

Lucette Lepage (1) et Yves Lepage

Laboratoire de Chimie Organique A. U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles, 123, rue Albert Thomas,  
87060 Limoges Cedex, France  
Reçu le 7 Janvier 1978

Le diphenyl-1,4 dibenzyl-2,3 butadiène est un bon précurseur de composés *o*-dibenzylés grâce à des réactions de cycloaddition. Il permet aussi, par cyclisation, une synthèse d'un dérivé du naphtacène en trois étapes à partir de l'oxalate d'éthyle.

L'action du soufre sur divers composés aromatiques *o*-dibenzylés permet d'accéder à des benzo[*c*]thiophènes et même à des naphtho[2,3-*c*]thiophènes; des réactions concurrentes de carbocyclisation avec formation de benzo[*a*]acéanthrylène et de dihydro indéno[2,1-*a*]fluorène sont observées.

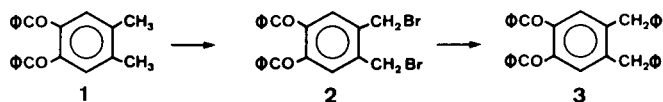
*J. Heterocyclic Chem.*, 15, 1185 (1978)

La formation du cycle thiophénique par action du soufre sur le butane est connue depuis longtemps. Hartough et Meisel (2) ont, en 1954, suggéré l'action du soufre sur l'orthoxylène comme synthèse possible du benzo[*c*]thiophène; mais comme l'indique Iddon (3) en 1972, une telle réaction n'a jamais été réellement effectuée. Nous nous sommes proposés d'étudier l'action du soufre sur quelques composés orthodibenzylés. Nous avons examiné les limites de cette réaction (entre autre: l'encombrement de la molécule dans le cas du dibenzyl-2',3'*p*-terphényle) et nous avons envisagé son extension aux benzologues supérieurs.

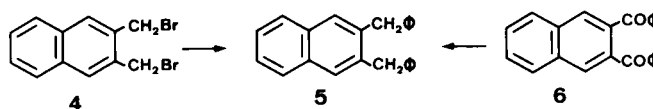
Mis à part l'*o*-dibenzylbenzène lui-même, les composés *o*-dibenzylés utilisés n'étant pas connus, nous en décrivons la synthèse. Nous avons d'autre part effectué quelques réactions de carbocyclisation à partir de ces nouveaux composés.

#### 1. Synthèse de composés orthodibenzylés.

La  $\gamma$ -dicétone *o*-dibenzylée 3, intéressante en vue de réactions de cyclisation, a pu être préparée par condensation du benzène sur le dérivé dibromé 2 obtenu lui-même à partir du composé diméthylé 1 (4).

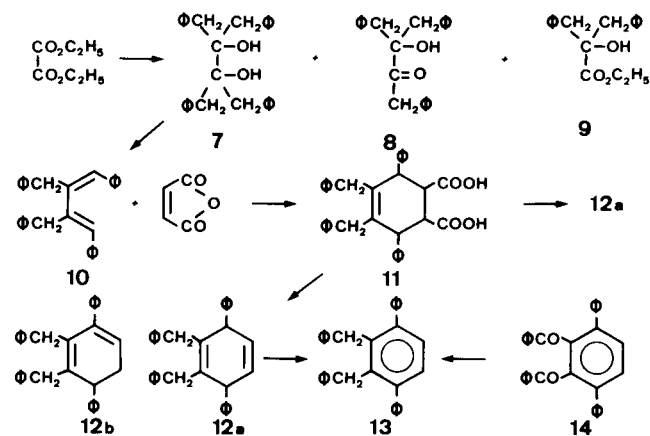


Le dibenzyl-2,3 naphthalène (5) a été obtenu soit par action du bromure de phénylmagnésium sur le dérivé dibromé 4 (5), soit par la méthode préconisée par Baker et coll. (6) dans un cas voisin, par réduction par le sodium dans l'alcool isoamylique du dibenzoyl-2,3 naphthalène (6) (7) (8) en un mélange de dihydronaphthalènes non isolés. L'aromatisation à 260° par le palladium sur charbon, conduit facilement au dibenzyl-naphthalène 5 identique à l'échantillon obtenu par la première voie.



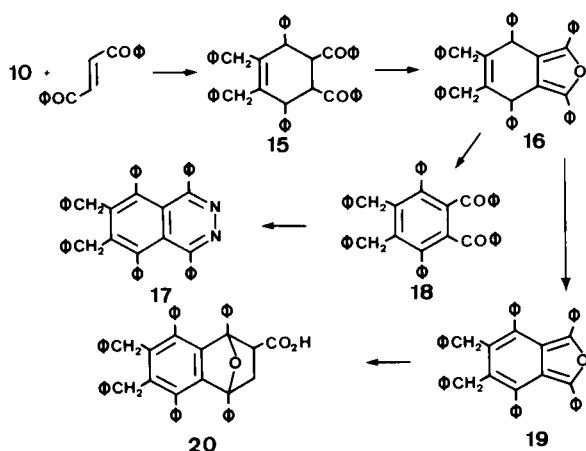
Le dibenzyl-2,3 diphenyl-1,4 butadiène (10) est un bon précurseur de composés dibenzylés, différents phénoles pouvant être condensés avec ce composé. Nous l'avons synthétisé par déshydratation du diol 7 (9) (10). Pour préparer le diol 7 nous avons pensé faire réagir le magnésien adéquat sur l'oxalate d'éthyle selon la méthode générale (11). Signalons toutefois que dans le cas présent, Bouvet (12) n'avait obtenu que le glycolate 9. En opérant dans le benzène et en utilisant un très large excès de magnésien, nous avons obtenu à côté d'un peu de glycolate 9 (10%) des quantités appréciables d' $\alpha$ -cétoalcool 8 (20%) et du diol 7 attendu (25%).

