

LES PROPRIETES PHOTOCHEMIQUES DE LA DIAZO-9 ANTHRONE-10 ET

LE CARBENE ANTHONYLIDENE

par Georges Cauquis et Gilbert Reverdy

Laboratoire de Chimie Organique Physique II,

Centre d'Etudes Nucléaires, B.P. n° 269, 38-Grenoble, France

(Received 14 December 1966)

La préparation de la diazo-9 anthrone-10 (I) a été décrite indépendamment de nous¹ par Regitz², Fleming³, Ried et Ritz⁴. Sa décomposition photochimique* dans différents solvants hydrocarbonés convenablement désoxygénés conduit à l'azine de l'antraquinone (III), au bianthronyle (VI), à l'anthrone substituée (VIII) et au dérivé de dimérisation du solvant (VII) (TABLE I).

TABLE I **

solvant, RH	azine, III	bianthronyle, VI	R-R, VII	R-9 anthrone-10, VIII
a benzène	3%	59%	62%	
b toluène	I	56	49	12%
c cyclohexane	0	44		10
d cyclohexène	0	21		59***

* Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une lampe plongeuse à mercure à haute pression "Original Hanau".

** Les pourcentages de la Table I sont proportionnels à la quantité de diazoanthrone se trouvant à l'origine de la formation du produit considéré. Ces pourcentages n'ont pu être calculés pour les composés (VIIIa), (VIIc), (VIIId), les quantités de produits formés n'ayant pu être déterminées avec exactitude. A la suite d'une irradiation dans le benzène, Fleming a isolé également les composés (III), (VI) et (VIIa) (avec, il est vrai, des rendements inférieurs aux nôtres) et détecté le composé (VIIIa).

*** Aucune addition sur la double liaison n'a été observée.

La présence des composés (VI) et (VII), d'une part, la grande sélectivité observée dans le site d'attaque lors de la formation des dérivés (VIIIb) et (VIIId), d'autre part, ne peuvent être expliquées que par l'intervention du carbène anthronylidène se présentant sous sa forme triplet (IIb) et possédant de ce fait quelques-unes des propriétés caractéristiques des radicaux. Après un arrachement du proton le plus faiblement lié à la molécule de solvant par cet intermédiaire biradicalaire (IIb) qui conduit au radical anthronyle (IV) et au radical alkyle ou aryle (V), on obtient par dimérisation le bianthronyle (VI) et l'hydrocarbure (VII) ou, par couplage dissymétrique, le dérivé de substitution (VIII). L'hypothèse d'une insertion directe du singlet (IIa) conduisant au composé (VIII) est à rejeter. En effet, celle-ci s'effectuerait certainement de manière non sélective^{5,10} au niveau des différentes liaisons C-H de la molécule d'hydrocarbure et donnerait par conséquent un mélange d'isomères dans le cas des composés (VIIIb) et (VIIId). La grande sélectivité qui est au contraire observée résulte d'une attaque de l'hydrogène le plus faiblement lié (hydrogène allylique dans le cas du cyclohexène, hydrogène méthylé dans le cas du toluène*), comportement caractéristique des radicaux^{5,6} auquel obéit le biradical (IIb).

D'autre part, d'après le processus généralement admis^{7,8}, on peut penser que la formation d'azine (III) résulte de l'attaque de la diazoanthrone non encore décomposée par le carbène singlet (IIa) doué de propriétés électrophiles.

