

129. Synthèses dans la série des dérivés polycycliques aromatiques hautement condensés.

L'hexabenz-1,12; 2,3; 4,5; 6,7; 8,9; 10,11-coronène, le tétrabenz-4,5; 6,7; 11,12; 13,14-péropyrène et le tétrabenz-1,2; 3,4; 8,9; 10,11-bisanthène

par A. Halleux, R. H. Martin et (en partie) G. S. D. King

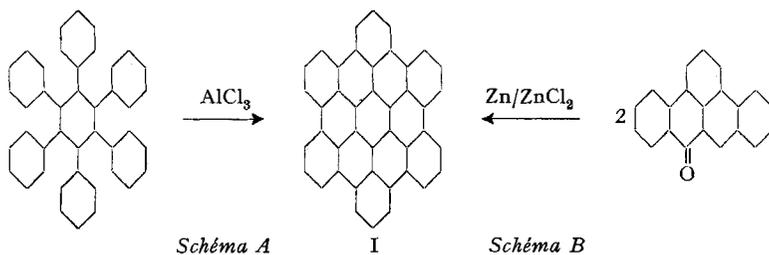
(18 IV 58)

La synthèse de dérivés polycycliques aromatiques contenant un grand nombre de noyaux condensés se heurte fréquemment à de grosses difficultés dues notamment à l'insolubilité des produits de départ, eux-mêmes déjà fort condensés. Cette circonstance nécessite la mise en œuvre de méthodes très énergiques. Il devient alors virtuellement impossible d'éviter des réactions secondaires qui rendent laborieuse la purification des produits de réaction ainsi que leur identification.

Celle-ci pose des problèmes particulièrement difficiles, qui ne peuvent souvent être résolus qu'à l'aide d'un ensemble de méthodes physiques et chimiques.

Parmi ces dernières, la synthèse par deux voies indépendantes du composé dont on désire prouver la structure est certes la plus satisfaisante.

C'est ce que nous avons réalisé en effectuant la synthèse de l'hexabenz-1,12; 2,3; 4,5; 6,7; 8,9; 10,11-coronène (I) selon les deux schémas réactionnels A et B.



La cyclodéshydrogénation de l'hexaphénylbenzène par AlCl_3 (schéma A) est un exemple extrême d'un type de cyclisation dont plusieurs cas sont décrits (voir p. ex.¹⁾²⁾³⁾). Elle peut être effectuée, soit en présence d'un solvant tel que le benzène¹⁾, soit dans un mélange fondu de NaCl et AlCl_3 ²⁾³⁾. Dans le premier cas, on peut craindre une réaction secondaire avec le solvant⁴⁾. Dans la seconde méthode, on observe parfois une élimination de noyaux aromatiques⁵⁾.

¹⁾ E. CLAR, J. chem. Soc. **1951**, 687.

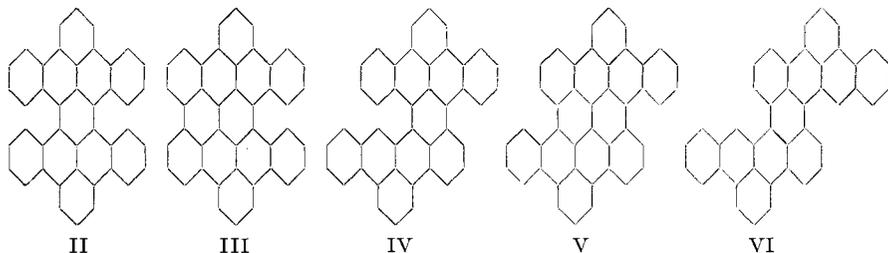
²⁾ A. ZINCKE & E. ZIEGLER, Chem. Ber. **74**, 115 (1941).

³⁾ E. CLAR & W. WILLICKS, Chem. Ber. **89**, 744 (1956).

⁴⁾ A. ZINCKE & W. ZIMMER, Mh. Chem. **81**, 783 (1950).

⁵⁾ E. CLAR, W. KELLY, D. G. STEWART & J. W. WRIGHT, J. chem. Soc. **1956**, 2652.