Le diène 10 réagit lentement avec l'anhydride maléique et conduit au diacide cyclohexénique 11 qui, traité par le tétracétate de plomb subit la dégradation oxydante de Grob (13) avec formation principalement du composé 12a comme le montrent le spectre de masse et le spectre de  $^{13}\text{C}$  qui permettent d'exclure la formation de



l'isomère **12b**. Le produit **12a** est facilement aromatisé par le chloranile en dibenzylterphényle **13**, obtenu, par ailleurs, à côté d'autres produits, par réduction du dibenzoyl-2',3' *p*-terphényle **14** (14) à l'aide du sodium dans l'alcool isoamylique. La structure de ce composé **13** a été confirmée tant par son spectre de rmn qui implique une structure symétrique que par ses réactions chimiques étudiées plus loin.

Le diène **10** réagit lentement avec le transdibenzoyl-éthylène pour conduire à la dicétone cyclohexénique **15**. Celle-ci se déshydrate facilement sous l'action des acides en dérivé furannique **16** dont les spectres uv et rmn confirment la structure.



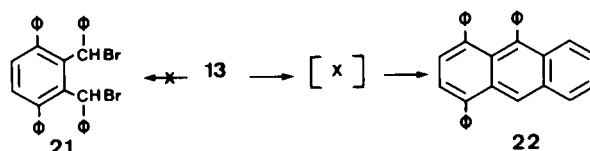
Le furanne **16** s'ouvre facilement en dibenzoyl-2',3'-dibenzyl-5',6' *p*-terphényle (**18**) par action du brome, selon une réaction analogue à celle signalée dans un cas voisin (4). Pour confirmer la structure de ce dérivé du terphényle, nous avons effectué quelques réactions sur lui-même et sur le furanne **16** permettant d'y accéder. Par action de l'hydrazine, la dicétone **18** conduit au dérivé de la phtalazine **17**. D'autre part, le furanne **16** est déshydrogéné par le chloranile en dibenzyl-5,6 tétraphényl-1,3,4,7 isobenzofuranne (**19**). Celui-ci, en solution chloroformique, réagit très rapidement avec l'acide acrylique pour donner le produit d'addition **20**.

## II. Réactions de carbocyclisation.

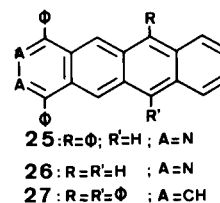
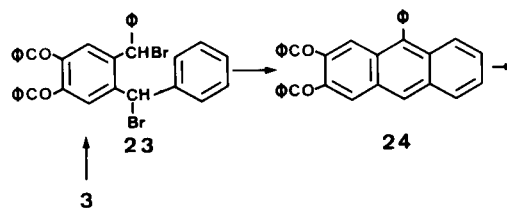
### 1) Cas des dibenzylbenzènes **13** et **3**.

Le dibenzylterphényle **13** dans lequel les groupements benzyles sont proches des phényles, subit facilement des réactions de carbocyclisation. En effet, traité par le *N*-bromosuccinimide, il ne conduit pas au dérivé dibromé

**21** mais à un mélange *x* de produits jaunes mal cristallisés, formé sans doute de triphénylanthracène **22** et de son dérivé bromé vraisemblablement en méso. Traité à l'aide d'hydruure de lithium et d'aluminium, ce mélange *x* conduit au triphénylanthracène **22** qui a pu être identifié avec un échantillon obtenu suivant la technique de la littérature (15).



Dans le cas du dibenzoyl-1,2 dibenzyl-4,5 benzène (**3**), le dérivé dibromé **23** se cyclise facilement par chauffage en dibenzoyl anthracène **24**. Celui-ci, en présence d'hydrazine, permet d'obtenir le diazanaphtacène **25** dont le spectre visible à structure fine est caractéristique des hydrocarbures naphtacéniques, et s'intercale bien entre les spectres uv-visibles du diphenyl-1,4 diaza-2,3 naphtacène **26** (16) et du tétraphényl-1,4,6,11 naphtacène **27** (17).



### 2) Cas du dibenzyl-2,3-diphényl-1,4 butadiène (**10**) et des dibenzyl-naphtalènes.

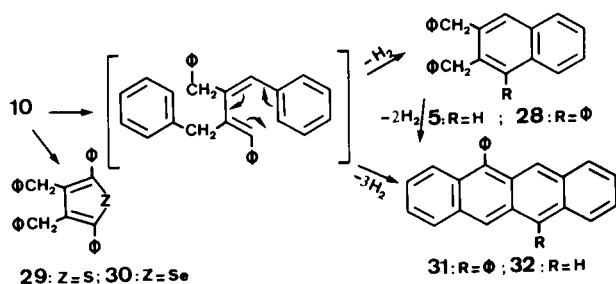
Le diène **10** traité par le *N*-bromosuccinimide conduit à un produit bromé difficilement cristallisable, qui, chauffé, permet d'obtenir le diphenyl-5,11 naphtacène (**31**) (18), isolé pour la première fois par Ch. Dufraisse et M. Loury (19), après une longue suite de réactions et avec un rendement très faible.

Ce diphenyl-5,11 naphtacène (**31**) a été obtenu, aussi, par action du palladium sur charbon à 330° sur le diène **10**. A plus basse température (250°) nous avons pu isoler le dibenzyl-2,3 phényl-1 naphtalène (**28**) déjà décrit (20) qui peut être considéré comme un intermédiaire de la

	Solvant	λ max en nm (log ε)	
<b>26</b> (16)	Chloroforme	290 (5,0)	431 (3,6), 456 (3,8), 485 (3,7)
<b>25</b>	Chlorure de methylene	294 (4,94), 376, 398, 442 (3,64), 465 (3,81), 494 (3,74)	
<b>27</b> (17)	Benzene	298, 420 (3,42)	445 (3,78), 475 (4,08), 508 (4,09)

réaction de cyclisation en naphtacène **31** puisqu'il se cyclise à son tour en diphenyl-5,11 naphtacène (**31**) dans les mêmes conditions que le butadiène **10**. Le dibenzyl-naphtalène **5**, avec le même traitement, conduit au phenyl-5 naphtacène (**32**) déjà connu (21).

