

DIMERISATION DES POLYPHENYL-ALLENES—III

FORMATION BASO-CATALYSEE DE DIMERES POLYCYCLIQUES DU TRIPHENYL-ALLENE

P. CAPDEVIELLE* 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. No. 170), 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 21 July 1978)

Résumé—Le dimère 3 *trans* du triphényl-allène 1 donne par ouverture thermique conrotatoire le diradical 2Z,Z. Cet intermédiaire peut conduire, par les deux refermetures possibles (mode a ou b) en *ortho* de ses substituants phényles, aux composés bicycliques 4a et 4b. La preuve de l'existence d'un équilibre entre le dimère 3 *trans* et ses isomères moins stables 4a et 4b est apportée par la formation des dérivés naphtaléniques 9a et 9b lorsque la réaction est effectuée en présence de bases fortes, qui provoquent les prototropies irréversibles 4→9.

Avec une base faible telle que la quinoléine, l'isomérisation des polyènes 4a et 4b se limite à un passage à leurs isomères 8a et 8b. Ces derniers intermédiaires se cyclisent ensuite thermiquement, de façon classique, pour conduire respectivement aux dérivés tétracycliques 12 *cis* et 11b.

L'intervention d'un tel équilibre entre 3 *trans* et 4a,b rend compte de l'obtention précédemment décrite du dihydronaphthalène 14, dans le cas précis du triphényl-allène 1, et confirme, de manière plus générale, le mécanisme récemment proposé pour expliquer la formation de dérivés naphtacéniques à partir des polyphényl-allènes chlorés (réaction rubrénique).

Abstract—Thermal opening of the 3 *trans* dimer of triphenylallene 1 is conrotatory, and generates the diradical 2Z,Z. This intermediate, through *ortho* reclosures involving the two types of substituting phenyl groups (modes a or b), can lead to the bicyclic compounds 4a and 4b. The existence of an equilibrium between the 3 *trans* dimer and its less stable isomers 4a and 4b is substantiated by the formation of naphthalenic derivatives 9a and 9b when the reaction is carried out in the presence of strong bases, which give rise to irreversible prototropic shifts 4→9. A weak base such as quinoline allows only a less complete isomerization of polyenes 4a and 4b, leading to their isomers 8a and 8b. The latter then thermally cyclize, in a classical way, and lead respectively to the tetracyclic compounds 12 *cis* and 11b. The occurrence of such an equilibrium between 3 *trans* and 4a,b accounts for the previously reported obtention of the dihydronaphthalene 14, in the precise instance of triphenyl-allene 1 dimerization, and more generally corroborates the recently proposed mechanism of naphthacenic compounds production from chlorinated polyphenyl-allenes.

L'interprétation du mécanisme de la réaction rubrénique proposée récemment¹ repose sur l'hypothèse très plausible que les diradiques biallyles 2 (Fig. 1) produits lors de la dimerisation des allènes phényles et chlorés 1 ($X = Cl$), ou issus de la réouverture thermique de leurs dimères cyclobutaniques 3, sont susceptibles de se recombiner en *ortho* d'un substituant phényle, et sont ainsi en équilibre avec des polyènes hydronaphtaléniques 4. Ces derniers doivent conduire par élimination de HCl aux intermédiaires *o*-quinoides 5, qui, selon les substituants et les conditions opératoires, se referment en naphtocyclobutènes 6 ou subissent une cyclisation concertée qui mène aux naphtacènes 7 par perte d'une seconde molécule de HCl. On pouvait également supposer que les naphtocyclobutènes 6, précurseurs des naphtacènes 7 via 5, étaient issus directement des dimères cyclobutaniques 3 par une cyclisation concertée suivie de l'élimination de HCl. Toutefois, cette dernière hypothèse a été écartée, car la cyclisation du système phényl-butadiénique de 3 doit être considérablement gênée par la déformation due au cyclobutane, qui éloigne les sites à réunir, et aucun exemple d'une telle cyclisation thermique n'est connu. Il manquait néanmoins une confirmation du passage par les intermédiaires bicycliques 4.

Dans le cas des chloropolyphenylallènes, tels que le chlorotriphénylallène qui conduit au rubrène, les inter-

médiaires du type 4 ne peuvent que subir, outre la réouverture thermique en 2, une élimination de HCl. Par contre, avec les polyphénylallènes non chlorés ($X=H$), on pouvait s'attendre à observer d'autres évolutions de ces intermédiaires. C'est ce que nous avons montré dans le cas du triphényl-allène 1 ($R^1=R^2=\Phi$, $X=H$) dont la dimerisation, étudiée précédemment,² aboutit à divers cyclobutanes isomères 3 par refermeture de diradiques du type 2 ($X=H$). La preuve que ces diradiques sont en équilibre avec des intermédiaires bicycliques est apportée par le fait que leur évolution, lorsqu'ils sont produits par chauffage de 1 ou de 3 en milieu basique, se trouve déviée vers des dérivés naphtaléniques 9a,b (Fig. 2), ou hydronaphtacéniques 11b et 12 *cis* (Fig. 3), qui sont manifestement issus des intermédiaires 4a,b. Une prototropie irréversible doit en effet isomériser les polyènes 4 en composés réaromatizés du type 8, lesquels sont ensuite transformés en naphtalènes 9a,b si l'on utilise une base forte, ou subissent une cyclisation concertée conduisant à 11b et 12 *cis* si la base est faible (quinoléine). La refermeture 2→4 pouvant faire intervenir soit l'un des phényles d'un groupe benzhydryle (mode a) soit le phényl isolé (mode b) pourvu qu'il soit dirigé vers l'intérieur du diradical 2, il se forme simultanément deux familles de produits, à partir de 4a et de 4b, et cela dans les deux types de conditions basiques.

