

MISE EN EVIDENCE DE LA DEPROTONATION DU COMPLEXE IPSO-ARENİUM OBTENU EN PHENYLATION  
CATIONIQUE DU DIMETHYL-1,4 NAPHTALENE

J. COURT\*, H. IOAKIMOGLOU, C. LAMBEAUX, et J.M. BONNIER

L.E.D.S.S.-1 (Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 332)  
Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble, Bâtiment 52  
Chimie Recherche, BP n° 68 38402 Saint Martin d'Hères CEDEX

(Received in France 23 July 1986)

Résumé - La réaction du cation phényle, obtenu par décomposition thermique du tétra-fluoroborate de benzénediazonium, avec le diméthyl-1,4 naphtalène en solution dans le DMSO, conduit en plus des dérivés phénylés en position 2,5 et 6, au méthyl-1 méthylène-4 phényl-1 dihydro-1,4 naphtalène. La formation de ce composé, constitue une preuve directe de l'attaque en position ipso du méthyle par le cation phényle. En solution dans l'acétonitrile, et dans le diméthyl-1,4 naphtalène pur, la déprotonation de l'ion ipso-arenium n'est pas observée et la réaction principale est la migration 1-2 du phényle. La réactivité de la position ipso vis-à-vis du cation phényle est voisine de celle de la position 2. Le méthyl-1 phényl-4 naphtalène n'a pas été détecté par C.P.G., la phényldéméthylation du diméthyl-1,4 naphtalène est donc négligeable.

Abstract - The phenyl cations obtained from the thermolysis of benzenediazonium tetra-fluoroborate react with 1,4-dimethylnaphthalene in DMSO to give 1-methyl 4-methylene 1-phenyl 1,4-dihydronaphthalene as well as the phenylation products at positions 2,5 and 6. The formation of the former provides direct evidence for the attack of  $C_6H_5^+$  ipso to the methyl group. Either in pure 1,4-dimethylnaphthalene or in acetonitrile solution, the deprotonation of the ipso-arenium ions has not been observed and the main reaction was the 1-2 migration of the phenyl group. The reactivity of the ipso position in regard to attack by phenyl cations and the reactivity of the 2 position are very similar. 1-methyl 4-phenyl naphthalene has not been detected by G.L.C. so that demethylphenylation of 1,4-dimethylnaphthalene must be negligible.

Les ions ipso-arenium obtenus par attaque d'un électrophile sur une position d'un hydrocarbure aromatique portant un substituant peuvent évoluer selon des voies différentes. Les nombreux travaux relatifs à la nitration illustrent bien l'éventail des possibilités de réactions de ces ions (1). Ainsi, selon la nature du substrat et selon les conditions réactionnelles on peut observer une ou plusieurs des réactions suivantes : iposubstitution, addition d'un nucléophile, migration des groupes situés en position ipso, modification d'un substituant, réversibilité de l'étape addition de l'électrophile. La phénylation cationique des halogéno-4 anisoles nous a permis de mettre en évidence l'attaque en ipso de l'halogène et d'établir les propriétés de  $C_6H_5^+$  relatives à celles de  $I^-$  et de  $Cl^-$ . La capacité de départ de  $C_6H_5^+$  bien inférieure à celle de  $I^-$  (2) est voisine de celle de  $Cl^-$  (3). De même l'aptitude à la migration intramoléculaire de  $C_6H_5^+$  est peu différente de celle de  $Cl^-$ . En effet lors de la phénylation du chloro-4 anisole nous avons observé le chloro-2 méthoxy-4 biphenyle et le chloro-2 méthoxy-5 biphenyle formés respectivement par migration 1-2 de  $Cl^-$  et de  $C_6H_5^+$  à partir du même ion ipso-arenium (4). Dans le cas des substituants migrant plus difficilement que  $C_6H_5^+$ , l'étude est plus complexe car le produit qui résulte de la migration 1-2 du phényle est identique à celui obtenu par l'attaque directe du carbone en ortho du substituant. Nous avons choisi comme substrat le diméthyl-1,4 naphtalène où  $C_6H_5^+$  est en compétition avec  $CH_3^+$ , groupe dont la migration n'a été que rarement observée (5,6). Les deux positions ipso sont des sommets à du naphtalène plus réactifs que les sommets B (7,8) de plus chacune des positions est encore activée par la présence d'un méthyle en para qui peut en outre conférer des propriétés particulières à l'ion ipso-

