

CYCLISATION DU DIPROPÉNYL-2,2' DIPHÉNYLE ET DU DIPROPÉNYL-1,8 NAPHTALÈNE

F. AUCLAIR, A. KERGOMARD* et H. VESCHAMBRE

Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 392, Université de Clermont, B.P. No. 45, 63170 Aubiere, France

et

C. MINOT

Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

(Received in France 20 February 1975; Received in the UK for publication 22 May 1975)

Résumé—Le dipropényl-2,2' diphényle dans une suspension de sodium dans l'isopropylamine conduit au mélange des isomères *Z* et *E* du méthyl-6 éthylidène-5 dibenzo-1,2,3,4 cycloheptane. Dans les mêmes conditions le dipropényl-1,8 naphthalène fournit un mélange des isomères *Z* et *E* de l'éthylidène-9 méthyl-8 périnaphthane. Dans ce dernier cas, pour expliquer la cyclisation on doit faire intervenir les termes du second ordre de la théorie des perturbations. Nous atteignons une limite de l'utilisation des OMHO.

Abstract—2,2'-Dipropenyldiphenyl with a suspension of sodium in isopropylamine leads to a mixture of *Z* and *E* isomers of 6-methyl-5-ethylidene-1,2,3,4-dibenzocycloheptane. In the same conditions, 1,8-dipropenylnaphthalene gives a mixture of *Z* and *E* isomers of 9-ethylidene-8-methylperinaphthane. In this last case, in order to explain the cyclisation, second order terms of the perturbation theory must be used. We reach then the limit of use of HOMO.

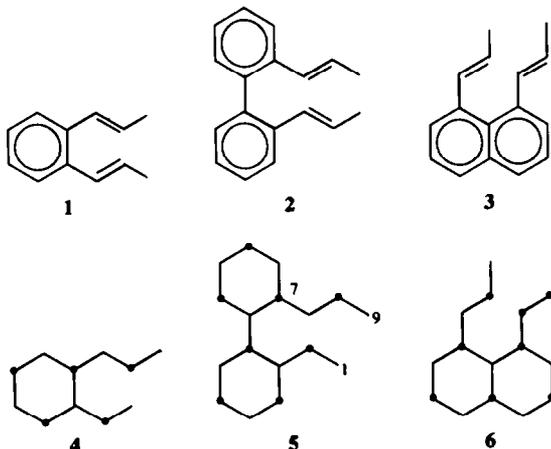
Les systèmes heptatriéniques peuvent se cycliser en carbures cycloheptadiéniques en présence de différentes bases; suspension sodium-isopropylamine,^{1,2} pipéridino-sodium,³ butyl-lithium dans le milieu THF-hexane.⁴ Dans tous les cas, on admet le passage par un carbanion heptatriénylique. On peut admettre, dans un premier temps, que le facteur essentiel est la structure de l'orbitale moléculaire ψ_4 , de plus haut niveau occupé (OMHO) de cet anion.

Lors d'une cyclisation se faisant entre deux atomes placés en bout de chaîne d'un polyène, c'est bien, en effet, la plus haute orbitale occupée qui subit la plus grande perturbation. La symétrie de cette orbitale conduit à distinguer deux processus l'un permis, l'autre interdit selon le signe de cette perturbation: ce sont les règles de Woodward-Hoffmann.^{5,6} Cette perturbation considérée est importante puisque la différence d'énergie d'activation entre processus permis et interdit est de l'ordre de 10 kcal. Dans les systèmes heptatriéniques, la structure de l'orbitale ψ_4 (OMHO) permet d'envisager une cyclisation en 1-7; ψ_4 est l'orbitale non liante d'un hydrocarbure alternant et les carbones 1 et 7 sont tous deux étoilés. Les coefficients de ψ_4 sur 1 et 7 ne sont pas nuls et l'orbitale ψ_4 subit une perturbation importante.

David et Kergomard⁷ ont étendu cette cyclisation 1-7 à un carbure aromatique, l'orthodipropénylbenzène 1. L'OMHO, ψ_6 , du système carbanionique correspondant, représentée en 4 (avec les coefficients nuls indiqués par des points noirs) permettait d'envisager cette cyclisation, pour les mêmes raisons.