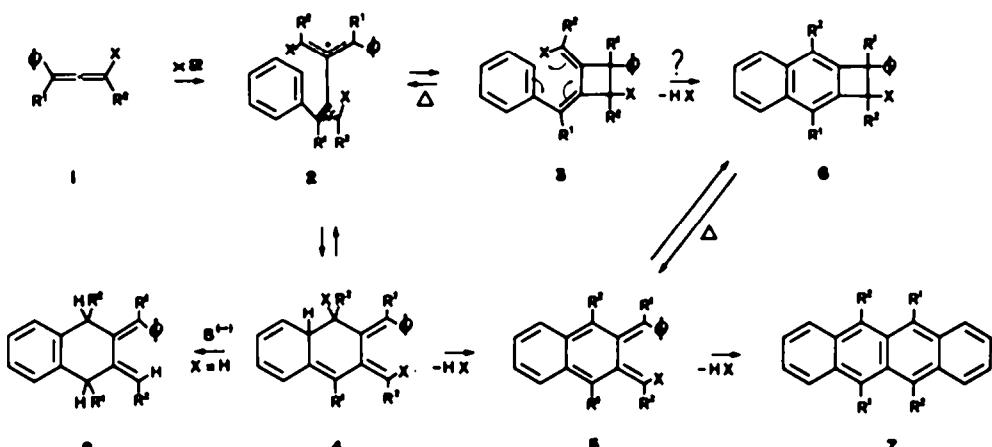


Fig. 1

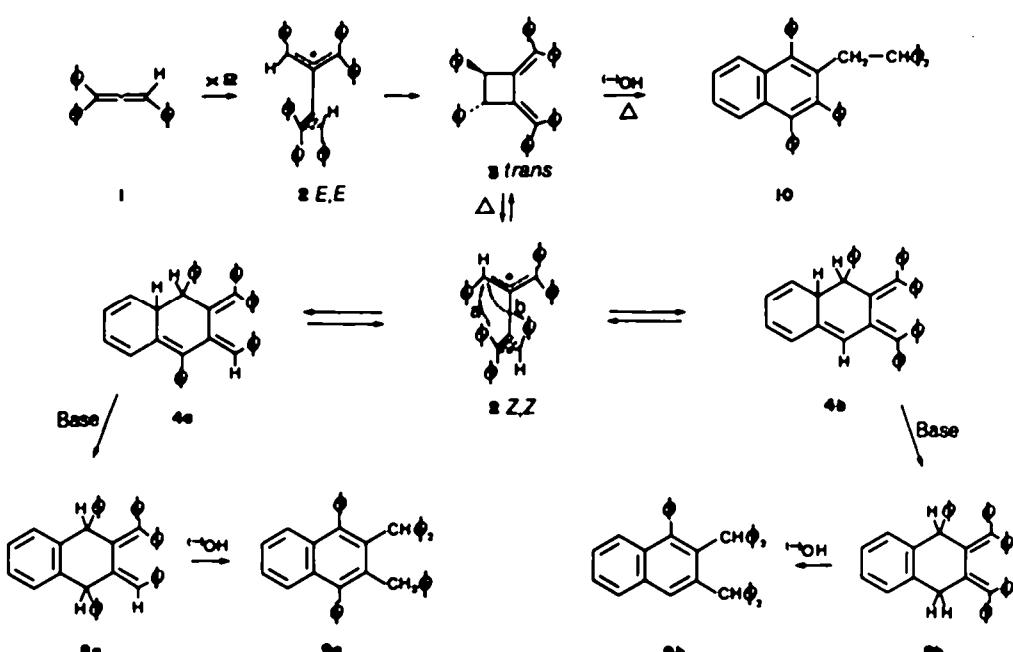


Fig. 2.

RÉSULTATS

Effet des bases fortes. Passage aux naphthalènes 9a, 9b et 10

Lorsque l'on porte le dimère 3 *trans* à 250° (ou l'allène 1, qui se dimérisé très rapidement à cette température) en présence de KOH ou de KOCH₃, dans le triéthyléneglycol, il se forme un mélange des produits naphthaléniques 9a, 9b et 10 dans les proportions indiquées au Tableau 1. Le rapport 9a/9b reste sensiblement constant (~1,3), que l'on traite 1 ou 3 *trans* par KOH ou KOCH₃, ce qui signifie que ces deux produits dérivent du même processus. Au contraire, la formation du troisième isomère 10 dépend de la base utilisée; sa proportion relative est plus importante avec KOCH₃, et on verra plus loin qu'il doit provenir de l'action des bases sur le dimère 3 *trans* lui-même.

Effet de la quinoléine. Passage aux hydronaphthalènes 11b et 12 cis

Le traitement de 1 ou de 3 *trans* par la quinoléine à

250° fait obtenir un mélange des dérivés tétracycliques 11b et 12 *cis*, ce dernier étant très nettement prépondérant dans les deux cas. Les isomères naphthaléniques 9a,b et 10 ne sont plus produits dans ces conditions.

Les structures des composés 9a,b, 10, 11b et 12 *cis* sont établies dans la dernière partie de ce mémoire.