Cette réaction de cyclisation déshydrogénante s'explique aisément par un mécanisme concerté circulaire.

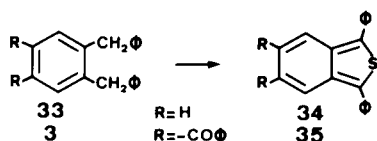


L'action du soufre sur le diène **10** pouvait conduire soit au thiophène **29** par une réaction employée couramment pour la synthèse des thiophènes (22) soit au naphtacène **31** si la cyclisation des benzyles était plus rapide que l'hétérocyclisation. En fait, à 280°, nous obtenons uniquement le thiophène **29** sans qu'il se forme une trace de naphtacène **31** très caractéristique par sa forte fluorescence.

De même, le diène **10**, traité par l'anhydride sélénieux dans l'acide acétique, conduit au sélénophène **30**, comme cela a été déjà observé dans le cas du diméthyl-2,3 diphenyl-1,4 butadiène (23).

### III. Action du soufre sur différents composés ortho-dibenzylés.

L'action du soufre à 270° sur les dibenzyl-1,2 benzènes **33** et **3** permet d'obtenir avec un bon rendement, le diphenyl-1,3 benzo[c]thiophène (**34**) (24) et son dérivé *o*-dibenzylé **35** (25).

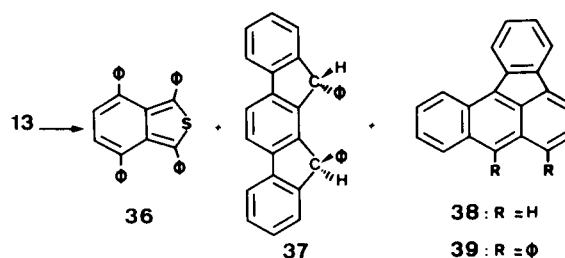


Le dibenzyl-2',3' *p*-terphényle **13** réagit beaucoup plus difficilement avec le soufre que les deux composés précédents. Ainsi, à 270°, pendant 40 minutes, ce composé **13** ne réagit que très partiellement, le seul composé isolé étant le produit de départ.

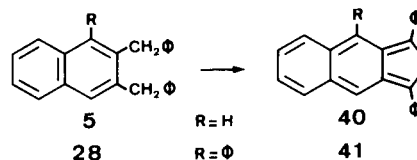
Par contre, après 1/2 heure de chauffage à 310°, nous avons obtenu trois produits, à côté d'une quantité infime

de tétraphényl-1,3,4,7 benzo[c]thiophène (**36**), déjà connu (14); nous isolons deux composés dont l'un, **37**, prépondérant, est identifié (26) à l'isomère à bas point de fusion du diphenyl-11,12 dihydro-11,12 indeno[2,1-*a*]-fluorène (**37**) de A. Etienne et A. Le Berre (27). Ce composé serait l'isomère *trans* (**28**) d'après son spectre de rmn étudié par ces auteurs ( $\delta = 4,45$  ppm pour les 2H non aromatiques), qui ont pu le comparer à celui de l'isomère *cis* ( $\delta = 5,05$  ppm).

Au troisième composé isolé dans cette réaction, nous avons attribué la structure du diphenyl-7,8 benzo[*a*]-acéanthrylène (**39**) du fait de l'analogie de son spectre ultraviolet-visible avec celui de son analogue non phénylé **38** (29).



L'action du soufre sur les deux dérivés **5** et **28** conduit aux naphto[2,3-*c*]thiophènes **40** (30) et **41** (31) déjà connus; le mauvais rendement de la réaction dans ce cas ne saurait surprendre, les composés obtenus étant moins stables que les benzo[*c*]thiophènes.



En conclusion, l'action du soufre sur les dibenzyl-1,2 benzènes non encombrés est une bonne méthode de synthèse de benzo[*c*]thiophènes, par contre, lorsque les substituants benzyles sont proches d'un phényle, la carbocyclisation l'emporte sur l'hétérocyclisation. Ce passage d'ortho-dibenzylbenzènes à des benzo[*c*]thiophènes peut difficilement être étendu aux benzologues supérieurs par suite des conditions trop rudes de la réaction.

D'autre part, les composés *o*-dibenzylés étudiés se prêtent bien à des réactions de carbocyclisation et sont donc des précurseurs intéressants pour la synthèse d'acènes.

	Solvant	$\lambda$ max en nm (log $\epsilon$ )
<b>38</b> (29)	Ethanol	428 (3,91), 363 (3,68), 346 (3,45), 308 (3,90), 256 (4,84)
<b>39</b>	Ethanol	432 (3,7), 370 (3,2), 353 (2,9), 324 (4,0), 308 (4,0), 276 (4,5)

## PARTIE EXPERIMENTALE (32)

(avec la collaboration technique de Mme M. Casteignau)

## Dibenzoyl-1,2 bis(bromométhyl)-4,5 benzène (2).

Le mélange de 22 g de dibenzoyl-1,2 diméthyl-4,5 benzène (1), 23 g de *N*-bromosuccinimide, 0,22 g de peroxyde de benzoyle et 510 ml de tétrachlorure de carbone est chauffé à reflux jusqu'à disparition du *N*-bromosuccinimide (5 heures 30 environ). Après filtration à chaud du succinimide, le filtrat est lavé à l'eau chaude. Après évaporation, le produit 2 cristallise de l'éther, 20 g, Rdt = 60%; F inst. = 138° (tétrachlorure de carbone).

