

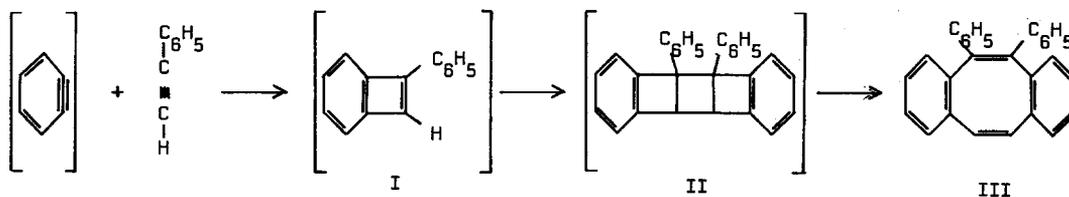
Cycloaddition du déhydrobenzène sur les ynamines et  
sur les dérivés benzocyclobutadiéniques, intermédiaires de la réaction

Jacqueline Ficini et Alain Krief

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse  
8, rue Cuvier - Paris (5e)

(Received in France 16 May 1968; received in UK for publication 1 July 1968)

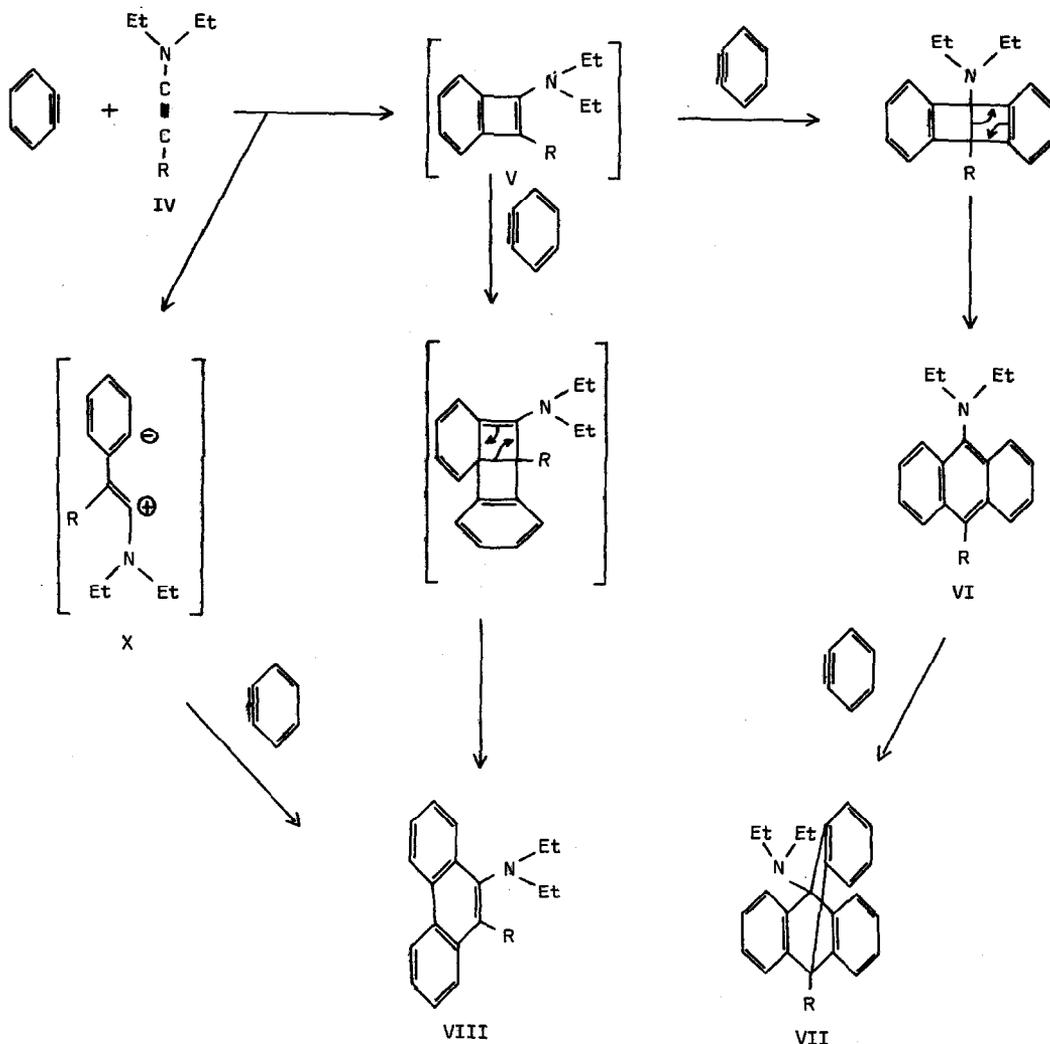
La cycloaddition des alcynes sur le déhydrobenzène est une des méthodes permettant d'engendrer, sans équivoque, les benzocyclobutadiènes (1). Sans être isolés, ces dérivés sont, en effet, piégés dans le milieu réactionnel sous forme de dimères se réarrangeant en cyclo-octatétrènes substitués du type III. Les exemples décrits dans la littérature sont, néanmoins, limités à quelques cas particuliers (1a) ; c'est ainsi, par exemple, que le phénylacétylène réagit sur le benzyne, pour donner le cyclo-octatétrène III, accompagné de 0,5 % de phénanthrène, alors que le diphénylacétylène reste totalement inactif.