Le schéma B est une nouvelle application de la réaction de cyclodéshydratation en milieu réducteur utilisée par CLAR lors de la synthèse du péropyrène à partir de périnaphthindénone⁶⁾. Cette réaction peut être accompagnée d'une cyclodéshydrogénation lorsqu'on l'applique à des dérivés du type de la benzanthrone⁷⁾. Dans le cas de la dibenz-1,9;2,3-anthrone (schéma B), un des produits de réaction possible est par conséquent l'hexabenzocoronène I. Les autres dérivés susceptibles de se former sont représentés ci-dessous:



On remarque que l'un et l'autre des schémas de synthèse peuvent conduire à des produits différents de I. Toutefois, si l'on obtient un même produit final entièrement cyclisé par les deux méthodes proposées, il ne peut s'agir que de l'hexabenzocoronène I.

Résultats expérimentaux et discussion

Schéma A. Bien que des essais infructueux de cyclisation de l'hexaphénylbenzène soient mentionnés dans la littérature⁸⁾, nous avons repris le problème et avons tout d'abord tenté d'effectuer la cyclodéshydrogénation par AlCl_3 dans le benzène bouillant, selon une méthode décrite par CLAR¹⁾. Cet essai s'est soldé par un échec. En effet, nous avons récupéré 80% du produit de départ et n'avons pas réussi à isoler de produits définis du résidu.

Nous avons alors appliqué la méthode qui consiste à effectuer la réaction dans un mélange fondu de AlCl_3 et NaCl ²⁾³⁾ (voir partie expérimentale). L'extraction du produit brut de réaction au dioxanne, puis à la pyridine, nous a permis de récupérer en moyenne, 25 à 30% du produit de départ, souillé de petites quantités de produits fortement colorés. Des sublimations répétées sous haut vide du résidu insoluble ont donné un composé orangé I_A très fluorescent et extrêmement peu soluble dans tous les solvants. Son F. se situe au dessus de 600° et son analyse élémentaire est en bon accord avec la composition calculée pour l'hexabenzocoronène I. Son spectre d'absorption IR. (fig. 1) ne présente qu'un faible nombre de bandes entre 2 et 15μ , ce qui n'est pas inattendu vu la symétrie de l'hexabenzocoronène (bandes principales: $6,32 \mu$; $6,72 \mu$; $7,12 \mu$; $7,28 \mu$; $8,19 \mu$; $13,08 \mu$; $13,20 \mu$; $13,58 \mu$). Enfin, les propriétés de I_A ne sont pas modifiées après un nouveau traitement au chlorure d'alu-

⁶⁾ E. CLAR, Chem. Ber. **76**, 458 (1943).

⁷⁾ A. ZINCKE, R. OTT *et al.*, Mh. Chem. **81**, 878, 1137 (1950).

⁸⁾ W. DILTHEY, S. HENKELS & A. SCHAEFER, Chem. Ber. **71B**, 974 (1938).

minium-chlorure de sodium, ce qui permet de croire que le produit isolé est complètement cyclisé.

Schéma B. La condensation de la benzanthrone par $Zn/ZnCl_2$ («Zinkstaub-schmelze») a été décrite par ZINCKE *et coll.*⁷⁾. Nous avons appliqué cette méthode à la dibenz-1,9;2,3-anthrone. Les produits de réaction ont été extraits au dioxanne et à la pyridine. La fraction insoluble a été sublimée, ce qui nous a permis d'isoler un composé I_B présentant les mêmes propriétés que I_A , en particulier au point de vue spectroscopique. De plus, ses caractéristiques ne sont pas modifiées par un nouveau traitement au chlorure d'aluminium-chlorure de sodium.

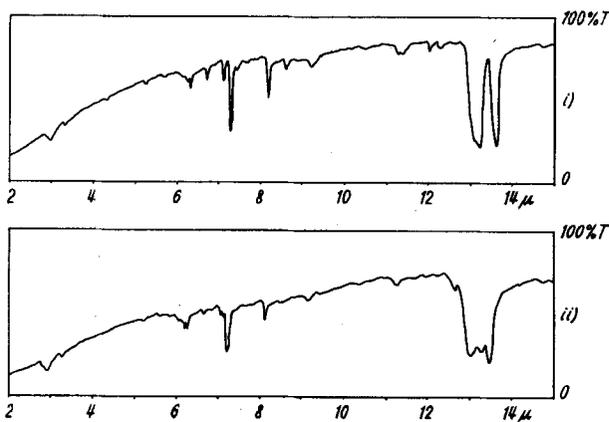


Fig. 1

- i) Spectre IR. de l'hexabenzocoronène I.
- ii) Spectre IR. de l'hexaphénylbenzène partiellement cyclisé.

(Les spectres ont été pris sur un spectrographe PERKIN-ELMER, U.S.A., modèle 21 «double-beam», avec un prisme de NaCl. Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles de KBr – \varnothing : 21 mm).