Au cours de ce travail nous avons étudié la possibilité de cyclisation de deux autres systèmes aromatiques, le dipropényl-2,2' diphényle 2 et le dipropényl-1,8 naphthalène 3. Pour ces deux carbures, l'étude des orbitales moléculaires de plus haut niveau occupées des systèmes carbanioniques correspondants représentés en 5 et 6 (avec les coefficients nuls indiqués par des points noirs) permet d'envisager une cyclisation en 1-7 ou 1-9 pour le carbure 2 et l'absence de toute cyclisation pour le carbure 3.

L'étude expérimentale nous a paru nécessaire pour



répondre à la première question et pour vérifier la deuxième prévision (absence de cyclisation).

Cyclisation du dipropényl-2,2' diphényle

Le dipropényl-2,2' diphényle a été préparé à partir de l'acide diphénique-2,2'. Nous l'avons obtenu par une réaction de Wittig en milieu alcoolate de lithium entre l'acétaldéhyde et le bis sel de phosphonium (Schéma 1).

Nous avons obtenu deux carbures, le *cis*, *cis* dipropenyldiphenyl 7 et le *cis*, *trans* dipropenyldiphenyl 8 dans les proportions respectives de 40 et 60%. Les principales caractéristiques du spectre de RMN de 7 sont données dans le Tableau 1, elles sont en accord avec celles du *cis*, *cis* dipropénylbenzène données également dans ce tableau. Pour le *cis*, *trans* dipropenyldiphenyl 8 le signal des protons éthyléniques, très complexe, n'a pu être interprété.

L'isomérisation du dipropényl-2,2' diphényle a été effectuée sur le mélange des carbures 7 et 8, leur séparation ne semble pas utile dans le cadre de l'étude envisagée, les réactions effectuées au laboratoire dans un suspension isopropylamine-sodium ayant montré le caractère isomérisant de ce milieu.⁹ La réaction, à

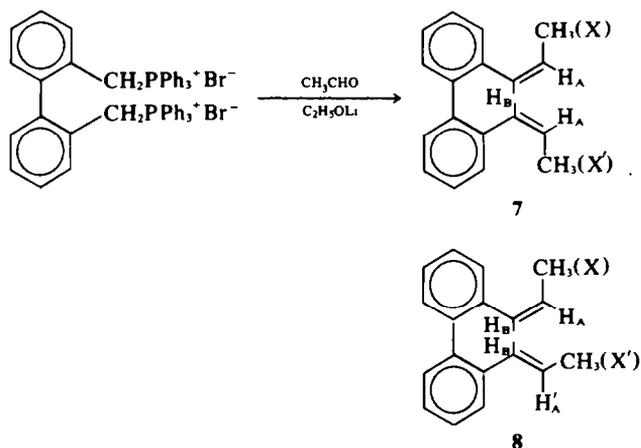
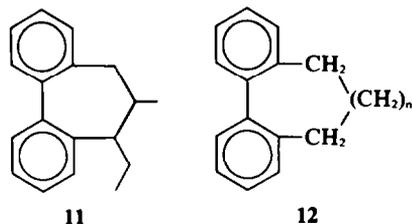
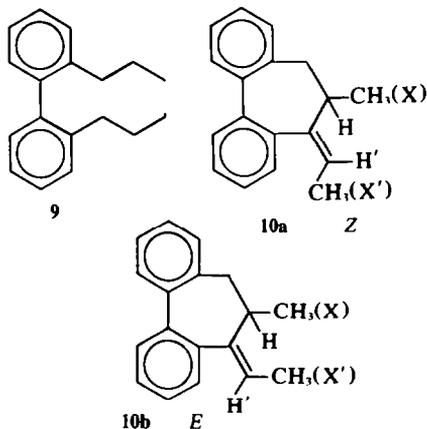


Schéma 1.

Tableau 1. Caractéristiques des spectres de RMN de quelques carbures δ en ppm par rapport au TMS, J en Hz

δ	$\delta_{\text{arom.}}$	δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
dipropénylbenzène- <i>cis, cis</i> ⁷	7.14	5.72	6.38	1.71	11.8	6.9	1.7
dipropényldiphénylène- <i>cis, cis</i>	7.15	5.45	6.1	1.7	11.4	6.7	1.5
dipropénylnaphtalène- <i>cis, cis</i>		5.67		1.7	11.5	6.8	1.7
dipropénylbenzène- <i>cis, trans</i> ⁷	7.07	5.79	6.48	1.66	11.6	6.9	1.7
dipropénylnaphtalène- <i>trans, trans</i>		6.06	6.49	1.84	18	6.1	1.2
		5.07		1.86	15.4	6.3	1.6

température ambiante, conduit à un mélange de carbures dont s trois principaux (97% du mélange) sont le dipropyl-2,2' diphénylène, **9** (11%), les méthyl-6-éthylidène-5 dibenzo-1,2,3,4 cycloheptane *Z* **10a** (38%), et *E* **10b** (48%). Le composé **9** a un spectre de RMN identique à celui d'un échantillon authentique (obtenu par hydrogénation du mélange des carbures **7** et **8**).