arénium. En effet il a été montré que l'ion heptaméthyl-1,1,2,3,4,5,6 benzonium perd facilement  $H^+$  et se transforme en hexaméthyl-1,1,2,3,5,6 méthylène-4 cyclohexadiène-2,5 (9,10). Nous avons donc effectué la phénylation cationique du diméthyl-1,4 naphtalène en recherchant le composé résultant de la déprotonation de l'ion ipso-arénium.

#### RESULTATS ET DISCUSSION

##### Phénylation du diméthyl-1,4 naphtalène en solution dans le DMSO : identification du méthyl-1-méthylène-4 phényl-1 dihydro-1,4 naphtalène

La thermolyse du tétrafluoroborate de benzénediazonium en présence de diméthyl-1,4 naphtalène en solution dans le DMSO conduit, outre les produits résultant de l'attaque du solvant ou du contre ion, à 4 composés (Schéma 1) de masse molaire égale à 232.

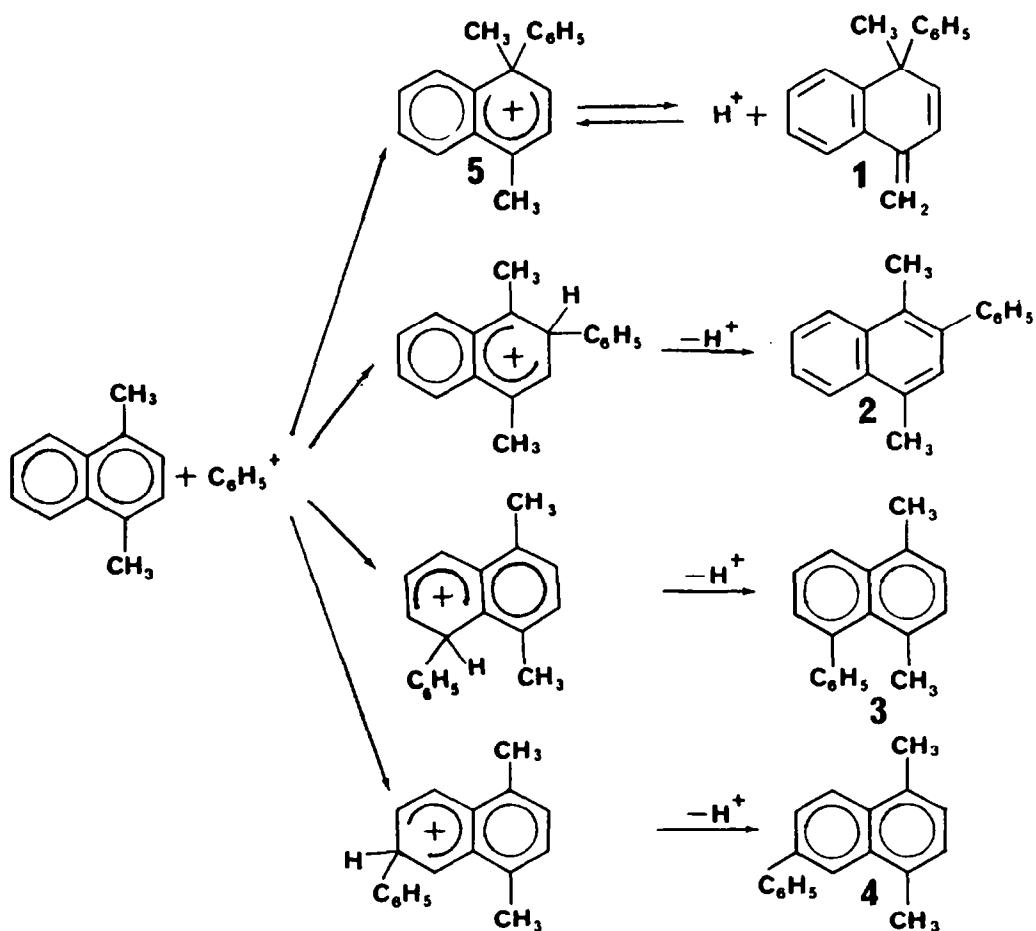


Schéma 1

En comparant leurs caractéristiques physicochimiques à celles d'échantillons préparés spécifiquement nous avons identifié le diméthyl-1,4 phényl-2 naphtalène 2, le diméthyl-1,4 phényl-5 naphtalène 3 et le diméthyl-1,4 phényl-6 naphtalène 4. La structure du 4ème composé le méthyl-1 méthylène-4 phényl-1 dihydro-1,4 naphtalène 1 a été établie à partir des propriétés spectrales et chimiques suivantes :

- Le spectre de masse de 1, obtenu par impact électronique, est très semblable à celui de 2, 3 ou 4, seules les intensités de l'ion moléculaire et du pic de masse 202 ( $M-CH_3$ ) diffèrent de façon notable. Cette observation est en accord avec les données comparées de la littérature relatives à des isomères de structure analogue : le méthylène-3 cyclohexadiène-1,4 et le toluène (11).
- L'affinité protonique du méthylène-3 cyclohexadiène-1,4 est bien supérieure à celle du toluène (11), comme cette propriété joue un rôle essentiel en spectrométrie de masse par ionisation chimique avec  $NH_3$  (12), nous avons utilisé cette technique pour différencier 1, de 2, 3 et 4.
