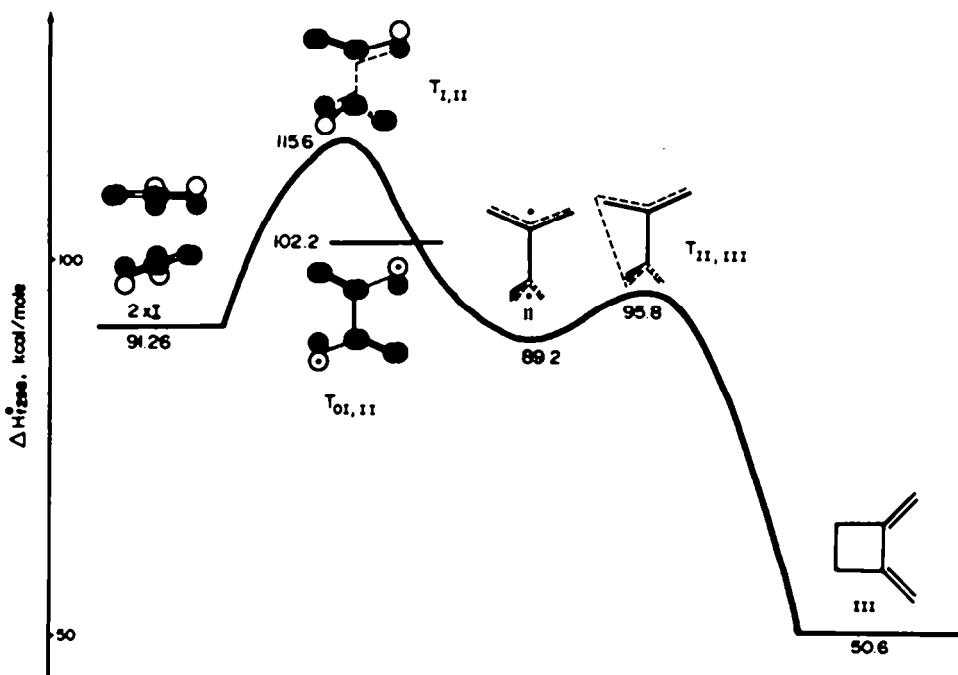


Fig. 5.

24.7 kcal/mole, soit $\Delta H^\circ(I \rightarrow II)_{298} = 24.3$ kcal/mole à 298°K si l'on applique une correction de température correspondant à une variation de chaleur spécifique $\Delta C_p(I \rightarrow II) \sim 3$ Gibbs/mole, évaluée par la méthode de Benson.²³

L'état de transition $T_{1,II}$ menant de $2 \times I$ au diradical II doit donc se situer à $\Delta H^\circ(T_{1,II})_{298} = 2 \times 45.63 + 24.3 = 115.6$ kcal/mole; on peut le considérer comme étant une forme activée du diradical non délocalisé $To_{1,II}$ ayant pris une configuration orthogonale. Si l'on examine le processus inverse, qui serait la scission du diradical quasi-plan $To_{1,II}$ en deux molécules d'allène I et qui implique le même $T_{1,II}$, il apparaît que la différence de stabilité entre ces deux espèces représente la somme des énergies nécessaires pour faire prendre une configuration orthogonale à $To_{1,II}$: une telle déformation nécessite environ 7 kcal/mole chez le butadiène-1,3^{24a-c} et pour provoquer la rupture d'un diradical 1,4 en deux composés éthyéniques, soit 6 à 7 kcal/mole.^{23,25} Ces considérations permettent de situer $To_{1,II}$ à $115.6 - 7 - 6.5 = 102.1$ kcal/mole.²⁶

L'estimation directe de l'enthalpie de formation de $To_{1,II}$ peut être faite d'autre part d'après les groupes d'additivité thermodynamiques^{23,26} qui donnent $\Delta H^\circ(T_{1,II})_{298} = 101.9$ kcal/mole, ou en simulant l'arrachement de 2 H au diméthyl-2,3 butadiène-1,3 sans assistance du système π : l'enthalpie de formation de ce diène est de 10.78 kcal/mole,²¹ sachant que l'énergie de dissociation d'une liaison H-CH₂R est de 98 kcal/mole²⁶ et que $\Delta H^\circ(H)_{298} = 52.1$ kcal/mole,²⁶ il vient $\Delta H^\circ(T_{1,II})_{298} = 10.78 + (2 \times 98) - (2 \times 52.1) = 102.6$ kcal/mole. Ces deux dernières valeurs encadrent le résultat obtenu précédemment (102.1 kcal/mole) à partir de l'hypothèse faite d'un état de transition $T_{1,II}$ orthogonal et non délocalisé, et confirment donc sa validité.