Ce carbure présente en absorption UV un maximum à 248 nm ($\log \epsilon = 4.19$). Ces valeurs sont caractéristiques d'un composé du type **12** où $n = 1$. Mislow et coll¹⁰ ont en effet étudié les courbes d'absorption UV pour des composés du type **12** où n varie de 0 à 3. Les valeurs de λ_{max} et $\log \epsilon$ déterminées sont indiquées dans le Tableau 2, le composé où $n = 3$ ne présente aucune absorption jusqu'à 280 nm. Nous avons pu ainsi mettre en évidence une cyclisation 1-7 et éliminer l'éventualité d'une cyclisation 1-9.

Le spectre de RMN du carbure d'hydrogénation (multiplet 6H, constitué d'un doublet $J = 8$ Hz et d'un triplet $J = 6$ Hz) indique l'existence d'un substituant méthyle et d'un substituant éthyle, compatible avec la structure **12** mais incompatible avec une cyclisation 1-9 qui conduirait à un carbure possédant un seul substituant méthyle.

Le résultat n'est pas surprenant, au cours des études de cyclisation des systèmes triéniques,^{1,2,7} des hydrocarbures correspondant à une réduction des triènes de départ ont été également obtenus.

Les deux carbures, de formule $C_{18}H_{18}$, conduisent par hydrogénation au même mélange de carbures, ce sont donc deux isomères. De plus leur produit d'hydrogénation possédant la formule brute $C_{18}H_{20}$, il s'agit de composés tricycliques. Les données spectrales recueillies pour le carbure d'hydrogénation ont permis de déterminer qu'il correspondait au méthyl-6-éthyl-5 dibenzo-1,2,3,4, cycloheptane **11**.

Tableau 2. Caractéristiques des spectres d'absorption UV des composés du type **12**¹⁰

n	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$
0	264	4.23-4.26
1	247-249	4.18-4.23
2	235-239	4.0-4.1

Nous avons déterminé la structure de **10a** et **10b** en utilisant les données fournies par leurs spectres de RMN. Elles indiquent l'existence d'un proton éthylénique appartenant à un groupement $\text{CH}_2\text{-CH=}$, de 3 protons appartenant à un groupement $\text{CH}_2\text{-CH}$. Ceci a été confirmé par une ozonolyse effectuée sur chacun des isomères **10a** et **10b** et qui a permis de mettre en évidence l'acétaldéhyde dans les produits de coupure.

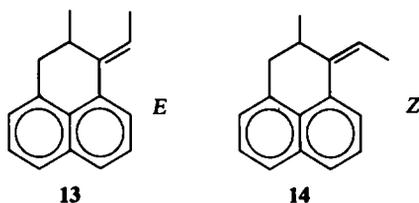
La seule différence entre les deux isomères se trouve dans la position du méthyle éthylénique. Dans le cas de l'isomère **10b** il se trouve à 1.60 ppm c'est-à-dire à la position attendue pour un méthyle éthylénique. Par contre, pour **10a** il est fortement déplacé vers les champs forts (1.23 ppm).

L'utilisation des modèles de Dreiding indique que, pour ce composé, le méthyle se trouve placé dans le champ diamagnétique d'un des noyaux aromatiques.

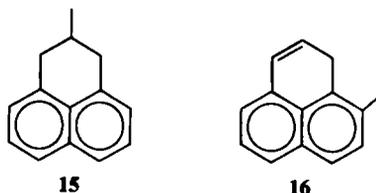
Cyclisation du dipropényl-1,8 naphthalène

Nous avons préparé le dipropényl-1,8 naphthalène, à partir du diméthanol-1,8 naphthalène, par une suite de réactions identiques à celles utilisées pour la préparation du dipropényl-2,2' diphényle. Nous avons obtenu un mélange de trois carbures isomères dans les proportions *cis, cis* 16%, *cis trans* 43% et *trans, trans* 41%. Les principales caractéristiques de leurs spectres de RMN sont données dans le Tableau 1. Elles correspondent à celles de composés voisins qui sont également indiquées dans ce tableau. Le spectre du *cis, trans* dipropénylnaphthalène, trop complexe, n'a pu être interprété, il semble cependant bien correspondre à la superposition d'un spectre *cis* et d'un spectre *trans*.