- Le spectre de 1 présente un seul pic important à 233 ( $MH^+$ ) les autres étant inférieurs à 5 %, alors que l'ion moléculaire ( $M^+$ ) est le pic de base pour les isomères 2 et 4. L'importance du pic à 250 ( $MNH_4^+$ ) dans les spectres de 2, 3 et 4 montre également que leur affinité protonique est bien inférieure à celle de 1.
- Le spectre RMN  $^1H$  de 1 présente : un groupe méthyle, 9 protons aromatiques et 4 protons vinyliques dont les déplacements chimiques et les couplages sont très voisins de ceux rapportés pour le diméthyl-1,1, méthylène-4 dihydro-1,4 naphtalène (13).
- Enfin 1 se transforme en 2 comme le montre l'évolution au cours du temps de la composition d'un échantillon prélevé après décomposition totale du sel et conservé à température ambiante sans subir aucun traitement (exp 1 Tableau 1). Ce résultat est en accord avec l'instabilité des hydrocarbures de ce type (14, 15).

La formation de 1, où les groupes  $CH_3$  et  $C_6H_5$  sont sur le même atome de carbone provient de l'attaque de  $C_6H_5^+$  en ipso du méthyle suivie de la déprotonation de l'ion ipso-aráénium 5 comme l'illustre le schéma 1. La mise en évidence de 1 apporte donc la preuve directe de l'addition de  $C_6H_5^+$  en ipso d'un mauvais groupe partant.

#### Réactions de l'ion ipso-aráénium 5

La transformation de 1 en 2 montre que 2 peut être obtenu par voie différente de celle de l'attaque directe du sommet 2 par le cation phényle et d'autre part apporte des informations sur la réactivité de l'ion ipso-aráénium 5. En effet, le mécanisme le plus probable du réarrangement de 1 en 2, est la protonation de 1 en ion ipso-aráénium 5 par addition de  $H^+$  sur le méthylène, suivie de la migration 1-2 du phényle (schéma 1).