Il était possible que les ynamines,  $\text{R-C}\equiv\text{C-N}(\text{Et})_2$ , puissent être utilisées avec profit comme précurseurs d'aminobenzocyclobutadiènes du type V, particulièrement bien stabilisés quand  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ , par délocalisation dans le système bicyclique conjugué donneur et accepteur d'électrons, ainsi que Roberts l'a suggéré pour le cyclobutadiène (2) ; mais il fallait que les ynamines ne suivent pas la voie inattendue de leur analogue oxygéné, l'éthoxyacétylène (2) qui conduit par réaction avec le benzyne à l'o. éthoxy-phénylacétylène.

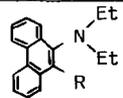
En fait, les ynamines IV ( $R=C_6H_5$  et  $CH_3$ ) (3) ont conduit par cycloaddition avec le benzyne préparé par action du magnésium sur l'o. bromo-fluoro benzène dans le THF, à plusieurs types d'adduits : un dérivé anthracénique VI, un dérivé phénanthréniq VIII et un dérivé du trypticène VII.

Nos résultats expérimentaux peuvent être schématisés de la façon suivante :



Lorsque le benzyne est engendré à basse température par réaction du butyllithium sur le fluoro-benzène, il se forme en majorité du triphénylène ( $F=196^\circ$ , Litt (4),  $F=199^\circ$ ), et il reste de l'ynamine.

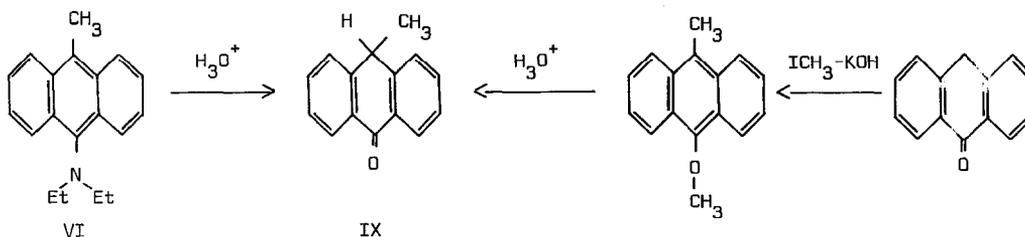
Les caractères physiques des différents adduits, inconnus jusqu'alors dans la littérature à notre connaissance, sont consignés dans le tableau suivant :

