

LES FACTEURS ÉLECTRONIQUES DANS LA RÉACTION DE FORMYLATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES CONDENSÉS

N. P. BUU-HOÏ, DENISE LAVIT et O. CHALVET
Institut du Radium, Université de Paris

(Received 6 November 1958)

Résumé—On montre, par l'étude de la formylation de plusieurs hydrocarbures aromatiques condensés qu'à l'intérieur de chaque classe déterminée d'hydrocarbures, la facilité de formylation est une fonction croissante de l'indice de valence libre sur le sommet qui entre en réaction. Cette règle permet de prévoir, outre la réactivité des hydrocarbures eux-mêmes, également celle des diverses positions à l'intérieur de chacune de ces molécules. On applique ces observations à l'étude du tribenzo[a,c,j]-naphhtacène et du phénanthro[2,3-a]pyrène, qui donnent chacun un seul aldéhyde, conformément à la théorie, laquelle indique, comme positions privilégiées, le sommet 17 dans le premier cas, et le sommet 6 dans le second cas.

Abstract—A study of the formylation of several condensed aromatic hydrocarbons shows that within each class of such hydrocarbons, the reactivity increases with the free valence index of the position to be substituted. This rule makes it possible to predict not only the behaviour of the hydrocarbons themselves, but also that of the various positions inside each molecule. These considerations are applied to tribenzo[a,c,j]naphhtacene and phenanthro[2,3-a]pyrene, each of which gave a single aldehyde, in accordance with the theory, the formylation site predicted being position 17 in the first case, and position 6 in the second.

ON sait qu'en raison de la multiplicité des possibilités de substitution présentes dans la molécule des hydrocarbures aromatiques polycycliques, les problèmes concernant la réactivité de ces molécules et ceux ayant trait à la structure de leurs produits de substitution sont en général difficiles à résoudre.¹ Des progrès considérables ont été réalisés à ce point de vue par l'introduction des méthodes de la mécanique quantique, permettant un calcul plus précis de la fonction d'onde représentant les électrons π dans les molécules planes conjuguées. En particulier, de nombreux travaux ont établi les relations étroites entre la valeur des indices de valence libre sur les différents sommets substituables chez un hydrocarbure aromatique entièrement constitué de cycles hexagonaux, et la facilité de substitution observée au cours des réactions homolytiques aussi bien qu'hétérolytiques.² Réciproquement, les observations expérimentales sur les positions attaquées au cours de ces réactions permettent de vérifier la validité des calculs théoriques. Ces derniers ne sont en général en défaut que dans deux cas: non-planéité de la molécule, comme chez les polyphényles,³ ou présence de charges électriques, comme chez l'acénaphthylène et le fluoranthène; le cas de ces derniers a déjà été examiné récemment en détail.⁴ Nous avons déjà montré à plusieurs reprises qu'en dehors de ces cas exceptionnels, la formylation des hydrocarbures aromatiques

¹ N. P. Buu-Hoï, D. Lavit, P. Jacquignon et O. Chalvet, *Rec. Trav. Chim.* **77**, 462 (1958).

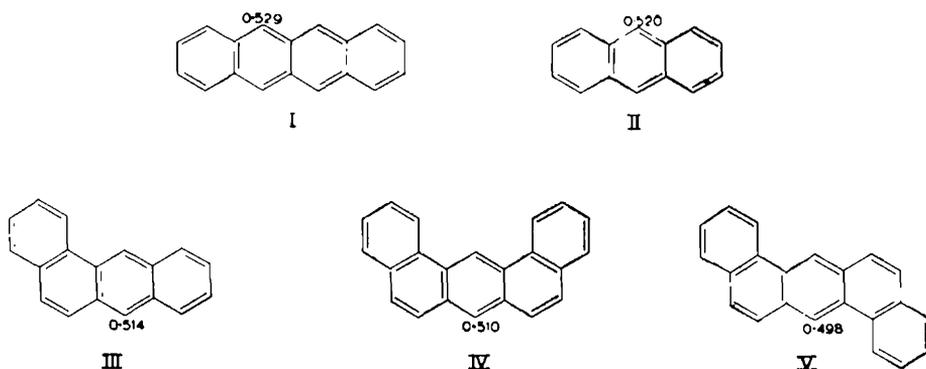
² Voir par exemple: N. P. Buu-Hoï, P. et R. Daudel et C. Vroelant, *Bull. Soc. Chim.* **16**, 211 (1949); N. P. Buu-Hoï et R. Daudel, *Ibid.* **16**, 801 (1949).