L'examen des résultats (Tableau 1) montre que 1 n'est observé que dans le DMSO. Dans ce solvant, le pourcentage de 1 est fonction de la concentration en sel de diazonium et du rapport substrat solvant. Pour un rapport molaire substrat solvant de 0,57, l'augmentation de la concentration en sel de diazonium (exp 1 et 2) se traduit par une diminution du pourcentage de 1 de 14 à 0 % et une variation du pourcentage de 2 de 31 à 41 %. A plus forte concentration en sel de diazonium, la réaction de SCHIEMANN étant plus importante, le milieu est plus acide. Cette plus grande acidité du milieu conduit à la formation de 2 aux dépens de 1, la migration 1-2 du phényle à partir de 5 est alors favorisée par rapport à la déprotonation de cet ion.

Pour une même concentration en sel de diazonium, la diminution du rapport substrat solvant entraîne une diminution du pourcentage de 1 de 14 à 0 % alors que le pourcentage de 2 reste voisin de 30 % (exp 1, 3 et 4). Cette variation du pourcentage de 1 ne provient donc pas comme précédemment de la transformation de 1 en 2. Nous l'attribuons à une addition de l'ion ipso-aráénium 5 au DMSO solvant nucléophile qui joue le rôle de piège. Cette réaction est d'autant plus importante que le rapport substrat solvant est faible. Les cations qui résultent de l'addition de 5 au DMSO présentent probablement différentes réactions complexes puisque nous ne sommes pas parvenus à détecter des produits qui en dérivent.

Pour le plus faible rapport substrat solvant (exp 4), l'absence de 1 montre que les ions ipso-aráénium sont piégés efficacement par le DMSO comme nous l'avons observé précédemment (3,4), dans ces conditions le pourcentage de 2 observé (environ 30 %) représente la réactivité du sommet 2 du diméthyl-1,4 naphtalène.

Tableau 1 : Répartition des dérivés phényles du diméthyl-1,4 naphtalène en fonction des conditions expérimentales

Solvant	exp	Substrat (mol. l <sup>-1</sup> )	Substrat Solvant	$C_6H_5N_2^+BF_4^-$ (mol. l <sup>-1</sup> )	Répartition d'isomères en %				Rdt total
					1	2	3	4	
DMSO	1	8	0,57	0,2	14(3) <sup>a</sup>	31(39) <sup>a</sup>	35(37) <sup>a</sup>	20(21) <sup>a</sup>	10,5
DMSO	2	8	0,57	0,5	0	41	40	19	9,5
DMSO	3	2	0,14	0,2	3	33	41	23	4
DMSO	4	0,5	0,036	0,2	0	29	39	33	1,3
CH <sub>3</sub> CN	5	8	0,41	0,2	0	60	23	17	12
CH <sub>3</sub> CN	6	2	0,10	0,5	0	59	24	17	9
Néant	7	pur		(b)	0	61	6	39	5

(a) Echantillon prélevé après décomposition totale du sel et conservé à température ambiante sans neutralisation.

(b) Le rapport diméthyl-1,4 naphtalène, tétrafluoroborate de benzènediazonium étant égal à 40/1

Dans l'acétonitrile moins basique que le DMSO (16) et en milieu hétérogène, 1 n'est pas observé, par contre le pourcentage de 2 est environ deux fois supérieur à celui mesuré dans le DMSO. Cette différence s'explique par l'attaque en position ipso, suivie dans l'acétonitrile (exp 5 et 6) et dans le diméthyl-1,4 naphtalène pur (exp 7) de la migration 1-2 du phényle. L'addition de 5 à CH<sub>3</sub>CN est négligeable, plusieurs observations le mettent en évidence d'une part le pourcentage de 2 est indépendant du rapport substrat-solvant (exp 5 et 6) et d'autre part il est identique à celui mesuré en milieu hétérogène (exp 7). La proportion de 4 beaucoup plus élevée dans le diméthyl-1,4 naphtalène pur que dans l'acétonitrile résulte de la transformation de 3 en 4 lors de la décomposition du sel (17).