## Dibenzoyl-1,2 dibenzyl-4,5 benzène (3).

A la solution de 22 g de dibenzoyldibromométhylbenzène 2 dans 165 ml de benzène anhydre sont ajoutés 26 g de chlorure d'aluminium. Après une agitation de 18 heures à température ambiante, le mélange réactionnel est versé sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique; après extraction au benzène, évaporation du solvant et lavage à l'éther, 10 g de cristaux incolores sont obtenus, Rdt = 45%; F inst. = 163° (benzène-cyclohexane 50-50); ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1650 et 1665 (C=O).

*Anal.* Calculé pour C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>: C, 87,52; H, 5,62. Trouvé: C, 87,35; H, 5,72.

## Dibenzyl-2,3 naphthalène (5).

- A partir du bis(bromométhyl)-2,3 naphthalène (4).

A une solution bouillante de bromure de phénylmagnésium dans le benzène (préparée à partir de 320 ml de bromobenzène) est ajoutée goutte à goutte une solution de 50 g de composé dibromé 4 dans 600 ml de benzène. Après une ébullition d'une nuit, le mélange est versé sur de la glace additionnée de chlorure d'ammonium; après entraînement à la vapeur d'eau de la phase benzénique, on obtient, après lavage à l'éther, 31 g de cristaux incolores, Rdt = 60%; F inst. = 139° (acétate d'éthyle); uv (chlorure de méthylène)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 265 (4,0), 270 (4,0), 281 (4,0), inflexion 290 (3,8); rnm  $\delta$  ppm: 4 (singulet, 4H), 7,1 à 7,5 (multiplet, 16H).

*Anal.* Calculé pour C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>: C, 93,46; H, 6,54. Trouvé: C, 93,35; H, 6,77.

- A partir du dibenzoyl-2,3 naphthalène (6).

L'ébullition de la solution de 5,3 g de dibenzoyl-2,3 naphthalène (6) (8) dans 540 ml d'alcool isoamylique est entretenue en ajoutant par petites portions 53 g de sodium. Vers la fin de l'addition du sodium, 500 ml d'alcool isoamylique sont ajoutés au mélange réactionnel. Après une ébullition de 2 heures, l'alcool est entraîné à la vapeur d'eau. Après extraction au benzène et évaporation du solvant, l'huile est dissoute à chaud dans du méthanol, après addition de quelques gouttes d'éther, les cristaux de dihydronaphtalènes formés sont essorés, 2,72 g, Rdt = 50%; F inst. = 99° (méthanol).

*Anal.* Calculé pour C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>: C, 92,86; H, 7,14. Trouvé: C, 92,86; H, 7,18.

Dans un tube étroit, sur un mélange de 0,5 g de dihydronaphtalènes et 0,7 g de palladium sur charbon à 5%, est ajouté un tampon de palladium sur charbon. Après un chauffage d'une demi-heure à 260°, on extrait au chloroforme bouillant. Le solvant est évaporé, après lavage à l'éther, on essore 0,38 g de cristaux incolores identiques au composé 5, Rdt = 75%.

## Dibenzyl-2,3 diphenyl-1,4 butanediol-2,3 (7).

A une solution de chlorure de benzylmagnésium dans le benzène (préparée à partir de 207 ml de chlorure de benzyle) est ajoutée goutte à goutte une solution de 36 ml d'oxalate d'éthyle

dilués dans 80 ml de benzène. Après un chauffage à reflux de 17 heures, hydrolyse sur de la glace additionnée de 200 g de chlorure d'ammonium, extraction au benzène, entraînement à la vapeur d'eau, extraction à l'éther, évaporation du solvant et addition de quelques gouttes de méthanol, le diol cristallisé est essoré puis lavé au méthanol. On obtient 28 g de diol 7, Rdt = 27%; F inst. = 120° [F = 120° (9,10)] (méthanol); ir (nujol):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> à 3570 (O-H).

*Anal.* Calculé pour C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>: C, 85,27; H, 7,16. Trouvé: C, 85,43; H, 7,09.

Le filtrat est distillé sous 13 mm de mercure. - une fraction de tête de 1 à 3 ml est recueillie jusqu'à 110°. - A 115°, passe un liquide incolore qui cristallise en aiguilles incolores: 7,2 g de glycolate 9 (33), Rdt = 10%; F = 45° [45,5° (33)]. - De 150 à 200° passe un liquide jaune qui devient de plus en plus visqueux.

Le résidu de distillation (17 g) est le cétoalcool 8 qui cristallise par addition de méthanol, Rdt = 20%; F inst. = 102° (méthanol); rnm  $\delta$  ppm: 2,85 (singulet, 1H=OH);  $\delta_A$  2,95,  $\delta_B$  3,3 [quadruplet, 4H (CH<sub>2</sub> $\phi$  en  $\alpha$  du COH: J = 14 Hz)]; 3,5 (singulet 2H, CH<sub>2</sub> $\phi$  en  $\alpha$  du C=O), 6,8 à 7,5 (multiplet, 15H); ir (nujol):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3520 (O-H), 1690 (C=O).

*Anal.* Calculé pour C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: C, 83,60; H, 6,71. Trouvé: C, 83,51; H, 6,93.

## Dibenzyl-2,3 diphenyl-1,4 butadiène (10).

La solution de 10 g de diol 7 dans un mélange de 40 ml de pyridine et 20 ml d'oxychlorure de phosphore est chauffée au reflux pendant 15 heures, puis versée sur de la glace. Après extraction au benzène, lavage à l'acide chlorhydrique dilué puis au carbonate de soude, le benzène est évaporé. On obtient, après lavage à l'alcool, 7 g de cristaux incolores de fluorescence violette (uv), Rdt = 77%; F inst. = 134° (cyclohexane); uv (cyclohexane)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 297 (4,4); rnm  $\delta$  ppm: 3,9 (singulet, 4H (-CH<sub>2</sub>- $\phi$ ), 6,9 (singulet, 2H éthylénique), 7,1 à 7,3 (multiplet, 20H).