L'identité de I_A et I_B pourrait donc être considérée comme établie, ainsi que leur structure.

Il y a cependant lieu de remarquer que la concordance des spectres IR. peut être moins significative qu'il ne paraît à première vue, si l'on tient compte du manque de spécificité du spectre et de l'intensité du fond continu d'absorption inhérent à l'utilisation de pastilles de KBr.

C'est pourquoi, nous avons tenu à nous assurer de l'identité des deux produits finals par un examen radiocristallographique⁹⁾. Celui-ci nous a permis en outre de confirmer dans une très large mesure les conclusions d'ordre chimique sur la nature complètement cyclisée du produit final.

Discussion des résultats radiocristallographiques. – Par sublimation très lente effectuée sous haut vide (voir partie expérimentale), on a obtenu des cristaux se présentant sous forme de lamelles monocliniques, allongées parallèlement à l'axe b, mais qui n'étaient

⁹⁾ Etude effectuée par M. G. S. D. KING.

toutefois pas monocristallines. Celles qui furent finalement choisies pour l'examen aux rayons X consistaient en empilements parfaitement orientés selon l'axe b, mais présentant un certain désordre de rotation autour de cet axe.

L'hypothèse d'identité des deux produits I_A et I_B fut confirmée par l'identité des diagrammes obtenus par la méthode du cristal oscillant, à partir de cristaux fixés dans la même orientation.

Les dimensions de la maille furent déterminées à partir de diagrammes obtenus autour de l'axe b, à l'aide de la radiation CuK α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$): a = 18,5 \AA ; b = 5,14 \AA ; c = 12,9 \AA ; $\beta = 113^\circ$. La densité des cristaux est 1,57 g/ml, ce qui donne un poids moléculaire 534 ± 20 avec deux molécules par maille, comparé à 523 pour C₄₂H₁₈.

Les seules extinctions systématiques observées sont h O l avec $h = 2n + 1$. Les réflexions O k O ne furent pas enregistrées, en raison de l'impossibilité d'obtenir des diagrammes autour des autres axes et du manque d'installations adéquates pour prendre des photographies d'équi-inclinaison. En conséquence, il a été impossible de choisir entre les groupes de symétrie P2/a, P2₁/a et Pa, à partir des diagrammes. Toutefois, le premier groupe peut être écarté sur la base des exigences spatiales de l'empilement des molécules. Lequel des deux derniers groupes représente adéquatement la symétrie de la maille dépend de l'existence d'un centre de symétrie dans la molécule.

Les dimensions de la maille semblent indiquer un arrangement des molécules très voisin de celui que l'on observe dans le coronène¹⁰ et l'ovalène¹¹). La petite valeur de b rend très improbable une structure incomplètement cyclisée (et par suite dépourvue de centre de symétrie) pour le composé étudié, car une telle structure ne pourrait être plane et nécessiterait une maille de plus grande dimension.

En plus de l'hexabenzocoronène I, nous avons pu séparer deux autres hydrocarbures lors de la condensation de la dibenzanthrone. Ces deux hydrocarbures, moins condensés que I, ont été isolés des extraits au dioxanne et à la pyridine du produit brut de réaction.

L'un d'entre eux donne I par traitement au chlorure d'aluminium-chlorure de sodium tandis que le second reste inchangé. Ce dernier se présente sous forme de cristaux rouges fondant à 381–383° (non corr.). Deux structures sont possibles pour ce dérivé: tétrabenzo-1,2;3,4;8,9;10,11-bisanthène (V) ou diphénanthrylène-(1',10') (1,9;5,10)-anthracène (VI). (La structure IV peut être exclue, étant donné que le produit reste inchangé par traitement au chlorure d'aluminium-chlorure de sodium.) Une comparaison du spectre ultraviolet (fig. 2) avec le spectre du dipérimaphthylène-1,9;5,10-anthracène de CLAR¹²) montre cependant que la structure VI doit à son tour être écartée¹³). Par conséquent, nous avons attribué la structure V au composé isolé¹⁴).

L'hydrocarbure qui subit une cyclodéshydrogénation en présence de AlCl₃-NaCl pour donner l'hexabenzocoronène (I) peut avoir la structure II ou III. Toutefois, l'analogie qui existe entre son spectre ultraviolet (fig. 2) et celui du dibenzo-4,5;11,12-péropyrène de CLAR¹⁵) nous a conduit à lui attribuer la structure II du tétrabenzo-4,5;6,7;11,12;13,14-péropyrène.