Assignant maintenant à $\Delta H^\circ(T_{1,II})_{298}$ la valeur moyenne de 102.2 kcal/mole, on obtient l'enthalpie de formation du diradical biallylique II en faisant passer $To_{1,II}$ à sa forme orthogonale et en développant la

résonance des deux radicaux allyliques,²⁷ soit $\Delta H^\circ(II)_{298} = 102.2 + 7 - (2 \times 10) = 89.2$ kcal/mole.

Ouverture III → II

L'enthalpie de formation du diméthylène-1,2 cyclobutane III peut être évaluée, en utilisant les groupes thermodynamiques,²⁸ à $\Delta H^\circ(III)_{298} = 50.6$ kcal/mole, si on lui affecte une énergie de déformation égale à celle du cyclobutène, qui comporte de même deux carbones sp² voisins. On ne compte pas ici de contraintes dues à la disposition cis du motif diénique, car ses extrémités sont considérablement éloignées du fait de la déformation angulaire apportée par le cyclobutane. L'application des potentiels de Bartell²⁹ aux distances interatomiques CC, CH et HH déduites du spectre de micro-ondes de III²⁹ conduit en effet à constater des interactions stériques quasi-nulles, voire légèrement attractives. On peut rappeler d'autre part que le diméthylène-1,3 cyclobutane, isomère non conjugué de III, a une enthalpie de formation de 53.5 kcal/mole.³⁰

L'énergie d'activation d'ouverture $E_a(III \rightarrow II)$ est de 46.8 kcal/mole à 550°K,³¹ ce qui donne $\Delta H^\circ(III \rightarrow II)_{298} = 45.2$ kcal/mole en tenant compte d'une variation de chaleur spécifique $\Delta C_p(III \rightarrow II) = 2$ Gibbs/mole. L'état de transition $T_{III,II}$ menant au diradical II doit donc se situer à $50.6 + 45.2 = 95.8$ kcal/mole = $\Delta H^\circ(T_{III,II})_{298}$. Sachant que l'énergie d'activation nécessaire à la recombinaison d'un diradical 1,4 (II) en dérivé cyclobutanique (III) est de 6.6 kcal/mole,²³ on peut en déduire $\Delta H^\circ(III)_{298} = \Delta H^\circ(T_{III,II})_{298} - 6.6 = 89.2$ kcal/mole, ce qui confirme bien la valeur obtenue plus haut à partir de $T_{1,II}$ (la stricte identité de ces deux résultats n'est pas totalement significative, puisqu'on admet en général une incertitude de l'ordre de 1 kcal/mole dans ce type d'estimation).

La différence de stabilité entre II et III serait donc de 38.6 kcal/mole, valeur que l'on devrait retrouver par ailleurs en effectuant la somme des différentes variations

structurales qui sont à considérer dans le passage III → II: énergie de rupture d'une liaison $\text{RCH}_2\text{-CH}_2\text{R}$ (82 kcal/mole²¹), énergie de déformation de III assimilée à celle du cyclobutène (-29.8 kcal/mole²²), énergie de torsion du motif butadiénique (7 kcal/mole), énergie de résonance de deux radicaux allyles (2×10 kcal/mole), soit au total 39.2 kcal/mole, en bon accord avec le résultat précédent.