³ Voir par exemple: N. P. Buu-Hoï, C. A. Coulson, P. et R. Daudel, M. Martin et A. et B. Pullman, *Rev. Sci.* **85**, 1041 (1947).

⁴ N. P. Buu-Hoï et D. Lavit, *Rec. Trav. Chim.* **77**, 724 (1958).

polycycliques au moyen de N-méthylformanilide (ou de diméthylformiamide) en présence d'oxychlorure de phosphore a lieu toujours sur le sommet d'indice de valence libre le plus élevé.⁵ Cette réaction offre ainsi un moyen de soumettre les calculs théoriques d'indices de valence libre à une sorte de vérification expérimentale; réciproquement, dans le cas des hydrocarbures très compliqués dans la chimie desquels les déterminations de structure des aldéhydes formés sont impraticables, les indices de valence libre constituent un guide pour l'établissement des formules de constitution.

Dans le présent travail, nous examinerons tout d'abord, pour plusieurs séries d'hydrocarbures, la facilité de formylation en fonction des indices de valence libre sur les sommets les plus réactifs. Chez les *hydrocarbures anthracéniques cata-condensés*, l'anthracène lui-même (II) se formyle facilement⁶ et le naphtacène (I) est encore plus réactif de ce point de vue;⁷ par contre, le benz[a]anthracène (III) est nettement moins réactif que l'anthracène, et pour le dibenz[a,j]anthracène (IV) et le dibenz [a, h] anthracène (V) il n'a pas été obtenu d'aldéhydes. Ces résultats expérimentaux s'expliquent rigoureusement par la décroissance régulière des indices maxima de valence libre comme le montre le tableau suivant :



Il semble ainsi que dans cette catégorie d'hydrocarbures, la formylation dans les conditions expérimentales habituelles ne se fasse plus lorsque l'indice maximum de valence libre est égal ou inférieur à 0,510 (il s'agit des indices calculés par les méthodes des orbitales moléculaires).⁸ L'importance des répercussions chimiques provoquées par des variations relativement faibles des valeurs de ces indices s'explique par le fait que l'indice de valence libre intervient dans la constante de vitesse d'une réaction supposée bimoléculaire, par l'intermédiaire d'une exponentielle.⁹

Dans la série des *hydrocarbures péri-condensés*, on constate un fait analogue: ainsi, le pyrène (VI) se formyle,¹⁰ tandis que le coronène (VII) dans les mêmes conditions de réaction est tout à fait inerte, les indices maxima de valence libre décroissant dans

⁵ N. P. Buu-Hoi et D. Lavit, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 1194 (1956); **76**, 200, 321 (1957); N. P. Buu-Hoi et C. T. Long, *Ibid.* **75**, 1121 (1956).

⁶ L. F. Fieser et J. Hartwell, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2555, 2558 (1938); N. P. Buu-Hoi et N. Hoán, *J. Org. Chem.* **16**, 874 (1951).

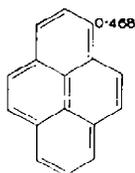
⁷ N. P. Buu-Hoi et D. Lavit, *Rec. Trav. Chim.* **76**, 674 (1957).

⁸ C. A. Coulson et R. Daudel, *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules* Vol. II. Mathematical Institute, Oxford, et Centre de chimie théorique de France, Paris (1955).

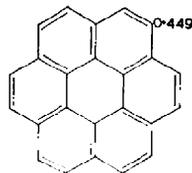
⁹ Voir par exemple: E. C. Kooyman et E. Farenhorst, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 58 (1953); R. Daudel et O. Chalvet, *J. Chim. Phys.* **943** (1956).

¹⁰ H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck et G. Langbein, *Ann.* **531**, 1 (1937).

ce même ordre. Il semble donc qu'on puisse admettre que dans le groupe des



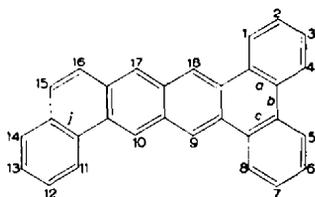
VI



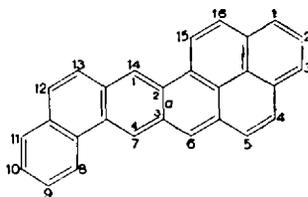
VII

hydrocarbures *péri*-condensés, la formylation ne se fera pas chez les molécules dont les indices maxima de valence libre sont égaux ou inférieurs à 0,449.