¹⁰) J. M. ROBERTSON & J. G. WHITE, J. chem. Soc. **1945**, 607.

¹¹) D. M. DONALDSON & J. M. ROBERTSON, Proc. Roy. Soc. **A 220**, 157 (1953).

¹²) E. CLAR, W. KELLY & J. W. WRIGHT, J. chem. Soc. **1954**, 1108.

¹³) Cette conclusion a été récemment confirmée par une synthèse indépendante de VI. (A. HALLEUX et R. DE KOSTER, résultats non publiés).

¹⁴) La synthèse de ce dérivé est actuellement à l'étude.

¹⁵) E. CLAR, Chem. Ber. **76**, 4650 (1943).

L'effet hypsochrome observé dans le spectre de II entre 4000 et 5000 Å résulte de l'effet stérique provoqué par les atomes d'hydrogène en position *péri* (molécule non plane). Cette distortion de la molécule est probablement responsable du thermochromisme observé lorsque l'on porte l'hydrocarbure à une température supérieure à 150°.

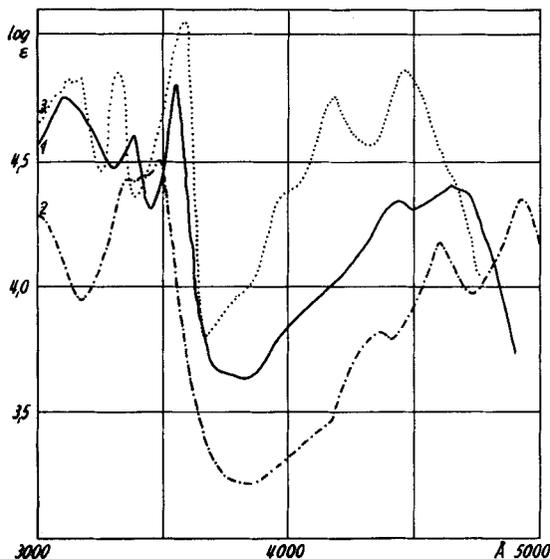


Fig. 2

Spectres UV. :

- 1) Tétrabenzopéropyrène II (solvant: CCl_4 ; positions des bandes en $m\mu$: 311, 338, 355, 444, 465).
- 2) Tétrabenzobisanthène V (solvant: C_6H_6 ; positions des bandes en $m\mu$: 335, 343, 348, 437, 460, 493).
- 3) 4, 5; 11, 12-dibenzopéropyrène (E. CLAR¹⁶).

En résumé, nous avons synthétisé l'hexabenzocoronène I et en avons confirmé la structure. Cet hydrocarbure présente, avec le circumanthracène récemment décrit par CLAR¹⁶), le caractère de condensation aromatique le plus élevé qui soit connu avec exactitude. D'autre part, nous avons isolé un précurseur de I auquel nous avons attribué la structure du tétrabenzopéropyrène II, en nous basant sur son spectre ultra-violet. Enfin, nous avons obtenu un composé moins condensé que I et qui ne présente pas le même squelette carboné. Nos résultats indiquent qu'il s'agit du tétrabenzobisanthène V.

Cette recherche fait partie d'une étude subventionnée par l'UNION CARBIDE CORPORATION, 30 East 42nd Street, N. Y., que les auteurs remercient ici pour son soutien matériel. Une partie des travaux a été effectuée dans les laboratoires de l'Université Libre de Bruxelles (Service de Chimie Organique, Prof. R. H. MARTIN, Directeur). Nous remercions cette dernière pour son hospitalité.

¹⁶) E. CLAR, W. KELLY, J. M. ROBERTSON & M. G. ROSSMANN, J. chem. Soc. 1956, 3878.

Partie expérimentale

A) Synthèse de l'hexabenz-1,12; 2,3; 4,5; 6,7; 8,9; 10,11-coronène (I)
par cyclodéshydrogénation de l'hexaphénylbenzène

L'hexaphénylbenzène a été préparé selon DILTHEY & HURDIG¹⁷⁾. Pour la cyclisation, le mélange intime de 1 g d'hexaphénylbenzène avec 1 g de NaCl et 4,5 g de AlCl₃ est chauffé 2 1/2 h à 120°–130° (température du bain) sous un léger courant d'air sec. La masse noire résultante est versée sur de la glace acidulée, et le précipité, filtré. Le produit brut de réaction est alors traité par HCl (1:4) à l'ébullition pendant 1/2 h, filtré, lavé et séché à l'étuve. On le soumet ensuite à une extraction au soxhlet, par le dioxanne, jusqu'à ce que le liquide d'extraction soit incolore. Ce traitement a pour but de séparer l'hexaphénylbenzène n'ayant pas réagi et des impuretés solubles, fortement colorées. On récupère en moyenne 25% de l'hexaphénylbenzène mis en œuvre.

