

PHOTOADDITION D'ANTHRACENE ET DE DERIVES DE L'ANTHRACENE
AU BENZO [a] ANTHRACENE

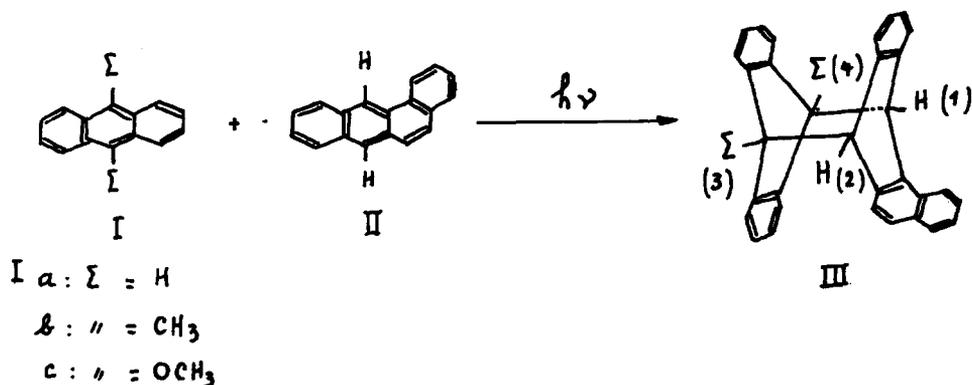
R. LAPOUYADE, A. CASTELLAN et H. BOUAS-LAURENT

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

(Received in France 28 July 1969; received in UK for publication 1 August 1969)

Nous avons déjà montré (1, 2, 3) que la photodimérisation croisée, en série anthracénique, était fortement favorisée par l'interaction donneur-accepteur. Ainsi l'irradiation d'un mélange équimoléculaire de diméthyl-9,10 anthracène et de cyano-9 anthracène conduit, dans des conditions douces, presque exclusivement au photodimère mixte (3). On pouvait envisager d'étendre ces expériences à d'autres hydrocarbures aromatiques, notamment au benzo [a] anthracène dont le photodimère est connu (4, 5) ; en effet, l'existence de l'exciplexe (complexe activé (6)) du diméthyl-9,10 anthracène (Ib) et du benzo [a] anthracène (II) (7) laissait présumer la formation du photoadduit (IIIb) correspondant, par irradiation d'un mélange de (Ib) et (II).

Nous décrivons nos premiers résultats concernant l'obtention de (IIIb), des photoadduits de diméthoxy-9,10 anthracène (Ic) et d'anthracène (Ia) au benzo [a] anthracène (II) ainsi que les données physico-chimiques permettant d'établir leur structure.



Des mélanges équimoléculaires de Ia ($3 \cdot 10^{-2}$ mole l^{-1}), Ib ($2 \cdot 10^{-2}$ mole l^{-1}) ou Ic ($2 \cdot 10^{-2}$ mole l^{-1}) et II en solution dans l'éther, dégazé par barbotage d'argon, ont été irradiés, à 26°C, dans une fiole en Pyrex, avec une lampe à mercure HPK 125 w. Après séparation éventuelle de photodimères vrais, très peu solubles, les photoadduits ont été recristallisés dans l'hexane ou le méthanol. Les autres données expérimentales sont rassemblées dans le tableau suivant :

	Durée d'irradiation	Rdt %	F inst.	Zone de fusion de III décomposé	F du mélange authentique I + II
IIIa	44 h	35	280°	142-185°	143-183°
IIIb	12 h	20	260°	124-148°	125-150°
IIIc	24 h	≈ 35	225°	-	-

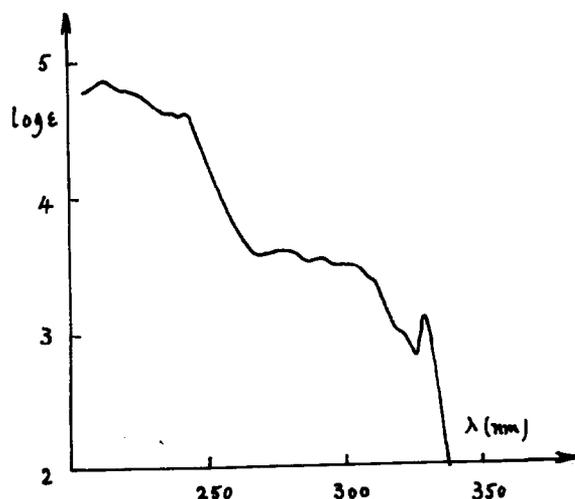
Les composés III ont été caractérisés par l'analyse centésimale (pour IIIa et IIIb), l'étude de leur décomposition thermique ainsi que leurs données spectrales.