L'ion ipso-arénium 5 ne conduit pas au produit d'ipso substitution, le méthyl-1 phényl-4 naphtalène, car nous ne sommes pas parvenus à détecter ce composé par C.P.G. quelques soient les conditions réactionnelles utilisées. Nous confirmons ainsi que la migration intermoléculaire du groupe méthyle est très difficile.

#### CONCLUSION

L'ion ipso arénium 5 mis en évidence par l'observation de 1 présente donc trois réactions compétitives dont l'importance relative est fonction de la nature du solvant du rapport substrat-solvant et de la concentration en sel de diazonium : la déprotonation, la migration 1-2 de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> et l'addition au solvant. Le pourcentage de diméthyl-1,4 phényl-2 naphtalène observé dans le DMSO (30 %) représente la réactivité du sommet 2 alors que dans l'acétonitrile et dans le diméthyl-1,4 naphtalène pur (60 %) il reflète la somme des réactivités de la position ipso et de la position 2. La migration intermoléculaire du groupe méthyle n'a pas été observée. Le méthyl-1 méthylène-4 phényl-1 dihydro-1,4 naphtalène, constitue un précurseur de l'ion ipso-arénium 5 qui doit permettre d'étudier les propriétés de cation dans des conditions différentes de celles de la décomposition des sels de diazonium.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Le diméthylsulfoxyde a été distillé sous pression réduite après séchage sur hydrure de calcium et conservé sur tamis moléculaire. Le tétrafluoroborate de benzènediazonium préparé à partir d'aniline fraîchement distillée et de tétrafluoroborate de sodium (19) a été purifié deux fois par dissolution dans l'acétone et précipitation par addition d'éther éthylique. Le diméthyl-1,4 naphtalène a été

distillé sous pression réduite et conservé sur tamis moléculaire. Les C.P.G. analytiques ont été réalisées, avec un appareil Varian 2400 (détecteurs à ionisation de flamme), la composition des mélanges a été déterminée en utilisant le binaphthyle-1,1'. Pour les C.P.G. préparatives nous avons utilisé un appareil Varian 2700 (détecteur à conductibilité thermique). Les spectres de masse ont été obtenus en couplage C.P.G.-masse avec un appareil NERMAG type R-10-10-C.

Mode opératoire général pour la phénylation du diméthyl-1,4 naphtalène dans le diméthylsulfoxyde

Le tétrafluoroborate de benzènediazonium (0,192 g, 1 mmole) est ajouté en une fois à une solution de diméthyl-1,4 naphtalène (6,24 g, 40 mmoles) dans le DMSO (5ml). Le mélange est agité à 60° sous courant d'azote jusqu'à décomposition totale (absence de couplage avec le naphtol-2), après refroidissement le mélange est lavé à l'eau (2x50 ml) et extrait à l'éther. Après élimination de l'éther et addition de binaphthyle-1,1'. (référence interne), la répartition d'isomères et le rendement sont mesurés par C.P.G. : SE 52 10 % sur chromosorb W 80/100 en isotherme à 200°, N<sub>2</sub> 1,2 l/h 1 a un temps de rétention de 20 min, 3 de 31 min, 2 de 36 min, 4 de 48 min et la référence de 74 min.

Dans l'acétonitrile

Le mode opératoire est celui décrit pour le DMSO.

En milieu hétérogène

Même mode opératoire à partir de (0,192 g, 1 mmole) de sel de diazonium dans le diméthyl-1,4 naphtalène (6,24 g, 40 mmoles).