Par une nouvelle extraction à la pyridine on élimine les dernières traces de produit de départ ainsi que certains produits secondaires fortement colorés et possédant une fluorescence verte (produits partiellement cyclisés?). Le résidu de la seconde extraction est sublimé sous 10⁻⁴ Torr entre 400 et 500°. Le sublimé est réextrait à la pyridine et resublimé plusieurs fois à 500°. L'hexabenzocoronène I assez pur se présente alors sous la forme d'une poudre ocre à fluorescence orangée qui ne fond pas au dessous de 600° et brûle sans laisser de résidu. Rendement 1 à 3%.

Afin d'obtenir I sous forme de cristaux de grosseur convenable pour les études radiocristallographiques, nous avons essayé deux solvants de cristallisation: l' α -méthyl-naphtalène et le pyrène fondu. Les résultats obtenus étant médiocres, nous avons alors effectué la cristallisation par sublimation très lente de la poudre, sous 10⁻⁵ Torr, en tube scellé. Le tube de sublimation est logé dans un four tubulaire horizontal présentant un gradient de température de 50°. La température de la zone la plus chaude est de 500° et I se condense dans la zone froide sous forme de belles lamelles orangées très fluorescentes.

C₄₂H₁₈ (522,58) Calculé C 96,5 H 3,5% Trouvé C 95,6 H 3,7%

Remarque: Le mode opératoire décrit ci-dessus est assez reproductible. Cependant, certains essais nous ont fourni un produit final dont le spectre IR. (fig. 1) était nettement différent de celui de I. Supposant qu'il s'agissait d'un mélange de composés partiellement cyclisés, nous avons retraité la substance obtenue par AlCl₃/NaCl, avec le résultat espéré: après ce second traitement, le spectre du produit était identique à celui de l'hexabenzocoronène.

B) Réaction de la dibenz-1,9; 2,3-anthrone avec Zn/ZnCl₂

1. *Hexabenz-1,12; 2,3; 4,5; 6,7; 8,9; 10,11-coronène (I).* La dibenz-1,9; 2,3-anthrone a été préparée selon CLAR¹⁸⁾. 2 g de dibenzanthrone sont intimement mélangés à 2 g de Zn en poudre et ajoutés à 10 g de ZnCl₂ fondu et préalablement déshydraté sous vide. Le tout est chauffé dans un bain dont on porte la température à 330–350° pendant 45 min. Le mélange réactionnel passe du rouge sombre au noir. On laisse ensuite revenir à température ordinaire et on ajoute 150 ml d'HCl dilué. La suspension aqueuse est portée à l'ébullition et filtrée. Le précipité est lavé à l'eau et séché à l'étuve.

Fractionnement du produit brut: une première extraction au dioxanne bouillant donne un extrait (a) de couleur foncée, à fluorescence verte (1 g). Le résidu de la première extraction est ensuite extrait à la pyridine: extrait (b) brun foncé (env. 0,2 g).

Enfin, le résidu de la seconde extraction est sublimé à 450–500° sous 10⁻⁴ Torr, le sublimé est réextrait à la pyridine, puis resublimé plusieurs fois à 500° sous 10⁻⁴ Torr. On obtient ainsi 50 à 150 mg d'hexabenzocoronène I sous la forme d'une poudre jaune à fluorescence orangée, qui peut être cristallisée par la technique décrite ci-dessus.

C₄₂H₁₈ (522,58) Calculé C 96,5 H 3,5% Trouvé C 96,0 H 3,5%

2. *Tétrabenz-4,5; 6,7; 11,12; 13,14-péropyrène (II).* L'extrait (b) est sublimé sous 10⁻⁴ Torr entre 400 et 430°. On obtient ainsi ca. 50 mg de tétrabenzopéropyrène II qu'on

¹⁷⁾ W. DILTHEY & G. HURDIG, Chem. Ber. **67 B**, 2007 (1934).