DISCUSSION

On a montré² que la dimérisation du triphényllallène 1 (Fig. 2) s'effectue par l'intermédiaire du diradical cinétique 2 E,E, dans lequel les deux phényles isolés sont dirigés vers l'extérieur. L'équilibration thermique ultérieure des différents dimères 3 obtenus conduit finalement à un mélange équilibré des isomères 3 *trans* et 3 *cis*, dans la proportion *trans/cis* = 92/8 à 220°. La réouverture thermique de ces dimères est conrotatoire, et l'isomère prépondérant 3 *trans* peut régénérer le diradical 2 E,E, ou produire son isomère 2Z,Z dans lequel les deux phényles isolés sont dirigés vers l'intérieur. Cette

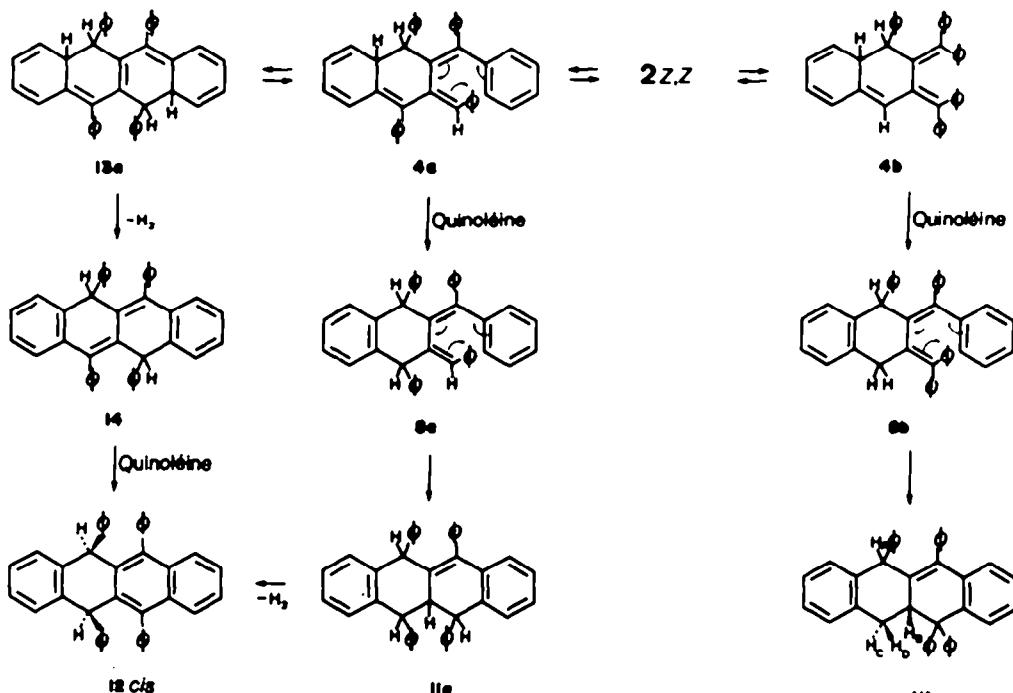


Fig. 3.

Tableau I

Base	%	9a	9b	10	11b	12 cis
KOCH ₃	1	16	12,5	20		
KOCH ₃	3 trans	22	18	30		
KOH	1	21	17	15,5		
KOH	3 trans	29	23	26		
Quinol.	1				11	51
Quinol.	3 trans				13	60

possibles *a priori*, le mode b ne pouvant évidemment se produire avec 2 E,E. Si les intermédiaires 8a et 8b sont intégralement transformés en dérivés naphtaléniques 9a et 9b par les bases fortes, une base faible comme la quinoléine ne semble pas pouvoir provoquer ces prototropies; on obtient alors les produits résultants d'une cyclisation concertée des motifs polyphénylbutadiéniques de 8a et de 8b (Fig. 3) suivie de migration 1,5 d'hydrogène. Le dérivé tétracyclique 11b dérivant de 8b est isolé en tant que tel; par contre, son isomère 11a issu de 8a peut, lui, subir une déshydrogénération spontanée, suivant un comportement classique des dihydro-1,2 naphtalènes,⁴ et donne ainsi finalement le dihydronaphtacène 12 cis.

On note dans ces conditions basiques faibles une nette prédominance de 12 cis sur 11b, c'est à dire du produit issu du mode a sur celui issu du mode b, alors que les bases fortes faisaient obtenir 9a et 9b en proportions voisines. Cette différence peut s'expliquer si l'on rappelle² que les dimères 3 conduisent en milieu neutre, à ces températures, au dihydro-5,11 naphtacène 14, lequel provient vraisemblablement d'une cyclisation concertée de 4a en 13a, suivie de déshydrogénération spontanée.

Comme 14 est isomérisé intégralement en 12 cis par la quinoléine à 250°, une part importante de la formation de 12 cis peut être attribuée à la cyclisation directe 4a → 13a qui doit concurrencer les isomérisations 4a,b → 8a,b, moins rapides ici qu'en présence de bases fortes.

En revanche, de même qu'en milieu neutre, on n'observe pas de produit dérivant d'une cyclisation comparable du motif diénique de 4b. On note d'ailleurs qu'une même différence de réactivité se retrouve en série indanique chez des diènes de structures semblables: le benzhydrylidène-1 benzhydride-2 indane, analogue à 4a, se cyclise en 3¹⁴ à 200°,^{2a} tandis que son homologue tétraphénylé, le méthyl-1 bis-benzhydrylidène-2,3 indane, analogue à 4b, est inerte à 300°.^{2b} Comme 4a et 4b sont en équilibre via 2, Z,Z, la plus grande réactivité de 4a fait

dernière disposition, du fait que les deux motifs allytiques du diradical sont sensiblement orthogonaux, ne doit pas créer de gênes stériques et permet au contraire une meilleure planéité de chaque radical allyle en y évitant une interaction stérique 1,3. Ces arguments, qui ont été développés dans le cas général par Jacobs *et al.*,³ permettent de prévoir que 2Z,Z doit être ici l'espèce la plus stable, et sans doute celle qui est formée préférentiellement à partir du dimère 3 trans.

L'obtention de 9a et 9b en quantités voisines lors de l'action des bases fortes sur les produits de réouverture thermique du dimère 3 trans correspond bien à l'intervention prépondérante du diradical 2 Z,Z, dans lequel les modes de cyclisation a et b vers 4a et 4b sont également

que le produit final de ses différentes évolutions, 12 *cis*, est nettement majoritaire.