*Anal.* Calculé pour C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>: C, 93,22; H, 6,78. Trouvé: C, 93,33; H, 6,79.

## Acide dibenzyl-4,5 diphenyl-3,6 cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2 (11).

Dans un autoclave, un mélange de 10 g de diène 10 et de 5 g d'anhydride maléique est chauffé à 140° pendant 5 jours. Après extraction à l'acétone et évaporation lente du solvant, les cristaux (8 g) sont lavés à l'éther, recristallisés dans l'acétate d'éthyle, Rdt = 60%; F inst. = 280° (sub.); ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> bande large 3500 à 2500 (O-H), 1720 (C=O).

*Anal.* Calculé pour C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>: C, 81,25; H, 6,02. Trouvé: C, 81,14; H, 6,00.

## Dibenzyl-2',3' terphényle -1,1'-4',1'' (13).

La solution (effectuée à 0°) de 3,25 g de diacide 11 et de 3,45 g de tétracétate de plomb dans 21 ml de diméthylsulfoxyde et 1 ml de pyridine est agitée sous azote, à température ambiante, pendant 16 heures. Les cristaux incolores formés 12a sont essorés (1,6 g), Rdt = 60%; F inst. = 145° (éthanol). Le filtrat précipité par l'eau conduit à un produit différent qui n'a pas été étudié; 12a: rnm <sup>1</sup>H:  $\delta$  ppm: 3 à 4 (quadruplet, J = 16 Hz), 5,6 (singulet) 6,9 à 7,4 (multiplet); rnm <sup>13</sup>C: un CH aliphatique à  $\delta$  = 46 ppm, un CH<sub>2</sub> aliphatique à  $\delta$  = 36 ppm, 3C quaternaires aromatiques ou éthyléniques à 144, 140 et 133 ppm. Un massif de C aromatiques de 126 à 129,7 ppm; masse: M<sup>+</sup> = 412; M<sub>2</sub><sup>+</sup> = 410 important, varie au cours du temps indiquant la présence d'un peu de composé 13.

Une solution de 3,8 g de cyclohexadiène 12a brut et de 2,45 g de chloranile dans 38 ml de xylène est chauffée à reflux pendant 2,5 heures. Après refroidissement on essore 3,6 g de cristaux

incolores de **13**, Rdt = 95%; F inst. = 212° (benzène); rmn (deutériorchloroforme)  $\delta$  ppm: 3,85 (singulet, 4H), 6,9 à 7,2 (multiplet, 22H); uv (chlorure de méthylène):  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 250 (4,2).

*Anal.* Calculé pour C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>: C, 93,62; H, 6,38. Trouvé: C, 93,74; H, 6,44.

#### Dibenzoyl-4,5 dibenzyl-1,2 diphenyl-3,6 cyclohexène-1 (**15**).

On chauffe pendant 60 heures à 135°, en autoclave, un mélange de 0,5 g de diène **10** et 0,305 g de transdibenzoyléthylène. Après extraction à l'acétone chaud, on recueille 0,73 g de produit d'addition **15**, Rdt = 91%; F inst. = 210° (acétone); rmn:  $\delta$  ppm:  $\delta_A$  3,  $\delta_B$  3,5 (quadruplet, J = 16 Hz), 3,7 à 4,4 (multiplet), 6,8 à 7,7 (multiplet).

*Anal.* Calculé pour C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>: C, 88,71; H, 6,15. Trouvé: C, 89,02; H, 6,40.

#### Dibenzyl-5,6 tétraphényl-1,3,4,7 dihydro-4,7 isobenzofuranne (**16**).

La solution de 0,3 g de composé d'addition **15** dans 35 ml d'acide acétique et 6 ml d'acide chlorhydrique est chauffée à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, on essore 0,25 g de cristaux incolores à forte fluorescence violette (uv). Du filtrat versé sur l'eau précipite un produit incolore (0,03 g qui après recristallisation dans l'acide acétique est identifié au précédent), Rdt = 95%; F inst. = 214°; uv (chlorure de méthylène)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 327 (4,38), voisin de celui du diphenyl-2,5 furanne (**34**) (éthanol): 324 ( $\epsilon$ : 29.200); rmn  $\delta$  ppm: 4,9 (singulet, 2H),  $\delta_A$  3,4,  $\delta_B$  3,9 [quadruplet (4H) J = 16 Hz], 7 à 7,4 (multiplet, 30H). Ce quadruplet indique la non équivalence magnétique des  $\phi$ CH<sub>2</sub> en raison de la proximité de carbones assymétriques.

*Anal.* Calculé pour C<sub>46</sub>H<sub>36</sub>O: C, 91,5; H, 6,0. Trouvé: C, 91,38; H, 6,31.

#### Dibenzoyl-2',3' dibenzyl-5',6' p-terphényle (**18**).

A la solution de 1 g de furanne **16** dans 25 ml d'acide acétique, on ajoute 1 g d'acétate de soude puis une solution de 0,18 ml de brome dans 2,3 ml d'acide acétique. On chauffe 10 minutes à reflux, on verse sur l'eau, on essore 0,7 g de cristaux incolores à fluorescence turquoise (uv), Rdt = 70%; F inst. = 230° (acide acétique); uv (éthanol)  $\lambda$  inflexion (log  $\epsilon$ ): 250 nm (4,6).

*Anal.* Calculé pour C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>: C, 89,29; H, 5,54. Trouvé: C, 89,38; H, 5,72.