Anthracènes VI 					Phénanthrènes IX 					Trypticène VII	
R	Rdt	F° C	U.V. (Ethanol)		Rdt	F° C	Picrate F°	U.V. (Ethanol)		Rdt	F° C
			λmax	ε				λmax	ε		
CH <sub>3</sub>	35 %	46°	252	85 500	10 %	liquide isolé par chromatographie sur colonne	172° (inst)	248	épaulement 41 000 ép (5 300)	5 %	238°
			259	103 000				254			
			342	2 600				296			
			357	4 500							
			376	7 000							
			396	7 000							
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10 %	112°	256	84 000	16 %	158°		247	épaulement 50 000 ép (5 900)		
			341	2 800			255				
			356	5 000			295				
			374	7 300							
			395	7 500							

Le N,N diéthylamino-9 méthyl-10 phénanthrène, qui est un liquide, a été comparé à un échantillon authentique engendré par la diéthylation, à l'aide du diéthylphosphonate d'éthyle selon (5), de l'amino-9, méthyl-10 phénanthrène (F=141°), préparé par la méthode de Bradscher (6).

Le temps de rétention en chromatographie gazeuse, ainsi que les spectres IR, UV et RMN de ces deux échantillons, d'origine différente, sont identiques, et le point de fusion du mélange des picrates permet de contrôler leur identité.

D'autre part, le N,N diéthylamino-9 méthyl-10 anthracène VI (R=CH<sub>3</sub>) a été hydrolysé en milieu acide, en méthyl-9 anthrone IX, comparable à la cétone préparée selon (7) à partir de l'anthrone.



Nous avons également vérifié que l'action du benzyne, sur le N,N diéthylamino-9 méthyl-10 anthracène VI ( $R=CH_3$ ) conduit bien à un adduit analogue au trypticène VII ( $R=CH_3$ ) isolé lors de la réaction du benzyne sur le N,N diéthylamino-1 propyne-1.

Le mécanisme de la réaction des ynamines sur le benzyne est donc tout à fait différent du processus suivi par leur analogue oxygéné, l'éthoxy-acétylène (1a).

De plus, contrairement aux résultats obtenus avec les carbures acétyléniques (1a), l'intermédiaire benzocyclobutadiénique V a été piégé dans notre cas, non par réaction de dimérisation, mais par cycloaddition avec une nouvelle molécule de benzyne qui engendre les amino-9, alcoyl ou aryl-1 anthracène VI.

Enfin, l'origine des amino-phénanthrènes VIII est intéressante ; elle est différente de celle du phénanthrène isolé en petites quantités lors de la réaction du phénylacétylène sur le benzyne (1a); ces dérivés VIII correspondent, en effet, à la réaction de 2 molécules de benzyne pour une molécule d'ynamine. Ils peuvent provenir d'une réaction de type Diels-Alder, entre le benzocyclobutadiène et une nouvelle molécule de benzyne. Mais, on ne peut, à priori, savoir, ainsi que nous l'avons déjà signalé dans le cas de l'action des ynamines sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle (3), si la réaction ne procède pas, par l'intermédiaire d'un ion dipolaire du type X. Le mécanisme de cette réaction est à l'étude.

#### Bibliographie

- 1) a) M. Stiles, U. Burckhardt et A. Haag - J. Org. Chem., 27, 4715 (1962).  
b) M. Stiles et U. Burckhardt - J. Am. Chem. Soc., 86, 3396 (1964).  
c) M.P. Cava et M.J. Mitchell - Cyclobutadiene and related compounds - p. 180 - Academic Press - New-York (1967).
- 2) J.D. Roberts - Chem. Soc. Special Publication, 12, 111 (1958).
- 3) J. Ficini et C. Barbara - Bull. Soc. Chim., 2787 (1965).  
H.G. Viehe - Revue d'Ensemble - Ang. Chem. Int. Ed., 6, 767 (1967).
- 4) H. Heaney et I.T. Millar - Organic Synthese, 40, 105 (1960).
- 5) T.L. Fletcher, M.E. Taylor et W. Dahl - J. Org. Chem., 20, 1021 (1955).
- 6) C.K. Bradsher, E.D. Little et D.J. Beavers - J. Am. Chem. Soc., 78, 2153 (1956).
- 7) a) K.H. Meyer et Schlöner - Lieb. Ann., 420, 132 (1920).  
b) E. Barnett et M.A. Matthews - Ber., 59, 567 (1926).