CONCLUSIONS

Les données énergétiques concernant la dimérisation de l'allène I et l'ouverture thermique du diméthylène-1,2 cyclobutane III sont donc bien compatibles avec la structure T que l'on devait attribuer à l'état de transition déterminant de la dimérisation pour rendre compte, dans le cas du triphényl-allène 1, de la géométrie des produits cinétiques 3b et 3c. On peut donc supposer plus généralement que la dimérisation des allènes fait intervenir les états de transition T_{1,2} les plus stables; cette stabilité est conditionnée à la fois par la présence des substituants les moins encombrants dirigés vers l'intérieur en 3 et 3', et par l'aptitude des substituants en 1 et 1' à stabiliser le diradical en formation. Ces deux conditions imposent une solution unique pour la dimérisation du triphényl-allène, où elles sont convergentes. Cette circonstance se retrouve rarement chez les allènes porteurs d'un nombre inférieur de substituants, dont la dimérisation est en général moins sélective de ce point de vue. On peut toutefois remarquer à leur sujet que la tendance relevée par Jacobs d'une disposition préférentielle du substituant le plus volumineux vers l'intérieur des diradicaux cinétiques s'explique bien si l'on considère que dans ces cas là ce substituant est aussi le plus apte à stabiliser un site radicalaire. Il doit donc être situé en 1 et 1' dans T, et peut s'orienter vers l'intérieur lors du passage au diradical de type 2. C'est le cas du groupe mésityle dans la dimérisation du chloro-1 mésityl-3 allène,²⁰ et de la plupart des allènes monosubstitués. A l'inverse, dans la dimérisation de l'adamantyl-1 chloro-3 allène,²⁰ le chlore doit occuper les positions 1 et 1' dans T et le volumineux groupe adamantyle se trouve alors en 3 et 3', vers l'extérieur, ce qui explique l'obtention de dimères cinétiques correspondant pour la plupart aux orientations Z du chlore et E du groupe adamantyle dans les diradicaux 2.

Il faut ajouter que ce type de raisonnement doit s'appliquer moins strictement aux allènes substitués par des groupes alkyles simples, lesquels sont à la fois moins stabilisants vis à vis d'un radical et moins encombrants que les substituants aromatiques, et dont l'influence est par suite moins sélective. C'est ainsi que la dimérisation du méthylallène²² fournit d'emblée tous les isomères cyclobutaniques possibles, avec toutefois une légère prédominance des produits pouvant être issus du diradical Z,Z.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres UV ont été enregistrés sur un spectromètre Cary modèle 15. Les spectres de RMN ont été obtenus sur un appareil Varian T 60 à 60 MHz pour ¹H, avec le TMS comme référence, et sur Varian CFT 20 pour ¹³C en utilisant la technique dite du moindre bruit pour mettre en évidence les carbones quaternaires et assurer leur dénombrement. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe MS 30 AEI sous 70 eV. Les points de fusion ont été déterminés de manière instantanée au banc chauffant Kofler. Les microanalyses ont été réalisées par le Service de microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie. Le triphényl-allène 1 a été préparé selon Réf. [33] par isomérisation du triphényl-1,3,3 propyne-1 sur alumine basique.

Bis-benzhydrylidène-1,2 diphenyl-3,4 cyclobutane trans 3b et benzhydrylidène-1 benzylidène-2 triphenyl-3,3,4 cyclobutane 3c

Le triphényl-allène 1 (0.5 g) est placé, sous azote, dans une fiole que l'on plonge durant 1.5 min dans un bain métallique porté à 170°. Après trempe (eau froide), on constate par RMN ¹H que le mélange obtenu contient 36% de dimère trans 3b et 49% de dimère dissymétrique 3c. La majeure partie de 3b (0.14 g) peut être isolée par cristallisation (AcOEt-EtOH); l'isomère 3c est bien moins cristallin, et n'est essoré obtenu qu'en mélange avec 3b, dans des proportions avoisinant 80-20, par évaporation de MeOH-Et₂O. Ce mélange est résolu en chromatographie sur couche mince d'alumine, par élation continue au pentane; on isole en queue 3c à l'état pur (0.04 g au plus de mélange brut par plaque 20 cm × 20 cm × 1 mm; 0.5 l de pentane par plaque).

Dimère 3b, cristaux jaunes en aiguilles, $F_{\text{m.p.}} = 177^{\circ}$. Calc. (C₂₀H₁₂): C, 93.99; H, 6.01. Tr.: C, 94.05; H, 6.10%. M Calc. = 356.68; m/e = 536 (M⁺); 268 (M/2). UV (Et₂O): λ_{max} (nm)(log ε) 356(4.24); 262(4.45). RMN ¹H (CCl₄): δ = 4.1 ppm (2 H, s); δ = 6.8-7.2 ppm (30 H, m). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 59.37 ppm (C sp³ tertiaries); δ = 125.87-130.22 (9 espèces de CH aromatiques); δ = 136.75, 140.91, 141.17, 141.22, 143.21 ppm (5 signaux de C sp² quaternaires).