L'obtention des naphtalènes 9a,b sous l'action des bases fortes, et des dérivés hydronaphthacéniques 12 *cis* et 11b en présence de quinoléine (ainsi d'ailleurs que du diène 14 en milieu neutre) confirme bien que le dimère 3 *trans* est en équilibre via 2 Z,Z avec les intermédiaires bicycliques 4a,b qui sont isomérisés par les bases, dans un premier temps, en 8a,b. Une cyclisation du type 3 → 6 (Fig. 1) portant sur les dimères principaux 3 *cis* et 3 *trans* ne saurait conduire aux produits qui ont été obtenus ici, et se trouve donc exclue.

ESTABLISSEMENT DES STRUCTURES

Hydrocarbure naphtalénique 9a

Les propriétés spectroscopiques de l'hydrocarbure naphtalénique 9a sont tout à fait compatibles avec la structure proposée (*cf* Partie Expérimentale). De plus, une synthèse indépendante de 9a a pu être réalisée à partir de la dicétone 15^a (*cf* Fig. 4) qui conduit à l'hémiacétal 16 par addition d'un équivalent de phényl-lithium. On obtient ensuite la cétone 17 par réduction au couple zinc/cuivre dans l'acide acétique. Cette cétone est identique au produit obtenu par hydrolyse et ouverture basique du naphtocyclobutène chloré 6 (R¹ = R² = Ph, X = Cl) (*cf* Fig. 1) qui a été isolé comme intermédiaire dans la synthèse du rubrène.¹ Le traitement de 17 par LiAlH₄ fournit l'alcool 18, qui est réduit par le lithium dans l'ammoniac liquide en présence de chlorure d'ammonium, selon la méthode de Hall et McEnroe.⁷ Du fait d'une réduction partielle inévitable du noyau naphtalénique, on obtient un mélange de dihydronaphthalènes qui peuvent être ensuite déshydrogénés par chauffage sur palladium, et donnent ainsi l'hydrocarbure naphtalénique 9a avec un rendement global de 50 à 55% à partir de l'alcool 18.

Dihydronaphthacène 12 *cis* et 12 *trans*

Le dihydronaphthacène 12 *cis* est identique au plus stable des deux isomères qui avaient été obtenus précédemment par Dufraisse *et al.*⁸ par réduction du rubrène. L'isomère le moins stable, qui est transformé en 12 *cis* par les bases, est le produit prépondérant de ces réductions; il s'agit de 12 *trans*, que l'on obtient également à partir de l'alcool 18 (Fig. 4), très sensible aux agents électrophiles, même au réactif de Corey 19⁹ à -20°, qui provoque sa cyclisation.

L'attribution des structures *cis* et *trans* découle des spectres RMN ¹H de ces deux isomères. Le spectre de 12 *cis* est caractéristique d'une structure symétrique, où les deux phényles axiaux en 5,12 se blindent réciproquement pour résonner à δ = 6.6 ppm, tandis que les autres protons aromatiques se situent entre 7.1 et 7.5 ppm. Cette conformation diaxiale évite les interactions stériques entre les groupes phényles en 5,6 et 11,12, alors que dans 12 *trans* l'un des phényles en 5 ou 12 est forcément équatorial, face à l'un des phényles en 6 ou 11, ce qui doit déstabiliser cet isomère. On sait d'ailleurs que les substituants en position 9 des dihydro-9,10 anthracènes adoptent de préférence une disposition axiale,¹⁰ pour éviter les interactions péri.

Le spectre de 12 *trans* présente un massif aromatique très complexe entre 6.2 et 7.6 ppm, qui ne révèle aucune symétrie. Les deux protons aliphatiques en 5 et 12 résonnent néanmoins sous la forme d'un singule à δ = 5.7 ppm, du fait d'un échange conformationnel très rapide.

Hydrocarbure naphtalénique 9b

La constitution de cet isomère découle de ses spectres UV et RMN ¹H (*cf* Partie Expérimentale); de plus, il subit une désalkylation très facile sous l'action du chlorure d'aluminium dans le benzène, pour conduire à un mélange d'une molécule de phényl-1 naphtalène pour deux molécules de triphénylemétane (Fig. 5). Il est nécessaire d'opérer dans le benzène pour éviter la formation de produits de transposition de 9b, et il convient d'autre part d'arrêter la réaction sans retard pour éviter l'isomérisation du phényl-1 naphtalène en phényl-2 naphtalène, dont on vérifie par ailleurs qu'elle peut être totale dans ces conditions.

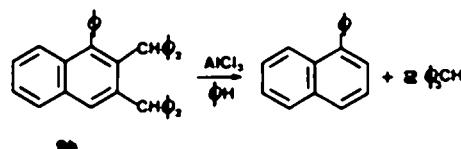


Fig. 5.

Tétrahydronaphthacène 11b

Le tétrahydronaphthacène 11b présente en RMN ¹H un proton benzylique tertiaire sous forme de singule à δ = 5.15 ppm (H_A, *cf* Fig. 3) et un ensemble de multiplets

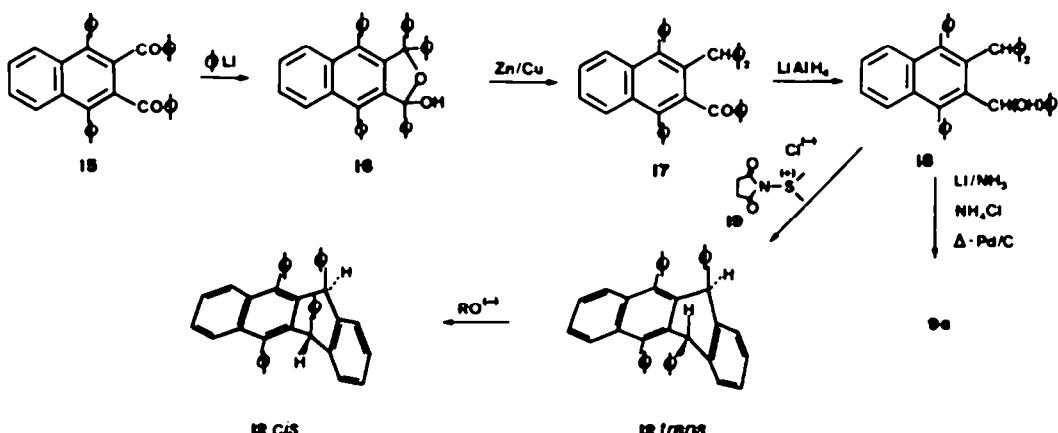


Fig. 4.