Diméthyl-1,4 phényl-2 naphtalène

Ce composé avait déjà été préparé au laboratoire (20)

S.M : M/z 232 (M<sup>+</sup>, 100), 231 (M-H, 11,9), 217 (M-CH<sub>3</sub>, 44,6), 216 (23,1), 215 (46,5), 202 (22,5), 189 (5,9), 116 (5), 115 (8,4), 114 (5,1), 108 (9,1), 101 (11).

S.M : (ion.chim-NH<sub>3</sub>) : M/z 250 (MNH<sub>4</sub>, 8,3), 235 (MNH<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, 37), 233 (MH, 100), 232 (M, 50,6), 217 (M-CH<sub>3</sub>, 6,2), 216 (5,1), 215 (8,0), 170 (4,5) 155 (4,1).

Diméthyl-1,4 phényl-5 naphtalène

Ce composé avait déjà été préparé au laboratoire (20)

S.M : M/z 232 (M<sup>+</sup>, 100), 231 (M-H, 12,9), 217 (M-CH<sub>3</sub>, 69,1), 216 (20,7), 215 (49,1), 213 (7,1), 202 (45), 189 (10,7), 178 (5,2), 165 (7,5), 115 (7,4), 108 (13,5), 101 (15,9).

S.M : (ion.chim-NH<sub>3</sub>) : M/z 250 (MNH<sub>4</sub>, 12,8), 235 (MNH<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, 9,4), 233 (MH, 78,2), 232 (M, 100), 231 (M-H, 11,4), 217 (M-CH<sub>3</sub>, 24,1), 216 (8,4), 215 (15,4), 202 (14,3), 179 (5,8), 170 (6,3), 167 (7), 165 (6,5).

Diméthyl-1,4 phényl-6 naphtalène

Ce composé avait déjà été préparé au laboratoire (20)

S.M : M/z 232 (M<sup>+</sup>, 100), 231 (M-H, 12,1), 217 (M-CH<sub>3</sub>, 40,1), 216 (9,0), 215 (27,5), 202 (17,2), 189 (6,7), 155 (5,6), 116 (9,5), 101 (7,6).

S.M : (ion.chim-NH<sub>3</sub>) : M/z 250 (MNH<sub>4</sub>, 12,1), 235 (MNH<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, 6,4), 233 (MH, 76,8), 232 (M, 100), 231 (M-H, 8,5), 217 (M-CH<sub>3</sub>, 10,7), 216 (5,1), 215 (6,6), 202 (7), 170 (7), 165 (7), 161 (5,4).

Méthyl-1 méthylène-4 phényl-1 dihydro-1,4 naphtalène

Ce composé a été isolé du mélange de phénylation du diméthyl-1,4 naphtalène par C.P.G. préparative du résidu obtenu après élimination de la majeure partie du diméthyl-1,4 naphtalène (5 g) par deux recristallisations à -20° dans l'éthanol (25 ml et 10 ml). Dans les conditions chromatographiques suivantes le temps de rétention de l'est de 13 min colonne SE 52 à 15 % sur chromosorb W 60/80 de 6 mm de diamètre, longue de 3 m, He<sup>5</sup> 1/h en programmation de température de 200° à 240° (4°/min). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) à 300 MHz ref TMS à 7,81-7,75 (m, 1H, arom), 7,28-7,08 (m, 7H, arom) 7,02-6,99 (m, 1H, arom), 6,37 (d, H<sub>3</sub>, J<sub>2-3</sub> = 9,8 Hz), 5,75 (d, H<sub>2</sub>, J<sub>2-3</sub> = 9,8 Hz), 5,72 (s, 1H, méthylène), 5,09 (s, 1H, méthylène), 1,76 (s, 3H, méthyle). L'irradiation du proton du méthylène à 5,09 fait apparaître H<sub>2</sub> sous la forme d'un doublet de doublet et le second proton du méthylène (H<sub>2</sub>) sous la forme d'un doublet J<sub>2-HF</sub> = 1,4 Hz.