#### Dibenzyl-6,7 tétraphényl-1,4,5,8 phtalazine (**17**).

A la solution de 0,2 g de dibenzoylterphényle **18** dans 20 ml d'éthanol on ajoute 1 ml d'hydrazine puis on chauffe à reflux pendant 14 heures. Après refroidissement, on essore 0,055 g de diazanaphtalène **17**. Du filtrat versé sur l'eau on récupère 0,11 g du même produit, Rdt = 82%; F inst. = 275° (benzène); uv (cyclohexane)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 248 (4,7), 313 (4,2).

*Anal.* Calculé pour C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>: C, 89,87; H, 5,58; N, 4,56. Trouvé: C, 90,04; H, 5,69; N, 4,50.

#### Dibenzyl-5,6 tétraphényl-1,3,4,7 isobenzofuranne (**19**).

A l'obscurité, on chauffe à reflux pendant 15 heures, une solution de 1 g de furanne **16** et 0,48 g de chloranile dans le minimum de xylène. De la solution orangée refroidie, on essore 0,46 g de tétrachlorohydroquinone. Du filtrat évaporé et lavé à la soude, on recueille 0,36 g de cristaux jaunes à forte fluorescence verte au jour, Rdt = 36%; F inst. = 209° (acétone); uv (chlorure de méthylène)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 330 (3,9), 388 (4,25).

*Anal.* Calculé pour C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>O: C, 91,65; H, 5,70. Trouvé: C, 91,43; H, 5,44.

#### Acide dibenzyl-6,7 époxy-1,4 tétraphényl-1,4,5,8 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène carboxylique-2 (**20**).

A la solution de 0,2 g de l'isobenzofuranne **19** dans 1 ml de chloroforme sont ajoutées 2 gouttes d'acide acrylique. Après un quart d'heure, la fluorescence a totalement disparu, le chloroforme est éliminé, les cristaux sont lavés à l'éther, Rdt = 90%; F inst. = 230° (acétate d'éthyle).

*Anal.* Calculé pour C<sub>49</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>: C, 87,19; H, 5,68. Trouvé: C, 87,26; H, 5,66.

#### Obtention du triphényl-1,4,9 anthracène (**22**) à partir du dibenzyl-2',3' p-terphényle (**13**).

A 0,3 g de dibenzylterphényle **13**, 0,5 g de N-bromosuccinimide et 5 mg de peroxyde de benzoyle sont ajoutés 5 ml de tétrachlorure de carbone. Après 19 heures d'ébullition et traitement habituel, l'huile jaune est chromatographiée sur plaques de gel de silice (G Merck type 60) avec éluions successives au cyclohexane. Les deux premières fractions sont jaunes, la deuxième fraction, après évaporation du solvant, donne quelques mg de triphényl-anthracène **22**, la première fraction traitée par l'hydrure de lithium et d'aluminium (dans 30 ml d'éther pendant 2,5 heures) donne une huile qui est reprise dans l'acide acétique bouillant. On obtient 0,14 g de cristaux jaunes **22**, lavés à l'éther de pétrole, Rdt = 45%; F inst. = 172° [F = 172-174° (**15**)].

#### Dibenzoyl-1,2 bis(bromo $\alpha$ benzyl)-4,5 benzène (**23**).

A 11,5 g de dibenzylbenzène **3**, 9,6 g de N-bromosuccinimide et 0,21 g de peroxyde de benzoyle sont ajoutés 210 ml de tétrachlorure de carbone. Après 7 heures d'ébullition, et traitement décrit pour le composé **2**, on obtient 9,3 g de cristaux incolores, Rdt = 60%; F inst. = 203° (tétrachlorure de carbone).

*Anal.* Calculé pour C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Br, 25,62. Trouvé: Br, 25,90.

#### Dibenzoyl-2,3 phényl-9 anthracène (**24**).

On chauffe à 200° sous vide pendant 45 minutes, 2 g de dérivé dibromé **23**. Après extraction à l'acétone chaud, évaporation du solvant et lavage à l'éther, on obtient 0,93 g de cristaux jaunes, purifiés par chromatographie sur couche mince (élution au chloroforme), Rdt = 63%; F inst. = 207° (acide acétique); uv-visible (chlorure de méthylène)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 303 (4,63), 394 (3,82); ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> à 1660 et 1670 (C=O).

*Anal.* Calculé pour C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: C, 88,29; H, 4,79. Trouvé: C, 87,89; H, 4,76.

#### Triphényl-1,4,6 naphto[2,3-g]phtalazine (**25**).

La solution de 0,1 g de dicétone **24** dans 30 ml de méthanol et une goutte d'hydrazine est chauffée à reflux pendant 20 minutes, après traitement habituel, on obtient 0,09 g de cristaux oranges, Rdt = 90%; F inst. = 278° (benzène).

*Anal.* Calculé pour C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>: C, 89,05; H, 4,84; N, 6,11. Trouvé: C, 89,06; H, 4,85; N, 6,09.

#### Diphényl-5,11 naphtacène (**31**).

A 1 g de diène **10**, 1 g de N-bromosuccinimide et quelques mg de peroxyde de benzoyle sont ajoutés 10 ml de tétrachlorure de carbone. Après une ébullition de 3 heures, et traitement habituel, l'huile jaune est chauffée sous vide à 200° pendant 40 minutes, après lavage à l'éther, on essore 0,19 g de cristaux jaunes de **31** (**18**), Rdt = 19%; F inst. = 301° [F = 301-302° (**19**)].

On chauffe à 330° pendant 20 minutes le mélange de 0,21 g de diène **10** et de 0,63 g de palladium sur charbon à 5%. Après extraction au chloroforme chaud, évaporation et lavage à l'éther, 0,04 g de cristaux jaunes de **31** sont essorés, Rdt = 20%; F inst. = 301°.

