

ACTION DU BENZYNE SUR LE VINYL-9 ANTHRACENE

H. BOUAS-LAURENT, R. LAPOUYADE et Mme F. MOULINES

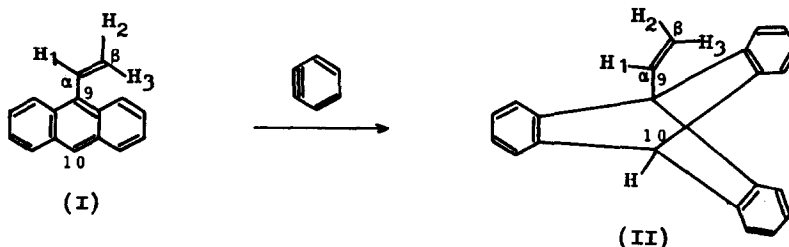
Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de BORDEAUX
351, Cours de la Libération, 33 -TALENCE- FRANCE

(Received in Belgium 20 June 1967)

Le benzyne réagit sur le styrène pour conduire, selon W.L. DILLING, au phényl-9 dihydro-9,10 phénanthrène (1). L'auteur admet que la réaction débute par une réaction de Diels-Alder, mettant en jeu la double liaison vinylique du styrène. En effet, le groupe vinyle et le noyau benzénique peuvent être coplanaires (2).

Il n'en est pas de même pour le vinyl-9 anthracène, comme on l'a montré par spectroscopie infrarouge et ultraviolette (3). Il était donc exclu de s'attendre à une participation de la double liaison du type diénique dans l'action du benzyne sur le vinyl-9 anthracène (I). Mais parmi les possibilités les plus vraisemblables, on pouvait envisager une compétition entre l'addition du benzyne en α - β ou en 9-10 (fig.1) conduisant respectivement à un dérivé du cyclobutane ou à un dérivé du triptycène (II).

FIG. 1



Par addition de benzyne, préparé selon G. WITTIG, au vinyl-9 anthracène en excès (5,8 g : 0,0248 mole) et, en utilisant le mode opératoire décrit pour la synthèse du triptycène (4), on obtient, après deux chromatographies sur alumine (solvant et éluant : pentane) :

- a) l'orthofluorodiphényle (Rdt : 3,7 %) identifié à un échantillon authentique par son point de fusion (72°) et son spectre U.V..
- b) le vinyl-9 triptycène recristallisé dans l'alcool (II) F : 172° (refond à 182-183°, Rdt 21 %).
- c) le triphénylène F : 198° (Rdt 11 %). Signalons enfin la présence, en très faible quantité, d'un composé blanc, très peu soluble, à haut point de fusion, non identifié.

Le vinyl-9 triptycène a été caractérisé par l'analyse élémentaire ($C_{22}H_{16}$: calc : % C 93,62 ; H 6,38 ; tr. % C 93,84 ; H 6,49), les données spectroscopiques (décrites plus loin) et, pour lever toute ambiguïté, recoupe-ment de structure. En effet (II), hydrogéné sur Ni de Raney (pression ordi-naire, en solution alcoolique à 60°) conduit, avec un rendement de 97 % à l'éthyl-9 triptycène (F : 184°) identifié à un échantillon authentique (point de fusion du mélange, spectres I.R., R.M.N.). Ce dernier a été obtenu par ac-tion du benzyne sur l'éthyl-9 anthracène dans les conditions décrites plus haut. ($C_{22}H_{18}$ calc. % C 94,29 ; H 5,71 ; tr % C 94,22 ; H 5,93).

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les spectres d'absorption infrarouge et ultraviolette de (II) pos-sèdent les bandes caractéristiques d'un triptycène (5). La résonance magnétique nucléaire a permis de caractériser le groupe vinyle (2,6). Les deux protons portés par le carbone β (fig. 1) ainsi que le proton fixé en C_{10} (323 Hz) ont pu être dosés par rapport aux autres protons de la molécule, (fig.2).

L'examen des signaux des protons vinyliques nous a conduits à enre-gistrer les spectres du styrène, et du vinyl-9 anthracène (fig. 3) dans les mêmes conditions en vue d'une étude comparée pour l'attribution des pics.