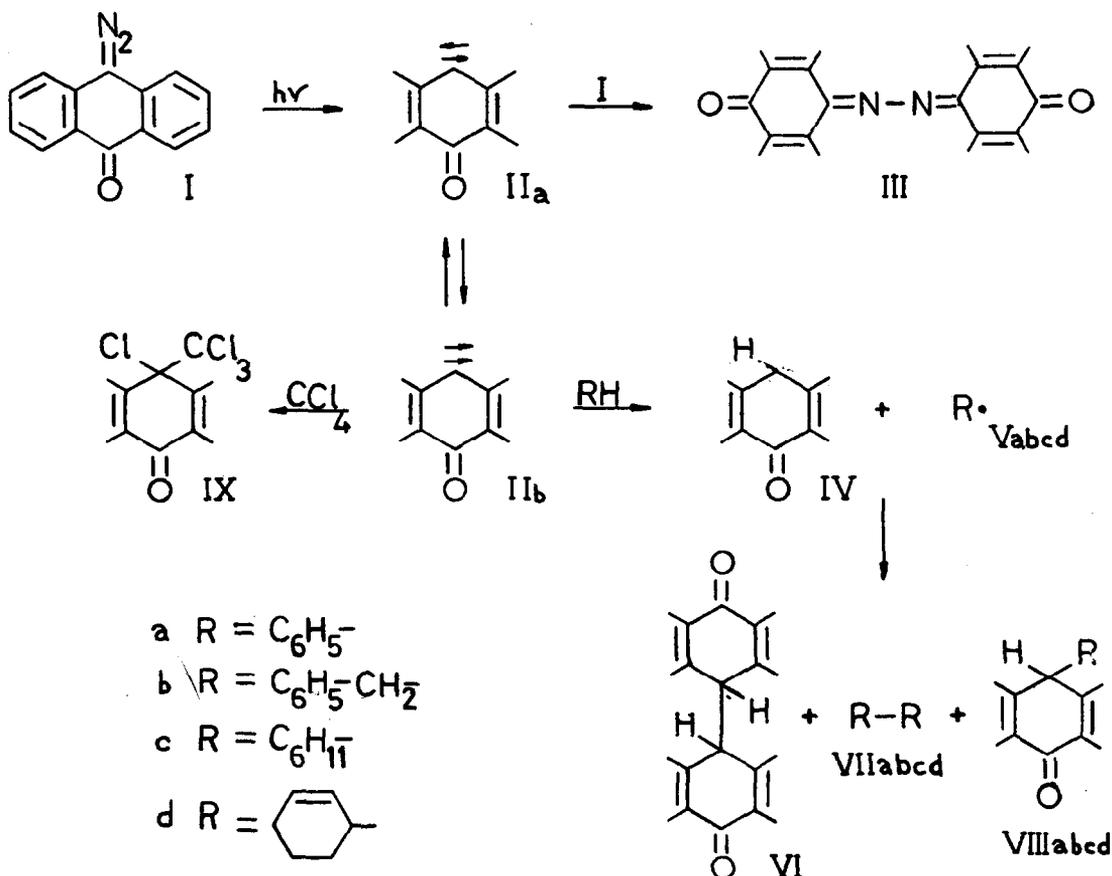
Ces premiers résultats semblent donc indiquer que le carbène (II) est produit sous sa forme singlet (IIa) et subit par la suite une inversion de spin l'amenant à l'état triplet (IIb)**. Ce processus d'inversion de spin qui, de toute évidence, est très rapide en solution⁷ peut prendre de ce fait le pas sur la capture du singlet (IIa) par la diazoanthrone non encore décomposée. Ceci permet d'expliquer l'absence ou les faibles pourcentages d'azine que nous avons constatés mais est apparemment en contradiction avec le résultat obtenu par Fleming³ lors de la photolyse de (I) en milieu benzénique en présence de triphénylphosphine. La formation d'anthronylidènetriphénylphosphorane qui est alors observée s'expliquant

* Sélectivité qui a déjà été observée avec le diphenyldiazométhane par V. Franzen et H.I. Joschek, *Ann.* 633, 7 (1960), dans le cas du cyclohexène et par D. Bethell, D. Whittaker et J.D. Callister, *J. Chem. Soc.*, 2466 (1965), dans le cas du toluène.

** Le spectre R.P.E. du carbène anthronylidène observé par irradiation de (I) à 72° K avec une lampe à vapeur de mercure à haute pression est caractéristique d'un état fondamental triplet (B. Lamotte, Laboratoire de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, communication privée).

par l'attaque électrophile de la triphénylphosphine par le carbène singlet, on doit admettre pour ce dernier une certaine existence. La possibilité d'une reconversion du triplet en singlet doit en fait être envisagée, tout comme dans le cas du diphenylméthylène⁷ ou du méthyl-1 oxindolylène-3⁸.

L'arrachement d'un atome d'hydrogène au solvant sera de ce fait directement compétitif avec la réaction électrophile. En présence d'un fort nucléophile comme la triphénylphosphine l'action du singlet peut prévaloir. Par contre, lors de l'irradiation dans un solvant pur, le faible nucléophile qu'est la diazoanthrone en excès verra son action devancée par la formation du radical anthronyle (IV).



La photolyse dans le tétrachlorure de carbone donne 31% de chloro-9 trichloro-éthyl-9 anthrone-10 (IX) en l'absence totale d'azine. L'arrachement d'un atome de chlore au solvant $[D(Cl_3C-Cl), 68 \text{ Kcal mole}^{-1}]^5$ s'avérant facile, la réaction radicalaire devance sans doute, là encore, l'attaque électrophile du carbène sur la diazoanthrone*.

Ces irradiations ont fourni un certain nombre de produits qui n'étaient pas connus et qui ont été caractérisés par leurs données analytiques et spectrales**.

La cyclohexyl-9 anthrone-10 (VIIIc), $C_{20}H_{20}O$, $F = 99,5^\circ C$ (MeOH) donne entre autre, dans l'I.R. (KBr) deux bandes ν_{CH_2} à 2945 et 2875 cm^{-1} et en R.M.N. $[CDCl_3, \text{réf. } Si(CH_3)_4]$ des protons cyclohexaniques entre 0,60 et 2 p.p.m. et 1 proton dihydroanthracénique à 4,05 p.p.m. (doublet).