correspondants aux protons H_A à 3.4 ppm, H_C à 3 ppm et H_D à 2.3 ppm, avec les constantes de couplage J_{B-C} (*trans*) = 11 Hz, J_{B-D} (*cis*) = 5 Hz et J_{C-D} (*gem*) = 15 Hz. Son spectre de RMN ¹³C comporte, comme attendu, 10 signaux de carbones sp² quaternaires, entre 131 et 146 ppm; le carbone sp³ quaternaire porteur des deux phényles géminés résonne à 55.55 ppm, le carbone tertiaire porteur de H_A à 50.14 ppm, celui porteur de H_B à 41.10 ppm et le carbone secondaire sur lequel sont fixés H_C et H_D à 35.97 ppm (ces attributions sont effectuées d'après la multiplicité des signaux obtenus sans découplage).

Une dernière preuve spectroscopique de la structure de 11b est son spectre UV pratiquement superposable à celui du produit à motif dihydronaphtalénique 20 (Fig. 6), décrit par Quinkert *et al.*¹¹

La nature tétracyclique de 11b peut enfin être confirmée par sa déshydrogénération sur PbO à 310°, qui s'accompagne de l'expulsion d'un des phényles géminés pour conduire au triphényl-5,6,11 naphtacène 21, déjà décrit.¹²

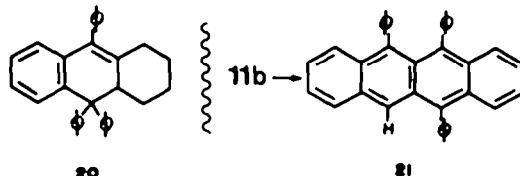


Fig. 6.

Hydrocarbure naphtalénique 10; structure et mode de formation

Le troisième isomère naphtalénique 10, résultant de l'action des bases fortes, a pu être synthétisé indépendamment à partir de l'ester 22¹³ (Fig. 7), que l'on réduit par les hydrures en alcool 23. Le dérivé chloré 24, obtenu ensuite par SOCl₂, est condensé avec le sel de sodium du diphenyl-méthane pour donner 10 avec un rendement de 55%.

On peut attribuer sa formation à l'action des bases fortes sur les dimères 3 *cis* et *trans*, qui doivent les isomériser en benzhydrylidène-cyclobutène 25. Les produits de ce type sont en effet connus¹⁴ pour s'ouvrir thermiquement en pentatriènes-1,2,4, ici 26; ce composé allénique subirait ensuite une isomérisation basique très facile en triène conjugué 27, plus stable. Ce dernier doit conduire à 10 par cyclisation concertée de son motif triphényl-butadiénique (*cf* cyclisation de 4a) suivie de prototropies.

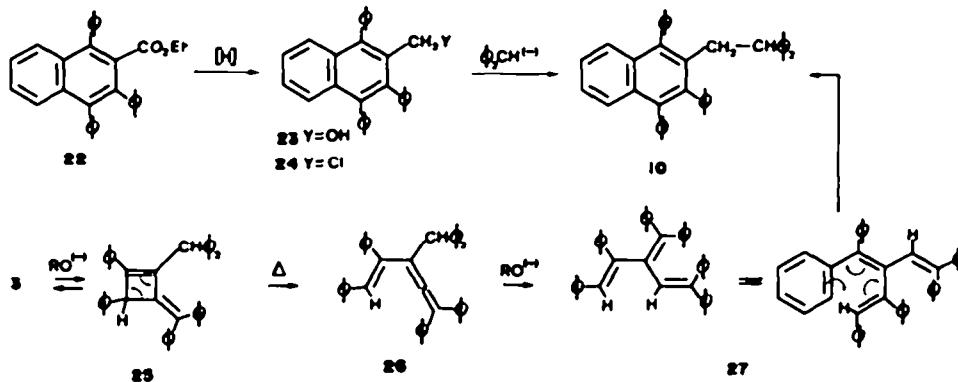


Fig. 7.

CONCLUSION

La faculté qu'ont les diradicaux 2 de se recombiner soit en α d'un phényle pour donner les dérivés cyclobutaniques 3, soit en position ortho pour donner les dimères bicycliques 4 doit être rapprochée du comportement du radical benzyle, qui donne lieu simultanément aux recombinations α , *ortho* et *para*.¹³ Les formes *ortho* et *para* sont là aussi thermolabiles, et sont mises en évidence après prototropie et réaromatisation, par des transformations similaires aux passages 4 \rightarrow 8. Une situation analogue se retrouve chez le dimère (*para*) du radical trityle.¹⁴ Un encombrement stérique très important y empêche la recombinaison α ; de la même façon, le diradical 2 issu de la dimérisation du chlorotriphénylallène 1 (R¹=R²-Ph, X=Cl, Fig. 1) ne peut pas donner de dimères cyclobutaniques 3 et conduit exclusivement par refermeture *ortho*, via 4, au naphtocyclobutène 6. Un encombrement moins important dans le cas du triphénylallène 1 (R¹=R²-Ph, X=H) autorise par contre la recombinaison α des diradicaux 2 en dimères 3.

PARTIE EXPÉIMENTALE

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. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 297. 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.