L'isomérisation a été réalisée dans les mêmes conditions que celle du dipropényl-2,2' diphényle. Elle a conduit, avec un rendement de 100%, à un mélange de deux carbures: les éthylidène-9 méthyl-8 périnaphtane **E** **13** et **Z** **14**, ce dernier étant fortement majoritaire (environ 95% du mélange).



Le carbure **14**, ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}$) conduit par hydrogénation à $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$; il s'agit donc d'un composé tricyclique. Le spectre d'absorption UV du carbure d'hydrogénation correspond à celui du méthyl-8 périnaphtane **15**.¹¹ La cyclisation a donc conduit à la formation d'un cycle supplémentaire à 6 carbones.



Les valeurs de λ_{max} et $\log \epsilon$ déterminées d'après la courbe d'absorption UV du carbure **14** sont intermédiaires entre celles du méthyl-8 périnaphtane **15** et celles du méthyl-1 périnaphtène **16** (Tableau 3).

L'utilisation des modèles de Dreiding montre un effet

Tableau 3. Caractéristiques des spectres d'absorption UV de quelques carbures λ_{max} en nm, $\log \epsilon$

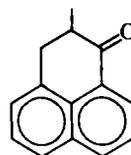
Méthyl-8 périnaphtane 15 ¹¹	287 (3.8)	229 (4.8)
Carb. d'hydrogénation de 14	287 (3.77)	228 (5.06)
Méthyl-1 périnaphtène 16 ¹¹	325 (4.0)	235 (4.5)
Carbure 14	298 (4.2)	232 (4.9)

de conjugaison plus important pour le méthyl-1 périnaphtène que pour le carbure **14**, ceci permet sans doute d'expliquer les valeurs trouvées pour ce dernier.

Le spectre de RMN du carbure **14** indique l'existence d'un proton éthylénique appartenant à un groupement

$\text{CH}_2\text{-CH=C}$, de 3 protons appartenant à un groupement $\text{CH}_2\text{-C}$ H. Une cyclisation à 7 carbones aurait conduit à un carbure possédant deux substituants méthyle. L'utilisation des modèles de Dreiding nous a fait attribuer au carbure **14** la structure **Z** dans laquelle le méthyle éthylénique ne se trouve pas sous l'influence du champ diamagnétique du noyau aromatique en raison du déplacement normal de ce méthyle en RMN ($\delta = 1.8$ ppm). Le carbure **13** formé en faible quantité dans la réaction d'isomérisation a été caractérisé dans des fractions de mélange riches en ce carbure. Le déplacement important vers les champs forts du signal du méthyle éthylénique de ce composé permet de lui attribuer la structure **E**.

Les carbures **13** et **14** ont été synthétisés par une réaction de Wittig entre le bromure d'éthyltriphénylphosphonium et la méthyl-8 périnaphtanone **17** (préparée selon la méthode de Fieser et Novello¹²).



17

Cette réaction a conduit à un mélange de deux carbures, l'un des deux étant, comme dans la réaction d'isomérisation fortement majoritaire. Les données spectrales recueillies pour ces carbures ont montré que le carbure majoritaire était identique au carbure **14**, alors que celui formé en faible quantité correspondait au carbure **13**.

Reactions electrocycliques chez les carbures alternants^{5,6}

Les réactions décrites sont des cyclisations intramoléculeaires. Pour les étudier, nous pouvons calculer les perturbations des orbitales du polyène au cours de la réaction. Celles-ci comportent des termes du premier ordre qui correspondent aux perturbations de chaque orbitale occupée prise isolément, des termes du second ordre qui correspondent aux perturbations de chaque orbitale occupée par les orbitales vacantes, enfin des termes d'ordre supérieur que nous négligerons. Les perturbations du premier ordre sont exprimées par l'indice de liaison, dont le signe donne le processus de fermeture (respectivement + ou - imposant une fermeture de cycle disrotatoire ou conrotatoire). Les perturbations du deuxième ordre s'expriment par une sommation de termes de formule

$$\frac{(C_r^0 C_s^0 + C_r^+ C_s^0)^2}{E_r - E_0}$$

Il apparaît un carré au numérateur, ce qui donne à tous ces termes le même signe. Les termes du deuxième ordre n'impliquent donc pas un processus de fermeture plutôt qu'un autre. Ceci provient de ce que le signe relatif des deux orbitales n'est pas défini.