#### Dibenzyl-2,3 phényl-1 naphthalène (**28**).

On chauffe à 250° pendant 30 minutes le mélange de 2 g de diène **10** et de 2,6 g de palladium sur charbon à 5%.

Après extraction au chloroforme chaud, évaporation et lavage à l'éther, on obtient 0,49 g de cristaux incolores, Rdt = 25%; F inst. = 164° [F = 162-163° (20)]. Le filtrat contient du diphenyl-5,11 naphtacène.

Phényl-5 naphtacène (**32**).

Un mélange de 0,3 g de dibenzyl-2,3 naphthalène **5** et de 1 g de palladium sur charbon est chauffé pendant 20 minutes à 330°. Après extraction au chloroforme bouillant et évaporation du solvant, l'huile est dissoute à chaud dans l'hexane, les cristaux jaunes obtenus en refroidissant sont lavés à l'éther (0,03 g), Rdt = 10%; F inst. = 192°; [F = 191-192° (21)].

Dibenzyl-3,4 diphenyl-2,5 thiophène (**29**).

Le mélange de 1,10 g de diène **10** et de 0,2 g de soufre est chauffé à 280° pendant 5 minutes. Après refroidissement et lavage au pentane, on essore 1 g de cristaux incolores, Rdt = 85%; F inst. = 151° (éthanol); uv (chlorure de méthylène)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 297 (4,2); rnm:  $\delta$  ppm = 3,86 (singulet, 4H), 7 à 7,4 (multiplet, 20H).

Anal. Calculé pour C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>S: C, 86,51; H, 5,81; S, 7,68. Trouvé: C, 86,21; H, 5,76; S, 7,68.

Dibenzyl-3,4 diphenyl-2,5 sélénophène (**30**).

La solution de 3 g de diène **10** dans l'acide acétique est chauffée pendant 2 heures à reflux avec 2,1 g d'anhydride sélénieux.

La solution filtrée est versée sur l'eau. Le précipité est chromatographié sur colonne d'alumine, après élution au benzène on recueille 0,45 g de fines aiguilles incolores, Rdt = 13%, F inst. = 148° (acide acétique); uv (chloroforme)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 300 (4,2).

Anal. Calculé pour C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Se: C, 77,73; H, 5,22; Se, 17,04. Trouvé: C, 77,53; H, 5,27; Se, 17,26.

Dibenzoyl-5,6 diphenyl-1,3 benzo[c]thiophène (**35**).

Le mélange de 2 g de dibenzoyl-1,2 dibenzyl-4,5 benzène (**3**) et de 0,5 g de soufre est chauffé à 270° pendant 20 minutes. Après extraction au benzène, la solution jaune à forte fluorescence verte est chromatographiée sur colonne de gel de silice. La fraction benzénique jaune est évaporée. Après lavage à l'éther on obtient 1,7 g de cristaux jaunes **35**, Rdt = 80%; F inst. = 227° (benzène); ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1645 et 1665 (C=O); uv-visible (chloroforme)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 299 (4,6), 426 (4,0).

Anal. Calculé pour C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S: C, 82,57; H, 4,48; S, 6,47. Trouvé: C, 82,70; H, 4,60; S, 6,29.

Diphenyl-1,3 benzo[c]thiophène (**34**).

Le mélange de 0,2 g de dibenzyl-1,2 benzène **33** et de 0,085 g de soufre est chauffé pendant 20 minutes à 270°. Après extraction au benzène, évaporation du solvant et chromatographie sur couche mince, avec élution au cyclohexane, on recueille 0,1 g de cristaux jaunes à forte fluorescence verte, Rdt = 45%; F inst. = 120°; F = 118-119° (24); uv-visible (chlorure de méthylène)  $\lambda$  max nm (log  $\epsilon$ ): 259 (4,30), inflexion 270 (4,27), 393 (4,18); (35) (cyclohexane): 223 (4,4), 271 (4,3), 390 (4,2); (24) (chloroforme): 400 nm.

Action du soufre sur le dibenzyl-2',3' p-terphényle (**13**).

Le mélange de 0,8 g de dibenzylterphényle **13** et de 0,3 g de soufre est chauffé pendant 1/2 heure à 310°. L'huile brune est chromatographiée sur une colonne de gel de silice 40 Merck (0,063-0,2 mm). L'élution au cyclohexane conduit à deux

fractions: - celle qui est éluee en dernier, conduit après un lavage au pentane à 0,07 g de cristaux jaunes de diphenyl-7,8 benzo[a]acanthrylène (**39**), Rdt = 8%, F inst. = 200° (acétone). - celle qui passe en premier est chromatographiée sur couche mince (gel de silice G Merck 60) et donne (cyclohexane) une première fraction contenant 0,01 g de cristaux jaunes **36** à forte fluorescence verte, Rdt = 1%; F inst. = 283°; F = 283° (14).

La deuxième fraction permet d'isoler 0,2 g de cristaux incolores de **37**, Rdt = 25%; F inst. = 265° (benzène); F = 266° (27).

Action du soufre sur les dibenzyl-2,3 naphthalènes **5** et **28**.

Le mélange de 0,1 g de composé orthodibenzylé et de 0,04 g de soufre est chauffé à 270° dans un tube étroit, sous azote, pendant 15 minutes. Une chromatographie sur couche mince (gel de silice G Merck 60) avec éluions successives au cyclohexane permet d'isoler de la fraction rouge les naphto[2,3-c]thiophènes qui cristallisent par évaporation de l'éther.

Diphenyl-1,3 naphto[2,3-c]thiophène (**40**).

Ce composé était obtenu en Rdt = 5%, F inst. = 200°; F = 198-202° (30).

Triphenyl-1,3,4 naphto[2,3-c]thiophène (**41**).