Evolution des diradicaux 2 en milieu basique

Bases fortes. 0.5 g de triphénylallène 1¹⁷ ou de son dimère 3 *trans*² et 0.2 g de KOH ou de KOCH, dans 5 cm³ de triéthyléneglycol sont portés à 250–260° sous azote pendant 4 h. Le mélange est extrait à Et₂O, lavé à HCl dilué puis à l'eau et séché sur MgSO₄. Son traitement par CCM sur gel de silice (étaut C₆H₁₂/CH₂Cl₂ 85/15) permet d'isoler en tête une fraction composée de 9a et 9b non séparés, dont on détermine les proportions relatives par RMN ¹H; 10 est obtenu pur, en queue. Ces deux fractions sont cristallisées de Et₂O. Leur masse et leur composition, suivant les cas, se traduisent par les rendements nets rapportés au Tableau 1. On peut obtenir une séparation de 9a et 9b par cristallisation fractionnée dans le mélange CHCl₃/EtOH, d'où 9b cristallise en premier.

Benzhydryl-2 benzyl-3 diphenyl-1,4 naphtalène 9a. F_{m.p.} = 224–225° Calc. (C₂₄H₂₂): C, 93.99; H, 6.01. Tr.: C, 93.92; H, 6.19%. UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ε): 292(3.97); 271(3.83); 236.5(4.83). RMN ¹H(CDCl₃): δ = 3.9 ppm (2H, s); 6.0 ppm (1H, s); 6.3–7.3 ppm (29H, m).

Bis-benzhydryl-2,3 phényl-1 naphtalène 9b. F_{m.p.} = 252° Calc. (C₂₄H₂₂): C, 93.99; H, 6.01. Tr.: C, 93.96; H, 6.23%. UV (Et₂O): λ_{max} nm (log ε): 296(3.72) (ep); 287(3.86); 275(3.85); 270(3.86);

264(3.90); 238(4.91). RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 5.7$ ppm (1H, s); 6.1 ppm (1H, s); 6.5–7.6 ppm (30H, m).

(β,β -Diphényl-éthyl)-2-triphenyl-1,3,4 naphthalène 10. $F_{\text{rec}} = 219^\circ$. Calc. ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}$): C, 93.99; H, 6.01. Tr.: C, 93.62; H, 6.31%. UV (Et_2O): $\lambda_{\text{max},\text{nm}}(\log \epsilon)$: 293(3.95); 239.5(4.70). RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 3.4$ ppm (2H, d, $J = 7$ Hz); 3.9 ppm (1H, t, $J = 7$ Hz); 6.4–7.6 ppm (29H, m).

Quinoléine. 1 ou 3 trans sont traités par une masse égale de quinoléine à 250–260° sous azote pendant 4 h. 1 g de 1 et 1 g de quinoléine condensent ainsi après extraction à Et_2O , lavage à HCl dilué puis à l'eau et séchage sur MgSO_4 , à un mélange de 11b et 12 cis, que l'on sépare par cristallisation. On obtient ainsi, du mélange $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 0.11 g de 11b; les liquides mères sont évaporés, et une cristallisation dans AcOEt/EtOH fournit ensuite 0.51 g de 12 cis. Ces quantités correspondent à ce que donne l'analyse par RMN ^1H du mélange brut, qui ne contient aucun autre composé défini en quantité appréciable.

Tétraphényl-5,6,11,12 tétrahydro-5,5a,6,11 naphthalène 11b, $F_{\text{rec}} = 190^\circ$. Calc. ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$): C, 93.99; H, 6.01. Tr.: C, 94.07; H, 6.00%. UV (Et_2O): $\lambda_{\text{max},\text{nm}}(\log \epsilon)$: 284 (4.06); 276(4.02); 271(3.96); 263(3.90). RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 2.3$ ppm (1H, dd, $J = 5$ et 15 Hz); 3 ppm (1H, dd, $J = 11$ et 15 Hz); 3.4 ppm (1H, dd, $J = 5$ et 11 Hz); 5.15 ppm (1H, s); 6.4–7.6 ppm (28H, m). RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 35.97$ ppm (C sp² secondaire); 41.10 ppm (C sp² tertiaire, couplé avec le groupe CH, voisin); 50.14 ppm (C sp² tertiaire benzyllique); 55.55 ppm (C sp² quaternaire); 125.53–130.94 ppm (CH aromatiques); 131.67–146.03 ppm (10 C sp² quaternaires distincts).

Triphényle-9,10,10 hexahydro-1,2,3,4,4a,10 anthracène 20, selon Ref. 11. UV (Et_2O): $\lambda_{\text{max},\text{nm}}(\log \epsilon)$: 283(3.98); 276(3.96); 271(3.94); 265(3.90).

Tétraphényl-5,6,11,12 dihydro-5,12 naphthalène 12 cis, $F_{\text{rec}} = 230^\circ$ (lit.⁸ 230–231°). RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 5.4$ ppm (2H, s); 6.6 ppm (10H, s); 7.1–7.5 ppm (18H, m).

Synthèses indépendantes; structures

Naphthalène 9a

Hydroxy-1 triphényl-1,3,3 dihydro-1,3 (diphényl-1,4 naphto)[2,3-c] furane 16. A 2.6 g de dibenzoyl-2,3 diphenyl-1,4 naphthalène 15⁶ en solution dans 50 cm³ de C_6H_6 anhydre, on ajoute progressivement sous agitation, à 10–15°, un équivalent de phényle-lithium dans Et_2O . Le mélange est hydrolysé par une solution glaciée de NH_4Cl , extrait à Et_2O , séché sur MgSO_4 , et évaporé. On le reprend à Et_2O , et ajoute MeOH qui fait précipiter une pâte in soluble, que l'on sépare. La liqueur surrigeante laisse ensuite cristalliser en deux jets 1.5 g puis 0.4 g d'bénzénacétal 16, soit un rendement global de 63%.