Les termes du premier ordre imposent le choix du processus de fermeture. Ce sont ceux que considèrent les règles de Woodward-Hoffmann. Les termes du deuxième ordre ne dépendent pas de ce choix.

Le meilleur des cas consiste à ajouter les termes du premier ordre. C'est dans ce cas là qu'il convient de se placer.

Remarquons maintenant que les termes du premier ordre (c'est à dire les contributions à l'indice de liaison des différentes orbitales) ayant le plus souvent des signes opposés, il apparaît fréquemment dans leur sommation un résultat faible. Au contraire les termes du deuxième ordre s'ajoutant tous, leur sommation conduit toujours à un terme grand. Leur contribution à l'énergie de perturbation totale ne peut être négligée.

En résumé, la facilité de fermeture est souvent contrôlée par les termes du deuxième ordre tandis que ceux du premier ordre exercent un contrôle stéréochimique (disrotatoire ou conrotatoire).

Un cas particulier extrême est celui des formations des liaisons entre deux atomes de même classe (étoilé ou non étoilé) dans un carbure alternant. L'indice de liaison (termes du premier ordre seulement) entre de tels atomes est nul. Les fermetures 1-3 et 1-5 de l'hexatriène sont défavorisées par rapport aux fermetures 1-4 et 1-6 puisque les premières n'ajoutent pas au terme du second ordre, un terme du premier ordre. Notons qu'elles se feraient sans

processus favorisé. (Elles conduiraient par ailleurs, à des diradicaux peu stables.) Les termes du deuxième ordre indiquent que la fermeture 1-6 disrotatoire est plus facile que la fermeture 1-4 conrotatoire contrairement à ce que montreraient les seuls indices de liaison.

Fermeture Electrocyclique d'anions polyéniques. Considérons les anions polyéniques. L'indice de liaison entre atomes d'une même classe pour le radical correspondant est nul. L'indice de liaison de l'anion sera donc obtenu en calculant le produit des coefficients de l'orbitale non liante (celle qui par rapport au radical a reçu un électron).

Cet indice va donc être nul entre deux atomes non étoilés ce qui laisse prévoir qu'il n'y aura pas de processus de fermeture privilégié et que seuls vont compter les termes du deuxième ordre.

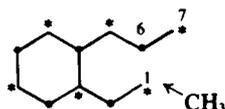
Cet indice va changer de signe alternativement pour les liaisons entre deux carbones étoilés, ce qui conduit à dire que les fermetures 1-3 et 1-7 seront conrotatoires (4n électrons) tandis que les fermetures 1-5 et 1-9 seront disrotatoires (4n + 2 électrons). Les trois exemples étudiés sont une illustration de ces propos.

Cyclisation de l'orthodipropénylbenzène⁷

La fermeture 1-7 a lieu entre deux atomes étoilés, l'indice de liaison est donné par la contribution de la non liante. Il est de -0.15. La fermeture 1-6 conduisant à un cycle à 6 a un indice de liaison faible 0.07. De plus, les termes du deuxième ordre sont nettement en faveur de la cyclisation 1-7 (voir Tableau 4). Les deux plus forts parmi eux sont pour la cyclisation 1-7: celle de la non liante avec la BV et celle de l'orbitale occupée qui précède la non

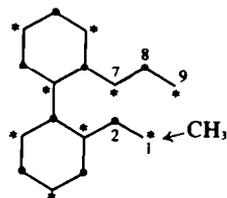
Tableau 4. Valeurs des indices de liaison et des interactions totales pour les carbures 1, 2 et 3