Comme application pratique de ces considérations, nous étudions ici le comportement de deux hydrocarbures heptacycliques, le tribenzo[*a,c,j*]naphtacène (VIII), appartenant à la série *cata*-condensée, et le phénanthro[2,3-*a*]pyrène (IX), appartenant à la série *péri*-condensée. Le premier de ces hydrocarbures n'avait pas encore été préparé jusqu'à présent; quant au second, il vient d'être signalé par Boggiano et

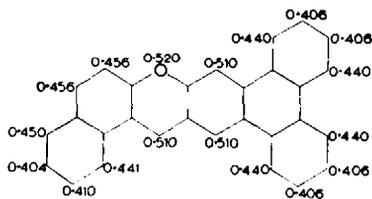


VIII

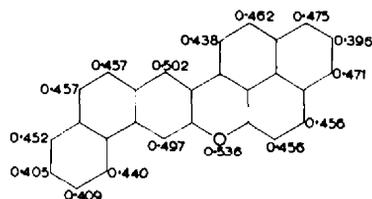


IX.

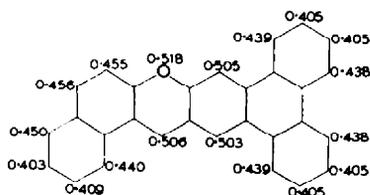
Clar,¹¹ qui l'ont préparé par une méthode légèrement différente de la nôtre. Les diagrammes moléculaires A et B de ces deux hydrocarbures ont été calculés par la méthode des abaques, les indices de liaison et de valence libre étant homogènes à ceux obtenus par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques; l'approximation ainsi obtenue est suffisante pour l'usage que nous en faisons ici.



A



B

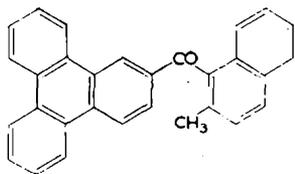


C

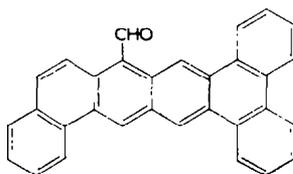
¹¹ B. Boggiano et E. Clar, *J. Chem. Soc.* 2681 (1957).

D'ailleurs, les différences avec les chiffres calculés plus rigoureusement au moyen de la machine électronique du National Physical Laboratory à Teddington* sont faibles, comme le montre pour le tribenzo[a,c,j]naphhtacène¹² la comparaison des diagrammes moléculaires A et C, ce dernier étant calculé par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

Le tribenzo[a,c,j]naphhtacène a été obtenu avec des rendements assez substantiels par pyrolyse du 2-(2-méthyl-1-naphhtoyl) triphénylène (X); cette dernière cétone a été préparée par une réaction de Friedel-Crafts entre le triphénylène et le chlorure de



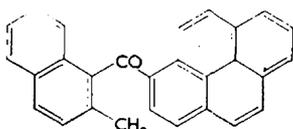
X



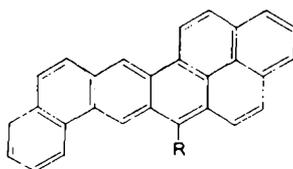
XI

2-méthyl-1-naphhtoyle, cette opération conduisant à une cétone unique, comme dans le cas des réactions similaires déjà pratiquées sur le triphénylène.¹³ L'hydrocarbure jaune (VIII) ainsi obtenu est assez peu réactif vis-à-vis de la N-méthylformanilide en présence d'oxychlorure de phosphore; un aldéhyde a toutefois été isolé, auquel nous assignons la structure du 17-formyl-tribenzo[a,c,j]naphhtacène(XI), sur la base du diagramme moléculaire qui assigne à la position 17 l'indice le plus élevé.