Hémiacétal 16. $F_{\text{rec}} = 244^\circ$. Calc. ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$): C, 89.02; H, 5.33. Tr.: C, 89.08; H, 5.30%. UV (Et_2O): $\lambda_{\text{max},\text{nm}}(\log \epsilon)$: 297(3.91) (sp.); 289 (3.99); 280(3.89) (sp.); 270(3.77) (sp.); 238(4.85). IR (KBr): – 3440, 3060, 3020, 1600, 1500, 1450, 1110, 1060, 1025, 990, 750, 700 cm⁻¹.

[Benzhydryl-3 diphenyl-1,4 naphthyl-2] phénylecétone 17. 1 g d'bénzénacétal 16 est ajouté sous agitation à une suspension de 4 g de couple Zn/Cu dans 30 cm³ de AcOH à 100°. Des cristaux de 17, peu solubles, apparaissent rapidement, et la réaction est achevée en 30 min. On ajoute alors 40 cm³ de C_6H_6 pour dissoudre le précipité de 17, et filtre. L'in soluble minéral est rincé à AcOEt . Les phases organiques, rassemblées, sont lavées à l'eau puis à NaHCO_3 , et évaporées. La masse cristallisante obtenue est reprise à CHCl_3 , chaud, et l'addition de EtOH fait précipiter 0.83 g (85%) de composé cétone 17 pur, identifié par IR et F métangé à un échantillon provenant de l'hydrolyse de 6 ($\text{R}'=\text{R}^2=\text{Ph}$, X=Cl).¹

Benzhydryl-2 (α -hydroxybenzyl)-3 diphenyl-1,4 naphthalène 18. On réduit 0.6 g de cétone 17 par 0.2 g de LiAlH₄ dans un mélange de 10 cm³ de C_6H_6 et 10 cm³ de Et_2O , au reflux, pendant 16 h. L'excès d'hydure est neutralisé par AcOEt , et les produits minéraux sont précipités par un minimum d'eau. Après décantation et séchage sur MgSO_4 , on cristallise 0.57 g (95%) d'alcool 18 du mélange $\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOH}$.

Alcool 18, $F_{\text{rec}} = 251$ –252°. Calc. ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$): C, 91.27; H, 5.84%. Tr.: C, 91.38; H, 5.84%. UV (Et_2O): $\lambda_{\text{max},\text{nm}}(\log \epsilon)$: 292(3.95);

284(3.91); 267(3.89); 240(4.82). RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1.85$ ppm (1H, d, $J = 8$ Hz, éch. D₂O); 6.15 ppm (1H, d, $J = 8$ Hz, s avec D₂O); 6.25 ppm (1H, s); 6.5–7.4 ppm (29H, m). IR (KBr): $\nu = 3540, 3040, 3020, 1600, 1490, 1440, 1025, 1005, 750, 700 \text{ cm}^{-1}$.

Réduction de 18 en hydrocarbure 9a. 0.3 g d'alcool 18, dans 10 cm³ de Et_2O anhydre, et 0.035 g de Li sont refroidis à –40°, puis on fait condenser dans le récipient 30 cm³ de NH₃ liquide, et agite. Le mélange devient rouge, puis bleu sombre. La réaction est achevée par addition de 0.1 g de NH_4Cl , et on laisse évaporer NH₃. Le résidu est repris à Et_2O ; le spectre de RMN ^1H du mélange brut obtenu indique que le noyau naphthalénique a été hydrogéné (total de 2H benzyliques supplémentaires entre 4 et 5 ppm). On obtient finalement 9a en portant ce mélange à 250° pendant 30 min sur 0.5 g de Pd/C à 10%, puis extrayant à CHCl_3 , chaud; le produit isolé par cristallisation de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 0.15 g, est identique (F, RMN ^1H) à celui obtenu par traitement basique de 1 ou 3 trans comme décrit précédemment.

Dihydro-5,12 triphényl-5,6,11,12 naphthalène 12 trans

L'hydrogénéation du rubrène par HI ou Na⁺ conduit à un mélange de deux stéréoisomères. Le produit prépondérant est celui que nous avons identifié comme étant 12 cis. Il est isomérisé en 12 cis, plus stable, par les bases.⁹ 12 cis est également produit quantitativement par action des bases sur l'isomère diénique 14,¹ en particulier par la quinoléine à 250° (voir procédure plus haut, sous titre 'Quinoléine').

12 trans est obtenu d'autre part par déshydratation et cyclisation de l'alcool 18: le sel de sulfonium 19 est préparé selon Réf. 9 en ajoutant 0.02 cm³ de sulfure de diméthyle à 0.027 g de N-chlorosuccinimide en solution dans 2 cm³ de CH_2Cl_2 , à 0°. Après refroidissement à –20°, on ajoute peu à peu sous agitation 0.1 g d'alcool 18 en solution dans 1.5 cm³ de CH_2Cl_2 , et laisse revenir à 0° pour 30 min. Le précipité de sel 19 se dissout progressivement. Le mélange réactionnel est repris à l'éther, lavé à l'eau et séché sur MgSO_4 . On cristallise de MeOH 0.09 g de dihydro-naphthalène 12 trans, identique au produit principal de l'action de HI sur le rubrène. 12 trans, $F_{\text{rec}} = 249^\circ$ (lit.⁸ 249–250°). RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 5.7$ ppm (2H, s); 6.2–7.6 ppm (28H, m).