L'étude du spectre R.M.N. $(CDCl_3)$ de la (cyclohexène-2 yl)-9 anthrone-10 (VIIIId), $C_{18}H_{18}O$, $F = 95^\circ C$ (C_6H_{12}), permet de conclure que l'on a bien un dérivé de substitution du cyclohexène en α de la double liaison, correspondant à un arrachement de l'hydrogène allylique. En effet, par comparaison avec le spectre R.M.N. du cyclohexène⁹, on attend 3 protons allyliques et 4 déblindés par rapport aux 4 protons β -méthyléniques et l'intégration du spectre dans la région 0,9 - 3 p.p.m. indique bien la présence de 7 protons se répartissant en trois groupes dans les rapports 4 : 2 : 1 (4 protons β -méthyléniques entre 0,90 et 1,45 p.p.m., 2 protons allyliques entre 1,5 et 1,9 p.p.m., 1 proton allylique fortement déblindé sous l'effet du substituant anthronyle entre 2,4 et 2,9 p.p.m.). Le spectre R.M.N. montre également, à côté de protons anthracéniques, 2 protons vinyliques à 5,70 p.p.m. et 1 proton dihydroanthracénique à 4,20 p.p.m. (doublet).

La chloro-9 trichlorométhyl-9 anthrone-10 (IX), $C_{15}H_8Cl_4O$, $F = 169^\circ C$ (C_6H_{12}), donne dans l'I.R. (KBr) : 775 et 720 cm^{-1} (C - Cl), et en R.M.N. $(CDCl_3)$: 4 protons aromatiques en position normale ($\delta = 7,45$ à 7,85 p.p.m.) et 4 protons aromatiques déblindés par le voisinage des groupes carbonyle et trichlorométhyle ($\delta = 8,15$ à 8,5 p.p.m.).

Lors de l'irradiation dans le benzène, $[D(C_6H_5-H), 102 \text{ Kcal mole}^{-1}]^5$ ou dans le toluène $(C_6H_5CH_2-H)$, 78 $\text{Kcal mole}^{-1}]^5$, 3% et 1% d'azine étaient obtenus. L'arrachement plus facile du proton rendait effective la compétition des deux réactions.

La séparation des différents produits de réaction a été faite par chromatographie sur gel de silice G Merck. L'absence de l'anthraquinone (III), le bianthronyle (VI), le biphenyle (VIIa), le bibenzyle (VIIb) ont été caractérisés par comparaison avec des échantillons de références. L'absence de l'anthrone-10 (VIIIc) et de (VIIIId) a été confirmée par l'étude des spectres I.R. La phényl-9 anthrone-10 (VIIIa) ne supportant pas la chromatographie, sa formation lors de l'irradiation a été mise en évidence par comparaison des spectres I.R. des produits de sa transformation avec ceux des produits obtenus par chromatographie d'un échantillon de référence, effectuée dans les mêmes conditions.

La benzyl-9 anthrone-10 (VIIIb) n'a pu être isolée. Par chromatographie sur gel de silice, (VIIIb) est transformée en benzyl-9 hydroperoxy-9 anthrone-10, $C_{21}H_{16}O_3$, $F_{déo} = 155^{\circ}C$ (éther de pétrole, $40^{\circ} - 60^{\circ}$), qui n'était pas connue et qui a été caractérisée par ses données analytiques et spectrales ainsi que par sa réduction en benzyl-9 hydroxy-9 anthrone-10 à l'aide de la triphénylphosphine. On remarque notamment dans l'I.R. (KBr) une bande large de polymérisation ν_{OH} à 3350 cm^{-1} qui donne lorsque le spectre est pris en solution dans CS_2 une bande fine ν_{OH} à 3530 cm^{-1} , et en R.M.N. ($CDCl_3$) 2 protons benzyliques à $\delta = 3,17$ p.p.m. et 1 proton hydroxylique à $\delta,38$ p.p.m., déplacé par l'acide trifluoroacétique.

Bibliographie

- (1) G. Cauquis, G. Reverdy et M. Rastoldo, Compt. Rend., 260, 2259 (1965).
- (2) M. Regitz, Chem. Ber., 97, 2742 (1964).
- (3) J.C. Fleming, Thèse (1964), Dissert. Abs., XV, 6958 (1965).
- (4) W. Ried et M. Ritz, Ann., 691, 50 (1966).
- (5) C.J.M. Stirling, Radicals in Organic Chemistry, Oldbourne Press, Londres (1965), p. 74, 137 et 167.
- (6) A.F. Trotman-Dickenson, in Advances in Free Radical Chemistry, G.H. Williams, éd., Logos Press, Londres (1965), Vol. I, p. 31.
- (7) D. Bethell, D. Wittaker et J.D. Callister, J. Chem. Soc., 2466 (1965).
- (8) E.J. Moriconi et J.J. Murray, J. Org. Chem., 29, 3577 (1964).
- (9) K.B. Wiberg et B.J. Nist, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1226 (1961).
- (10) P.P. Gaspar et G.S. Hammond, in W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York (1964), p. 257.