Quant au phénanthro[2,3-a]pyrène, nous l'avons préparé par pyrolyse du 3-(2-méthyl-1-naphhtoyl) pyrène (XII), cétone que nous avons obtenue avec d'excellents rendements, par une réaction de Friedel-Crafts entre le pyrène et le chlorure de 2-méthyl-1-naphhtoyle; Boggiano et Clar ont préparé cette cétone avec des rendements inférieurs et à l'état moins pur, en condensant le chlorure de l'acide pyrène-3-carboxylique avec le β -méthyl-naphhtalène. Il est à noter que la pyrolyse de (XII), qui, normalement, devrait conduire à un hydrocarbure *cis*-bisangulaire, s'est faite avec *trans*-position moléculaire, de façon à ne donner que l'hydrocarbure isomère de structure *trans*-bisangulaire.¹⁴ La formylation de cet hydrocarbure a fourni, avec de bons rendements, un seul aldéhyde, auquel nous assignons la structure du 6-formyl-phénanthro[2,3-a]pyrène (XIII); en effet, d'après les calculs théoriques, c'est le



XII



XIII; R = -CHO
XIV; R = -CH₃

sommet 6 auquel correspond l'indice de loin le plus élevé. La réduction de l'aldéhyde (XIII) par l'hydrate d'hydrazine et la potasse conduit, avec d'excellents rendements, au 6-méthyl-phénanthro[2,3-a]pyrène (XIV).

* Nous tenons à remercier particulièrement le Docteur Wilkinson qui a bien voulu assurer la direction des calculs numériques.

¹² O. Chalvet et C. Moser, Résultats inédits.

¹³ N. P. Buu-Hoi et P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.* 941 (1953).

¹⁴ J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* 487 (1931); 1472 (1932).

En résumé, comme il a été montré¹ que l'on pouvait utiliser les prédictions fournies par la théorie en vue de la recherche des sommets réactifs par formylation, nous avons étendu cette technique au cas d'hydrocarbures aromatiques heptacycliques, l'identification expérimentale des produits obtenus étant en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2-(2-Méthyl-1-naphtoyl)triphénylène (X). A une solution de 11 g de triphénylène et de 13 g de chlorure de 2-méthyl-1-naphtoyle dans 350 ml de sulfure de carbone anhydre, on ajoute par petites portions et en remuant, 11 g de chlorure d'aluminium en poudre fine; on laisse la nuit à température ordinaire, chauffe ensuite 2 heures au reflux, et décompose ensuite par le glace et l'acide chlorhydrique. On reprend le produit de la réaction par du chloroforme, lave à la soude diluée, puis à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et chasse les solvants. Le résidu fournit après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éthanol, 5.5 g de fines aiguilles presque incolores, F 224°, donnant avec l'acide sulfurique une halochromie rouge. (Trouvé: C, 90.8; H, 5.3; Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}$ (396.46): C, 90.88; H, 5.09%).

Tribenzo[a,c,j]naphtacène (VIII). On chauffe 5.4 g de la cétone précédente à l'ébullition dans un tube recourbé, jusqu'à cessation de dégagement de vapeur d'eau (20 min); à la distillation sous vide, on recueille, après une tête jaune clair (constituée par la cétone récupérée), une fraction jaune vif, que l'on recristallise dans le xylène. Rendement: 1.5 g de fines aiguilles jaunes, F 280°, donnant avec SO_4H_2 une halochromie verte. (Trouvé: C, 95.0; H, 4.8; Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$ (378.44): C, 95.21; H, 4.79%).

17-Formyl-tribenzo[a,c,j]naphtacène (XI). Un mélange de 1.2 g de l'hydrocarbure (VIII), 0.7 g de N-méthylformanilide, 0.7 g d'oxychlorure de phosphore et 20 ml d'*o*-dichlorobenzène anhydre est chauffé 5 heures au bain-marie bouillant; on ajoute ensuite une solution aqueuse concentrée d'acétate de sodium, et chauffe au reflux pendant 30 min. On entraîne l'*o*-dichlorobenzène à la vapeur d'eau, essore le résidu, et le dessèche. Par cristallisation fractionnée dans le chlorobenzène, on isole 0.8 g d'hydrocarbure récupéré, puis 0.3 g d'un aldéhyde constituant de fines aiguilles jaune orangé, F 318°, donnant avec SO_4H_2 une halochromie violet foncé. (Trouvé: C, 91.3; H, 4.5; Calc. pour $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{O}$ (406.49): C, 91.60; H, 4.5%).

3-(2-Méthyl-1-naphtoyl)pyrène (XII). A une solution de 13 g de pyrène et 13 g de chlorure de 2-méthyl-1-naphtoyle dans 130 ml de benzène anhydre refroidie dans un bain de glace, on ajoute par petites portions et en remuant, 9.5 g de chlorure d'aluminium. Après 3 heures de repos à température ordinaire, on décompose par la glace et l'acide chlorhydrique, essore le précipité formé, le lave avec un peu de benzène froid, le sèche, et le recristallise dans un mélange d'éthanol et de benzène. Rendement: 21 g de cristaux jaunes, F 198°, donnant avec l'acide sulfurique une halochromie rouge violacé; Boggiano et Clar indiquent F 194-195°.