Désalylation du naphthalène 9b

0.14 g (0.26 mM) de 9b sont mis en solution dans 20 cm³ de C_6H_6 anhydre. L'addition de 0.05 g de AlCl₃, sous agitation et très léger chauffage, fait apparaître une coloration brune en quelques minutes. La solution est hydrolysée puis séchée sur MgSO_4 et soumise à CCM ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 98/2). On isole en tête 0.126 g d'un mélange dont l'analyse par RMN ^1H et CPV montre qu'il contient 0.34 mM de triphénylméthane, 0.15 mM de phényl-1 naphthalène et 0.06 mM de phényl-2 naphthalène. Les identifications par CPV sont réalisées sur colonne SE 52 à 170° et 180° par rapport à des échantillons authentiques. On vérifie que le phényl-2 naphthalène provient bien de l'isomérisation du phényl-1 naphthalène en traitant un échantillon de ce dernier par AlCl₃ dans C_6H_6 : cette transformation s'effectue à plus de 95% (CPV) en 3 min à 50°.

Aromatization du tétrahydronaphthalène 11b en 21

0.1 g de 11b mélangé à 5 g de PbO finement broyé est chauffé sous vide à 310° durant 2 h. Après extraction à CHCl_3 , chaud, on isole par CCM, en tête, 0.02 g (23%) de triphényl-5,6,11 naphthalène 21, identifié à un échantillon authentique¹² par F métangé (236°) et spectre UV-Vis. ($\lambda_{\text{max},\text{nm}} = 499, 467, 439, 414.5$).

Synthèse du naphthalène 10

Hydroxyméthyl-2 triphényl-1,3,4 naphthalène 23. A 0.9 g d'ester 22, préparé selon Réf. 13, en solution dans 20 cm³ de C_6H_6 anhydre, on ajoute 4 cm³ d'une solution de NaAlH₄(OCH₂CH₂OCH₃), à 70% dans C_6H_6 , porte au reflux 5 h et laisse reposer 16 h. Après extraction à Et_2O , lavage à HCl dilué puis à l'eau et séchage sur MgSO_4 , on cristallise du mélange $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$: 0.75 g (92%) d'alcool 23. $F_{\text{rec}} = 212^\circ$. Calc. ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$): C, 90.12; H, 5.74%. Tr.: C, 90.22; H, 5.75%. UV(Et_2O): $\lambda_{\text{max},\text{nm}}(\log \epsilon)$: 292(4.03); 238(4.75). RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1.4$ ppm (1H, 6ch. D₂O); 4.3 ppm (2H, s); 7–7.6 ppm (19H, m). IR (KBr): $\nu = 3500, 1600, 1490, 1440, 1010, 750, 700 \text{ cm}^{-1}$.

Chlorométhyl-2 triphényl-1,3,4 naphthalène 24

On ajoute successivement 0.16 cm³ de pyridine et 0.175 cm³ de SOCl₂ à une solution de 0.7 g d'alcool 23 dans 25 cm³ de Et₂O anhydre, à 0°. Le précipité est séparé par filtration, rincé à Et₂O et la solution concentrée sous vide. Il en cristallise, après addition d'hexane, 0.65 g (88%) de dérivé chloré 24 brut, à utiliser sans délai et sans purification supplémentaire du fait de sa faible stabilité. RMN ¹H (CDCl₃): δ = 4.2 ppm (2H, s); 7-7.6 ppm (19H, m).

Hydrocarbure 10 par alkylation de 24

On traite 1 g de diphenylméthane par 0.22 g de NaNH₂, dans 2 cm³ de DMSO, sous agitation et léger chauffage dans une fiole à septum purgée à l'azote. On y injecte ensuite une solution de 1 g de dérivé chloré 24 dans 5 cm³ de C₆H₆ anhydre. La réaction est immédiate. Après neutralisation par H₂O, extraction à Et₂O, lavage à HCl dilué puis NaHCO₃, et séchage sur MgSO₄, on cristallise de Et₂O/MeOH 0.54 g d'hydrocarbure 10. Le traitement des liquides mères par CCM permet d'isoler encore 0.19 g de 10, soit un rendement total de 55%. Ce produit est identique à celui obtenu par action des bases fortes sur 3.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. Rigaudy et P. Capdevielle, *Tetrahedron* 33, 767 (1977).
²Mémoire précédent.

- ³T. L. Jacobs, J. R. McClenon et O. J. Muscio, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6038 (1969).
- ⁴G. B. Gill, S. Hawkins et P. H. Gore, *J. C. S. Chem. Comm.* 742 (1974).
- ⁵H. G. Heller et K. Salisbury, *J. Chem. Soc. (C)* 399 (1970); ⁶H. G. Heller et K. Salisbury, *Ibid.* 873 (1970).
- ⁷T. H. Regan et J. B. Miller, *J. Org. Chem.* 31, 3053 (1966).
- ⁸S. S. Hall et F. J. McEroe, *Ibid.* 40, 271 (1975).
- ⁹C. Dufraisse, B. Masumoto et R. Buret, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 74 (1932).
- ¹⁰E. J. Corey, C. U. Kim et M. Takeda, *Tetrahedron Letters* 4339 (1972).
- ¹¹R. Lapouyade et P. Labaudier, *Ibid.* 1589 (1970), et réf. citées.
- ¹²G. Quinkert, W. W. Wiersdorff, M. Pioke, K. Optiz et F. G. von der Haar, *Chem. Ber.* 101, 2302 (1968).
- ¹³C. Dufraisse et M. Badocbe, *C. R. Acad. Sci. Paris* 231, 242 (1951).
- ¹⁴R. Weiss et A. Beller, *Monatsh.* 61, 143 (1932); cf *Chem. Abs.* 27, 721 (1933).
- ¹⁵F. T. Bond, *J. Org. Chem.* 31, 3057 (1966).
- ¹⁶H. Langhals et H. Fischer, *Chem. Ber.* 111, 543 (1978).
- ¹⁷H. Lankamp, W. T. Nauta et C. MacLean, *Tetrahedron Letters* 249 (1968).
- ¹⁸T. L. Jacobs, D. Daskaer et S. Singer, *Tetrahedron* 26, 2177 (1964).