Ce composé était obtenu en Rdt = 3%, F inst. = 220°; F = 220-222° (31).

Spectres uv-visibles conformes à la littérature.

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Ce travail constitue une partie de la thèse de Doctorat d'Etat de Sciences Physiques de Lucette Lepage, soutenue à Limoges le 10 Décembre 1976. Il a fait l'objet de trois notes préliminaires à l'Académie des Sciences (9) (25) (36).
- (2) H. D. Hartough et S. L. Meisel, dans "Compounds with Condensed Thiophene Rings", A. Weissberger, Ed., Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1954, p. 167.
- (3) B. Iddon, dans "Advances in Heterocyclic Chemistry", Vol. 14, Academic Press Inc., New York and London, 1972, p. 331.
- (4) R. Adams et M. H. Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 56 (1940).
- (5) M. F. Hebbelynck et R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **59**, 193 (1950).
- (6) W. Baker, J. F. W. McOmie, G. A. Pope et D. R. Preston, *J. Chem. Soc.*, 2965 (1961).
- (7) J. D. Loudon et A. D. B. Sloan, *ibid.*, 3262 (1962).
- (8) B. Serpaud et Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. France*, **5-6**, 539 (1977).
- (9) L. Lepage-Lomme et Y. Lepage, *C. R. Acad. Sci.*, **C**, 272, 2205 (1971).
- (10) W. H. Richardson et K. W. Gunderson, *J. Org. Chem.*, **41**, 2054 (1976).
- (11) A. Valeur, *C. R. Acad. Sci.*, **132**, 833 (1901); *ibid.*, **136**, 694 (1903).
- (12) M. Bouvet, *Bull. Soc. Chim. France*, **202** (1915).
- (13) C. A. Grob, M. Ohta et A. Weiss, *Angew. Chem.*, **70**, 343 (1958).
- (14) E. D. Bergmann, Sh. Blumberg, P. Bracha et Sh. Epstein, *Tetrahedron*, **20**, 195 (1964).
- (15) J. B. Miller, *J. Org. Chem.*, **31**, 4082 (1966).
- (16) A. Verine et Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 1154 (1973).
- (17) R. G. Douris, *Ann. Chim.*, **4**, 479 (1959).
- (18) Le diphenyl-5,11 naphtacène **32** a été identifié avec un échantillon authentique aimablement fourni par M. Le Professeur

Rigaudy que nous sommes heureux de remercier bien vivement.

(19) Ch. Dufraisse et M. Loury, *C. R. Acad. Sci.*, **200**, 1673 (1935).

(20) H. A. Staab, H. A. Kurmeier, *Chem. Ber.*, **101**, 2697 (1968).

(21) Ch. Dufraisse, A. Etienne et R. Bucourt, *C. R. Acad. Sci.*, **233**, 1401 (1951).

(22) A. F. Shepard, A. L. Henne et T. Midgley, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1355 (1934).

(23) M. Peyrot, Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Poitiers, 1973.

(24) Ch. Dufraisse et D. Daniel, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 2063 (1937).

(25) L. Lepage et Y. Lepage, *C. R. Acad. Sci., C*, **278**, 541 (1974).

(26) L'échantillon nous a été aimablement fourni par A. Le Berre.

(27a) A. Etienne et A. Le Berre, *C. R. Acad. Sci.*, **242**, 1493 (1956); (b) A. Le Berre, *Ann. Chim.*, **2**, 371 (1957).

(28) A. Le Berre, communication privée.

(29) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Vol. 2, Academic Press Inc., London, 1964, p. 305.

(30a) M. P. Cava et J. P. Van Meter, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2008 (1962); (b) M. P. Cava et J. P. Van Meter, *J. Org. Chem.*, **34**, 538 (1969).

(31) M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham et M. Behforouz, *ibid.*, **39**, 206 (1974).

(32) Les points de fusion instantanés ont été déterminés au bloc chauffant de Kofler ou de Maquenne. Les identifications de produits ont toujours été faites par trois méthodes différentes; pas de dépression à l'épreuve du point de fusion du mélange,

spectres infrarouge et ultraviolet-visible identiques. Les spectres ir et uv-visibles ont été respectivement enregistrés avec un spectrographe Perkin Elmer 337 et 137 uv. Les spectres de rmn ont été enregistrés dans le deutériochloroforme avec un spectrographe de 60 M Hz avec le tétraméthylsilane comme référence interne; ils ont pu être réalisés grâce à l'obligeance de Mme Combrisson (service de M. Le Professeur Rigaudy) et de Melle Convert (service de M. Le Professeur Basselier) que nous tenons à remercier. Les spectres de masse et de rmn <sup>13</sup>C ont été pris et interprétés au Centre de Spectroscopie Organique de Paris VI. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de Microanalyse du C.N.R.S. ou par M. Dorme et ses collaborateurs ou par M. Léger (Laboratoires R. Bellon) que nous remercions bien vivement.

(33) F. Möller et A. Strecker, *Ann. Chem.*, **113**, 73 (1860).

(34) S. M. King, C. R. Bauer, R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2253 (1951).

(35) "Organic Electronic Spectral Data", Vol. 4, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1958-59, p. 800.

(36) Y. Lepage et L. Lepage-Lomme, *C. R. Acad. Sci., C*, **274**, 2212 (1972).

English Summary.

1,4-Diphenyl-2,3-dibenzylbutadiene is a good precursor of *o*-dibenzylated compounds by cycloaddition reactions. It gives a naphthalene derivative by a three step synthesis from ethyl oxalate. Sulfur treatment of new *o*-dibenzylated aromatic compounds gives benzo[*c*]thiophens, and also naphtho[2,3-*c*]thiophens. Carbocyclization reactions appear with benzo[*a*]acanthrylene and dihydroindeno[2,1-*a*]fluorene formation.