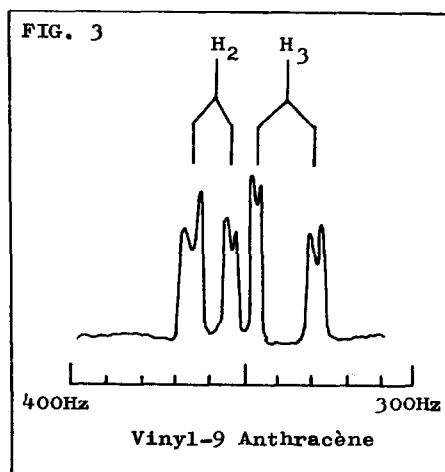
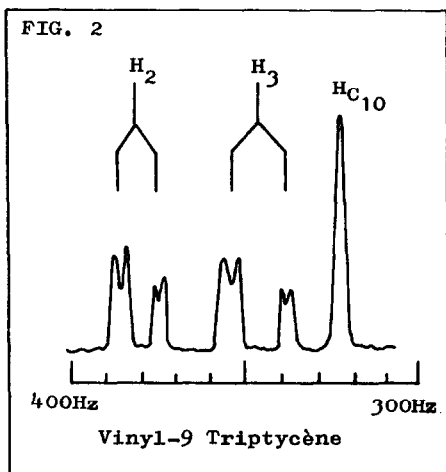
Les déplacements chimiques des protons H_2 et H_3 peuvent être déter-minés en considérant, en première approximation, l'ensemble des trois protons H_1 , H_2 , H_3 comme un système A M X (7). Ceci nous a permis de calculer la posi-tion des signaux des protons H_2 et H_3 ; le signal du proton H_1 se situe dans le massif aromatique pour (I) et (II). Les résultats sont rassemblés dans le ta-bleau I.

TABLEAU I

	δ_{H_2}	δ_{H_3}	$J_{H_1H_2}$ (cis)	$J_{H_1H_3}$ (trans)	$J_{H_2H_3}$ (gem)
Styrène	312	342	11	17,5	1,4
Vinyl-9 A	359,5	337	11,5	18	2,1
Vinyl-9 T	381	346,5	11,5	18,5	2

A = anthracène Appareil VARIAN A 60 Solvant : $CDCl_3$, conc. 5 %
 T = triptycène Température : 30° Réf. interne TMS ($\delta = 0$)
 δ et J en Hz

On note que dans le styrène, où le groupe vinyle peut être coplanaire au noyau benzénique, le proton H_2 est plus blindé que le proton H_3 . C'est le contraire pour (I) et (II). Sur les modèles moléculaires, on remarque que l'encombrement stérique des groupements en péri interdit la coplanarité du vinyle et des noyaux aromatiques, si bien que le proton H_2 doit être plus déblindé (fig. 4).



Parmi tous les dérivés substitués du styrène étudiés, seuls certains dérivés disubstitués en 2,6 présentent l'inversion des déplacements chimiques des protons H_2 et H_3 (8,9). Cette observation paraît en accord avec nos résultats.

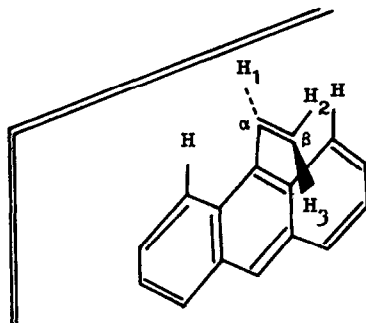


FIG.4

La formation de vinyl-9 triptycène (II) comme produit principal (10) de la réaction du benzyne avec (I) est à rapprocher d'autres réactions du vinyl-9 anthracène : a) soumis à l'irradiation ultraviolette (en solution dans l'éther) celui-ci ne subit pas une polymérisation vinylique, mais se dimérise par les sommets méso (11) ; b) il donne aisément un composé d'addition en méso avec l'anhydride maléique (12).

REFERENCES

1. W.L.Dilling, Tetrahedron Letters, 939 (1966).
2. C.N.Banwell et N.Sheppard, Mol. Phys., 2, 351 (1960).
3. H.Bouas-Laurent, Thèse, Bordeaux, p. 22 et 91 (1964).
4. G.Wittig, Org.Syntheses, 39, 75 (1959).
5. W.Theilacker, K.Albrecht et H.Uffmann, Chem. Ber., 428 (1965).
6. T.Shaeffler, Can.J.Chem., 40, 1 (1962).
7. J.Dédier, Communication privée.
8. W.Bruegel, Th.Ankel et F.Krueckeberg, Z.Elektrochem., 64, 1121 (1960)
9. Gurudata, J.B.Stothers et J.D.Taiman, Can.J.Chem., 45, 731 (1967).
10. Ceci n'exclut pas la formation éventuelle d'un dérivé du cyclobutane.
11. R.Lalande, R.Calas et H.Bouas-Laurent, C.R.Acad.Sci., 249, 706 (1959).
12. J.F.Guye-Vuilleme, Promotions Arbeit n° 3329 E.T.H. Zürich Verlag P.G.Keller Winterthur, p. 33 (1965).