Dimère 3c, cristaux incolores, $F_{\text{m.p.}} = 138-140^{\circ}$. Calc. (C₂₀H₁₂): C, 93.99; H, 6.01; Tr. C, 93.87; H, 6.20%. UV (Et₂O) λ_{max} (nm)(log ε): 350(4.15); 249(4.03); 230 (4.08) (ép.). RMN ¹H (CCl₄): δ = 5.2 ppm (1 H, s); δ = 6.25 ppm (1 H, s); δ = 6.6-7.7 ppm (30 H, m). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 66.29 ppm (C sp³ quaternaire); δ = 66.53 ppm (C sp³ tertiaire); δ = 125.56-131.14 ppm (18 espèces de CH aromatiques + 1 CH vinylique); δ = 134.89, 136.42, 136.99, 137.53, 139.43, 140.22, 141.67, 144.07, 147.10 ppm (9 signaux de C sp² quaternaires).

Bis-benzhydrylidène-1,2 diphenyl-3,4 cyclobutane cis 3a

Un échantillon de 3c pur est plongé dans un bain métallique à 220° pendant 1 minute, sous azote, puis refroidi. On observe par RMN ¹H que 85% du produit s'est transformé, pour donner un mélange équimoléculaire des isomères cis et trans 3a et 3b. Un chauffage plus prolongé fait totalement disparaître 3c, et permet l'isomérisation 3a ↔ 3b, dont l'état d'équilibre est atteint en 20 min environ, dans la proportion 3a/3b = 8/92. Il se forme concurremment, pendant ce temps, ~ 3% de dibydronaphiacène 4 (intégration RMN ¹H).

3a est préparé commodément par chauffage à 220° pendant 2 min du mélange 3c + 3b (80-20) que l'on obtient à partir de l'allène I dans l'étape précédente. On sépare essoré 3a, moins soluble, de 3b par cristallisation fractionnée (CHCl₃-EtOH). 1 g d'allène I peut fournir 0.12 g de 3a pur.

Dimère 3a, cristaux massifs incolores, $F_{\text{m.p.}} = 200^{\circ}$. Calc. (C₂₀H₁₂): C, 93.99; H, 6.01. Tr.: C, 93.92; H, 6.04%. UV (Et₂O): λ_{max} (nm)(log ε): 353(4.31); 261(4.40). RMN ¹H (CCl₄): δ = 4.6 ppm (2 H, s); δ = 6.8 ppm (10 H, s); δ = 6.9 ppm (20 H, s). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 56.01 ppm (C sp³ tertiaries); δ = 125.43-129.81 ppm (9 espèces de CH aromatiques); δ = 136.57, 138.90, 139.35, 141.01, 141.40 ppm (5 signaux de C sp² quaternaires).