S.M. : M/z 232 (M<sup>+</sup>, 52,9), 231 (M-H, 9,9), 217 (M-CH<sub>3</sub>, 100), 216 (18,4), 215 (40,2), 213 (7), 202 (29,3), 189 (7,8), 155 (8,9), 128 (6,6), 115 (5,1), 108 (7,7), 101 (7,8), 77 (4).

S.M : (ion.chim-NH<sub>3</sub>) : M/z 235 (MNH<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, 5,2), 233 (MH, 100), 232 (M, 3,8), 217 (2,5).

**BIBLIOGRAPHIE ET NOTES**

- (1) K. Schofield "Aromatic Nitration" Cambridge University Press, Cambridge, chap. 10, 171 (1980)
- (2) H. Eustathopoulos, J. Court et J.M. Bonnier, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 803 (1983)
- (3) J. Pilski, J. Court, H. Eustathopoulos et J.M. BONNIER, C.R. Acad. Sc. Paris, 302 (II), 71 (1986).
- (4) J. Pilski, J. Court, H. Eustathopoulos et J.M. Bonnier, Tetrahedron, 41, 4331 (1985)
- (5) C. Perrin, J. Org. Chem., 36, 420 (1971)
- (6) V.P. Vitullo et E.A. Logue, J. Org. Chem., 37, 3339 (1972)
- (7) N. Kobori, M. Kobayashi et H. Minato, Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 223 (1970)
- (8) H. Eustathopoulos, J. Rinaudo et J.M. Bonnier, Bull. Soc. Chim. Fr., 2380 (1973)
- (9) W. Von E. Doering, M. Saunders, H.G. Boyton, H.W. Earhart, E.F. Wadley, W.R. Edwards et G. LABER, Tetrahedron, 4, 178 (1958)
- (10) M. Attina, F. Cacace, G. de Petris, S. Fornarini et P. Giacomello, J. Am. Chem. Soc., 107 2301 (1985)
- (11) J.E. Bartmess, J. Am. Chem. Soc., 104, 335 (1982)

- (12) T. Keough et A.J. De Stafano, *Org., Mass Spectrom.*, 16, 527 (1981)  
(13) H.E. Zimmerman et R.E. Factor, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3538 (1980)  
(14) J.J. Gajewski et A. Gortva, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 334 (1982)  
(15) T.J. Barton, G.T. Burns, W.F. Govre et W.D. Wulff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 1147 (1982)  
(16) I. Szele et H. Zollinger, *Hel. Chim. Acta*, 61, 1721 (1978)  
(17) L'isomère 3 se transforme en 4 dans les conditions réactionnelles de l'exp 7 comme le montre l'essai réalisé en chauffant pendant 4 h à 60° une solution de 3 dans le diméthyl-1,4 naphthalène en présence d'éthérate de  $\text{BF}_3$  et de traces de  $\text{HBF}_4$ . Lors de la décomposition du tétrafluoroborate de benzénediazonium,  $\text{BF}_3$  est formé par la réaction de SCHIEMANN et  $\text{HBF}_4$  par arrachement d'un proton aux différents complexes  $\sigma$ . En milieu hétérogène, les concentrations en  $\text{BF}_3$  et  $\text{HBF}_4$  sont plus élevées, car en l'absence de solvant d'une part la réaction SCHIEMANN est favorisée d'autre part  $\text{BF}_4^-$  est la seule base susceptible d'arracher un proton. Cette transformation de 3 en 4 est analogue à celle de l'a phénylnaphtalène en  $\beta$  phénylnaphtalène en présence de  $\text{AlCl}_3$  et de  $\text{HCl}$  (18).  
(18) H. Weingarten, *J. Org. Chem.*, 27, 2024 (1962)  
(19) D. Schulte-Frohlinde et H. Blume, *Z. Phys. Chem.*, 59, 299 (1968)  
(20) H. Eustathopoulos, J. Rinaudo et J.M. Bonnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2384 (1973).