¹⁸⁾ E. CLAR, Chem. Ber. **76**, 617 (1943).

crystallise dans le xylène. Le produit cristallisé est chromatographié sur Al_2O_3 dans le xylène. Il se présente alors sous forme de petits cristaux jaune vif, très fluorescents, F. 461–462° (sous vide, non corr.) et solubles dans H_2SO_4 conc. (coloration brun-vert). Ce composé est thermochrome à l'état solide; il vire réversiblement au rouge à 150°

$\text{C}_{42}\text{H}_{22}$ (526,64) Calculé C 95,8 H 4,2% Trouvé C 95,7 H 4,3%

3. *Tétrabenz-1, 2; 3, 4; 8, 9; 10, 11-bisanthène (V)*. L'extrait (a) est chromatographié sur Al_2O_3 dans la pyridine, ce qui le débarrasse de quelques impuretés qui restent fortement adsorbées. Il est ensuite soumis à une sublimation à 180–200° pour éliminer environ 500 mg de dibenzanthrone n'ayant pas réagi. Le résidu de la sublimation est soumis à une cristallisation fractionnée dans la pyridine. Le premier jet donne ca. 50 mg de cristaux rouges de tétrabenzobisanthène V. Après purification par cristallisation dans le xylène et chromatographie sur Al_2O_3 dans le xylène à 65°, on obtient des cristaux F. 381–383° (sous vide, non corr.), solubles dans H_2SO_4 conc. avec une coloration vert foncé.

$\text{C}_{42}\text{H}_{20}$ (524,62) Calculé C 96,2 H 3,8% Trouvé C 96,1 H 4,2%

En concentrant les liqueurs-mères de la cristallisation, on obtient un second jet de cristaux consistant en un mélange de II et V. Une chromatographie sur Al_2O_3 dans le xylène permet de séparer les deux produits: II passe en premier lieu, suivi de V qui a tendance à cristalliser sur la colonne.

Cyclodéshydrogénation du tétrabenzopéropyrène II par $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$. Un mélange de 50 mg de II, 50 mg de NaCl et 225 mg de AlCl_3 est chauffé 30 min à 120°–130°, puis traité par HCl de la manière habituelle. Le produit de réaction est extrait à la pyridine et le résidu de l'extraction (ca. 45 mg) est sublimé sous 10^{-4} Torr. A 450–480° on obtient un sublimé jaune orangé d'hexabenzocoronène I ainsi que le montre son spectre infra-rouge.

Remarques: 1) Lorsque la température de réaction est supérieure à 130°, le spectre du produit obtenu présente une nouvelle bande dans la région de 3,3 μ , ce qui semble indiquer que le produit a subi une hydrogénation partielle. – 2) II n'est pas cyclisé en présence de ZnCl_2 à 350°.

Tentative de cyclodéshydrogénation du tétrabenzobisanthène V par $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$. Le produit rouge isolé de l'extrait (a) décrit plus haut doit être complètement cyclisé, car un essai de cyclodéshydrogénation analogue au précédent, effectué sur cet hydrocarbure, a permis de le récupérer quantitativement.

Nous remercions le Dr H. TSCHAMLER qui a bien voulu se charger de la prise des spectres IR. et UV. Les microanalyses ont été effectuées par Madame FRANCK (Université Libre de Bruxelles). Nous l'en remercions.

Note insérée lors de la correction des épreuves (27.VI.1958). Une courte note de CLAR (Proc. Chem. Soc. 1958, 150), concernant la synthèse de l'hexabenzocoronène par traitement thermique du tétrabenzopéropyrène, lui-même obtenu à partir du 2,3; 7,8-dibenzopériphtène, a paru après l'envoi de notre manuscrit à la Rédaction.

SUMMARY

The synthesis of hexabenz-1,12;2,3;4,5;6,7;8,9;10,11-coronene, using two different reaction schemes is described. The cyclodehydrogenation of hexaphenylbenzene, and the reaction of dibenz-1,9;2,3-anthrone with Zn/ZnCl_2 lead to identical products, the chemical and crystallographic properties of which demonstrate the structure of hexabenzocoronene. Furthermore, two other hydrocarbons have been isolated from the reaction of dibenzanthrone with Zn/ZnCl_2 . The UV. spectrum of the first, and its cyclization to hexabenzocoronene show that it is tetrabenz-4,5;6,7;11,12;13,14-peropyrene. The properties of the second indicate that it is tetrabenz-1,2;3,4,8;9;10,11-bisanthene.

EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES
95, rue Gatti de Gamond, Brussels, Belgium