1 - La décomposition thermique (pour IIIa et IIIb) régénère le mélange mole à mole des deux composés de départ dont la zone de fusion (tableau ci-dessus) et le spectre infrarouge KBr ^{en} sont identiques à ceux d'un mélange équimoléculaire authentique.

2 - Données spectrales :

a) Les spectres d'absorption ultraviolette des photoadduits (III) présentent des massifs caractéristiques d'un noyau naphthalénique disubstitué en -2,3 et d'un noyau benzénique orthodisubstitué (voir spectre de IIIb ci-après). Ils s'apparentent au spectre du benzo-3,4 fluorène (8).

b) Les spectres de masse (enregistrés sur AEI, MS 12) des trois photoadduits contiennent les pics moléculaires à m/e : 406 (IIIa), 434 (IIIb), et 466 (IIIc) ainsi que des pics intenses attribuables aux composés de départ I et II.



c) les spectres infrarouges présentent, comme les photodimères anthracéniques mixtes, trois bandes de moyenne intensité entre 1450 et 1470 cm^{-1} .

d) les spectres de R.M.N., enregistrés en solution dans DCCl_3 sur Varian A 60 A (IIIa) et Perkin Elmer R 12 (IIIb et IIIc) ont été étudiés dans la région des protons aliphatiques (réf. interne : TMS).

- Anthracéno-9,10 tétrahydro-9,10,11,16 benzo[a]anthracène (IIIa) : on a établi, par découplage de spin, que les protons H (1) et H (4) constituent un spectre AB ($J = 11$ Hz), les déplacements chimiques étant respectivement δ : 5,40 et 4,67 ppm ; en effet, le proton H(1), plus proche du noyau naphthalénique, est plus fortement déblindé que H(4). Les protons H(2) et H(3) forment également un système AB ($J \approx 11$ Hz) dont les raies centrales sont très rapprochées, les déplacements chimiques correspondant respectivement à δ : 4,70 et 4,65 ppm. Notons, pour comparaison, que les quatre protons méso du dianthracène émettent un signal à δ : 4,56 ppm (solvant HCCl_3) (9).

- Diméthyl-9,10 anthracéno-9,10 tétrahydro-9,10,11,16 benzo[a]anthracène (IIIb)

On observe un signal à δ : 2,30 ppm (3 H) dû au CH_3 (n° 4 -voir formule III) plus fortement déblindé par le noyau naphthalénique que le CH_3 (n° 3) qui a pour δ : 2,20 ppm (3 H).

Les pics à δ : 4,08 ppm (1H) et 4,83 ppm (1H) sont attribués respectivement aux protons H(2) et H(1) par analogie avec les signaux des protons en 7 et 12 du dihydro-7,12 benzo[a]anthracène (10).

- Diméthoxy-9,10 anthracéno-9,10 tétrahydro-9,10,11,16 benzo[a]anthracène (IIIc)

Il apparaît un pic unique à δ : 3,53 ppm (6 H) correspondant aux deux groupes OCH_3 (n°s 3 et 4) car les CH_3 sont plus éloignés du noyau naphthalénique

que dans le cas précédent. Pour les mêmes raisons que celles qui ont été exposées plus haut, les signaux à δ : 5,13 ppm (1H) et 4,42 ppm (1H) sont attribués respectivement aux protons H(1) et H(2).

En résumé, nous avons isolé et décrit les premiers photoadduits de l'anthracène et de deux de ses dérivés au benzo[a]anthracène. Ces composés sont accessibles grâce à une technique opératoire simple.

Signalons que nous avons également obtenu les photoadduits de Ib et Ic au tétracène ; nous les décrirons ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE, Comptes rendus Acad.Sci., 264, 1061 (1967), série C.
2. R. LAPOUYADE, A. CASTELLAN et H. BOUAS-LAURENT, Comptes rendus Acad.Sci., 268, 217 (1969), série C.
3. H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE, Chem. Comm. (1969) à paraître.
4. A. SCHONBERG et al. J.chem.Soc. a) 2126 (1948) ; b) 1039 (1949).
5. S. SINGH et C. SANDORFY, Can. J. chem. 47, 257 (1969).
6. J.B. BIRKS, Nature, 214, 1187, (1967).
7. E. OBYKNOVENNAYA et A.S. CHERKASOV, Optika i Spectroskopiya, 24, 46 (1968).
8. H.H. JAFFE et M. ORCHIN, Theory and Applications of ultraviolet Spectroscopy, J. WILEY, New-York, 1965, p.315.
9. D.T. WILSON et B.K. SELINGER, Photochem. and Photobiol., 9, 171, (1969).
10. R.G. HARVEY et K. URBERG, J. org.Chem., 33, 2206 (1969).