Phénanthro[2,3-*a*]pyrène (IX). On chauffe 10.5 g (en deux fois) de la cétone précédente à l'ébullition dans un tube recourbé, jusqu'à cessation du dégagement d'eau (30 min); le produit de la réaction d'Elbs est distillé sous vide, et après des têtes jaune clair constituées par la cétone récupérée, on recueille un produit jaune orangé (5.6 g), qu'on triture avec du xylène chaud, essore et recristallise dans le chlorobenzène. Rendement: 2.3 g de belles paillettes jaune orangé, F 329-330°, donnant avec l'acide sulfurique une halochromie violette virant au vert sombre.

6-Formyl-phénanthro[2,3-*a*]pyrène (XIII). On chauffe 6 heures au bain-marie bouillant un mélange de 1.9 g de l'hydrocarbure (IX), 1.1 g de N-méthylformanilide, 1.2 g d'oxychlorure de phosphore et 25 ml d'*o*-dichlorobenzène. On traite ensuite comme pour l'hydrocarbure (VIII). Rendement: 1.4 g d'aldéhyde (XIII), cristallisant du chlorobenzène en aiguilles brun rouge, F 293°, donnant avec l'acide sulfurique une halochromie violette. (Trouvé: C, 91.5; H, 4.2; Calc. pour $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}$ (380.42): C, 91.57; H, 4.21%).

6-Méthyl-phénanthro[2,3-*a*]pyrène (XIV). Une suspension de 1.3 g de l'aldéhyde précédent dans 250 ml de diéthylène glycol est chauffée avec 1.5 g d'hydrate d'hydrazine à 95° jusqu'à dissolution complète; on ajoute 1.3 g de potasse caustique et chauffe au reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, on dilue à l'eau, essore le précipité obtenu, le lave à l'eau, le sèche, et le recristallise dans le chlorobenzène (avec du noir animal). Rendement: 1 g de fines aiguilles jaune orangé, F 308°, donnant avec l'acide sulfurique une halochromie violacée virant au vert foncé. (Trouvé: C, 94.8; H, 5.0; Calc. pour $\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (366.43): C, 95.05; H, 4.95%).

Essai de formylation du coronène. Un mélange de 2 g de coronène en poudre fine, de 1.3 g de

N-méthylformanilide et de 1.4 g d'oxychlorure de phosphore dans 50 ml d'*o*-dichlorobenzène est chauffé pendant 6 heures au bain-marie bouillant; après refroidissement, on essore le précipité de coronène non-dissout, et le filtrat est traité par une solution aqueuse concentrée et bouillante d'acétate de sodium. Après entraînement à la vapeur d'eau, il ne reste qu'un très faible résidu, qui est constitué par du coronène; quant à la fraction insoluble qui avait été essorée, elle donne après recristallisation dans l'*o*-dichlorobenzène, 1.9 g de cristaux jaunâtres de coronène, F 438° (littérature¹⁶): F 438-440°. La recherche de traces de formylcoronène dans les eaux-mères de cristallisation des deux fractions de coronène par une halochromie éventuelle avec l'acide sulfurique a été négative.

Essai de formylation du dibenz[a,j]anthracène (IV). Cet hydrocarbure (F 196°) a été préparé à l'état pur par cristallisation fractionnée dans le benzène ou dans le cyclohexane, d'un produit commercial contenant, comme impureté, environ 20% de dibenz [a, h] anthracène, qui cristallise en premier. Une tentative de formylation de l'hydrocarbure (IV), exécutée dans les mêmes conditions que ci-dessus, n'a pas non plus donné de dérivé formylé, et l'hydrocarbure mis en jeu a été entièrement récupéré.

Les hydrocarbures décrits dans ce travail sont en cours d'étude biologique dans notre Institut, au point de vue de leur activité cancérogène éventuelle.

Remerciements—Ce travail a été effectué grâce à une subvention accordée par le U.S. Department of Health, Education, and Welfare (National Institutes of Health, National Cancer Institute); nos remerciements vont aux autorités de ces organismes.

¹⁶ M. S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1683 (1940).