Dihydro-5,11 téraphényl-5,6,11,12 naphiacène 4

Ce produit se forme lors de la réouverture thermique des dimères 3a et 3b dès 220°. Il se constitue néanmoins, à cette température, qu'environ 10% du mélange réactionnel après 3 h, à côté de 3a et 3b qui sont toujours entre eux dans le rapport 8/92. Un chauffage plus énergique, à 265°, transforme en 4 h 3a et 3b en un mélange de 4 et de produits polymères ne donnant que des signaux très larges en RMN ¹H. Cette masse est reprise à l'éther, et 4 précipite par addition d'hexane. On le recristallise du mélange CHCl₃-EtOH. Le traitement de 0.5 g d'allène I dans ces conditions fournit ainsi 0.196 g de 4 pur. **Dihère 4**, cristaux incolores en aiguilles, $F_{\text{m.p.}} = 250^{\circ}$. Calc. (C₂₀H₁₂): C, 94.34; H, 5.66. Tr.: C, 93.99; H, 5.73%. M Calc. = 534.66; m/e = 534 (M⁺); 532 (M-2 H); 457 (M-C₆H₅); 380 (M-2xC₆H₅). UV (Et₂O): λ_{max} (nm)(log ε): 356(4.17); 245(4.3) (ép.); 233 (4.4) (ép.). RMN ¹H (CCl₄): δ = 4.9 ppm (2 H, s); δ = 6.4-7.6 ppm (28 H, m). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 46.97 ppm (C sp³ tertiaries); δ = 125.89-128.75 ppm (CH aromatiques partiellement en coalescence); δ = 133.34, 135.34, 137.44, 137.59, 138.28, 142.81 ppm (6 signaux de C sp² quaternaires).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Mémoire précédent: J. Rigaudy et P. Capdevielle, *Tetrahedron* **33**, 767 (1977).
- ²T. Beetz et R. M. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7925 (1973);
³T. J. Levek et E. F. Kiefer, *Ibid.* **98**, 1875 (1976).
⁴J. J. Gajewski et C. N. Shah, *Ibid.* **94**, 1675 (1972).
⁵J. J. Gajewski, *Ibid.* **98**, 5254 (1976).
⁶G. A. Doorakian, H. H. Freedman, R. F. Bryan et H. P. Weber, *Ibid.* **92**, 399 (1970).
⁷J. J. Gajewski, *Ibid.* **97**, 3457 (1975).
⁸W. J. Sparks et C. S. Marvel, *Ibid.* **58**, 865 (1935);
⁹S. F. Sauerwine et A. R. Day, *J. Org. Chem.* **32**, 1770 (1967).
¹⁰P. Martinet et H. Doupeux, *C.R. Acad. Sci.* **261**, 2498 (1965);
¹¹H. Doupeux et P. Martinet, *Ibid.* **262**, 588 (1968);
¹²T. L. Jacobs, J. R. McClenon et O. J. Muscio, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6038 (1969).
¹³O. J. Muscio et T. L. Jacobs, *Tetrahedron Letters* 2867 (1969);
¹⁴T. L. Jacobs et O. J. Muscio, *Ibid.* 4829 (1970).
¹⁵E. V. Dehmlow, *Ibid.* 4283 (1969);
¹⁶E. V. Dehmlow et G. C. Ezimora, *Ibid.* 1265 (1972).
¹⁷F. Bergmann, J. Szmulskowicz et E. Diamant, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2968 (1949).
¹⁸L. A. Carpino, *Ibid.* **84**, 2196 (1962).
¹⁹E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.* **100**, 3260 (1967).
²⁰J. Rigaudy, P. Capdevielle, S. Combrisson et M. Maumy, *Tetrahedron Letters* 2757 (1974).
²¹R. S. Ozubko, G. W. Buchanan et I. C. P. Smith, *Can. J. Chem.* **52**, 2493 (1974), et références 26 et 27.
²²M. L. Gross et C. L. Wilkins, *Tetrahedron Letters* 3875 (1969).
²³C. Defraisse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1857 (1936) et références citées.
²⁴A. A. Frost et R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*. Wiley, New York (1961).
²⁵G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff et M. Finke, *Liebigs Ann. Chem.* **693**, 44 (1966).
²⁶L. B. Rodewald et C. H. de Pay, *Tetrahedron Letters* 2951 (1964).
²⁷J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic & Organometallic Compounds*. Academic Press, New York (1970).
²⁸A. T. Blomquist et J. A. Verdin, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 109 (1956);
²⁹Sheng-Hong Dai et W. R. Dolbier, Jr., *Ibid.* **94**, 3946 (1972).
³⁰H. E. O'Neal et S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* **72**, 1866 (1968).
³¹L. A. Careira, *J. Chem. Phys.* **62**, 3851 (1975);
³²D. H. Lo et M. A. Whitehead, *Can. J. Chem.* **46**, 2027 (1968);
³³L. Radom et J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4786 (1970).
³⁴L. M. Stephenson et J. I. Brauman, *Ibid.* **93**, 1968 (1971).
³⁵S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York (1968).
³⁶D. H. Golden, N. A. Gac et S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2136 (1969).
³⁷L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **32**, 827 (1960).
³⁸T. K. Aviram, R. L. Cook et T. B. Malloy, *J. Mol. Spectr.* **54**, 231 (1973).
³⁹R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn, Jr. et M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4315 (1968).
⁴⁰W. von E. Doering et W. R. Dolbier, Jr., *Ibid.* **89**, 4534 (1967).
⁴¹J. J. Gajewski et C. N. Shah, *Ibid.* **91**, 5900 (1969).
⁴²T. L. Jacobs, D. Dankner et S. Singer, *Tetrahedron* **20**, 2177 (1964).