Ortho dipropényl benzène 1				
	Indice de liaison I		Interaction totale Int.	
	Sans Me	Avec Me	Sans Me	Avec Me
1-7	-0.1667	-0.1534	0.8120	0.8045
1-6	+0.07252	+0.0726	0.5438	0.5264
Dipropényl-2,2' diphenyle 2				
	Indice de liaison I		Interaction totale Int.	
	Sans Me	Avec Me	Sans Me	Avec Me
cycle à 7(1-7)	-0.0833	-0.0739	0.7527	0.7299
cycle à 6(2-7)	0.03641	0.02116	0.5658	0.5011
cycle à 7(2-8)	0	0.00508	0.3929	0.3955
cycle à 9(9-1)	+0.0833	+0.075512	0.8242	0.7988
Dipropényl-1,8 naphthalène 3				
	Indice de liaison I		Interaction totale Int.	
	Sans Me	Avec Me	Sans Me	Avec Me
cycle à 6(3-8)	0.08943	0.08645	0.7795	0.7525
cycle à 7(1-7)	0	-0.01367	0.5814	0.5206
cycle à 7(2-8)	0	0.00267	0.4682	0.4535
cycle à 6(2-7)	+0.01633	+0.01756	0.4093	0.4182



liante avec la BV. Le premier est plus faible pour la cyclisation 1-6 puisque le coefficient de la non liante est nul sur un atome. Le second sera nul dans la cyclisation 1-6, puisque les atomes appartenant à deux classes différentes, (les produits $C_6^0C_5^0$ et $C^+C_5^0$ seront opposés au lieu d'être égaux donc le terme de perturbation devient nul). Il s'en suit des écarts très grands entre les interactions 1-7 et 1-6 (respectivement 0.805 et 0.526) qui sont en faveur de la fermeture 1-7. La présence d'un méthyle ne modifie pas beaucoup ces valeurs et ne change pas par conséquent nos prévisions.

Cyclisation du dipropényl-2,2' diphényle (ce travail)

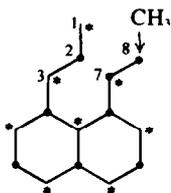


Le fermeture 1-7 a lieu entre les deux atomes étoilés 1 et 7. L'indice de liaison $I_{1,7}$ est faible (0.0833) C'est cependant le plus grand (voir Tableau 4). Cette fermeture est préférée à la cyclisation 2, 8 qui aurait lieu entre deux atomes non étoilés (l'indice de liaison $I_{2,8}$ est nul). Elle est également préférée à la fermeture 2, 7 conduisant à un cycle à 6 (voir Tableau 4).

La présence de méthyle ne modifie pas beaucoup les valeurs des interactions totales trouvées et ne changent pas nos prédictions.

Remarquons que nos calculs tant sur l'indice de liaison que sur l'interaction totale, conduiraient à prévoir une cyclisation 1, 9 disrotatoire au lieu de la cyclisation 1, 7 observée. Nous attribuons cette mauvaise prédiction au fait que notre calcul ne traduit que l'enthalpie d'activation et qu'il ne peut donc permettre la comparaison qu'entre des réactions ayant des entropies d'activation comparables. C'est bien le cas de la formation de cycles moyens à 6 et 7 chaînons. Ce n'est plus le cas de cycles à 9 chaînons.

Cyclisation du dipropényl-1,8 naphthalène (ce travail)



La cyclisation a lieu en 3-8. L'indice de liaison 3, 8 n'est pas nul (0.0894). En effet, les deux atomes n'appartiennent pas à la même classe. Les indices de liaison 1, 7 et 2, 8 correspondant à la cyclisation en carbure cycloheptadiénique, au contraire sont nuls. Nous prédisons correctement la cyclisation 3, 8 (voir Tableau 4).

Dans les trois cyclisations étudiées les indices de liaison sont faibles, de l'ordre du dixième de l'interaction totale. La variation de ces termes compte cependant pour une

bonne part dans la variation de l'interaction totale. Il nous paraît cependant nécessaire étant donné la faible variation de ces indices de liaison de vérifier que les termes du deuxième ordre varient également dans le même sens.

La structure de la plus haute orbitale occupée permettrait de prévoir le plus grand indice de liaison dans les deux premiers exemples (liaison entre carbones étoilés) et, par défaut, dans le troisième (indice de liaison non nul entre carbones de classes différentes).

Nous atteignons à travers ces exemples des cas limites de l'importance des termes du premier ordre par rapport à ceux du deuxième ordre, les termes du premier ordre correspondant aux interactions responsables des règles de Woodward-Hoffmann.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Tottoli. Les CPV préparatives ont été effectuées sur des appareils Aérogaph utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur (pression 2 kg) et sur des colonnes en aluminium de 6 m de longueur, ayant un diamètre de 3/8 e de pouce, remplies de Chromosorb W (45-60 mesh) imprégné de 20% en poids de Carbowax 20 M. Les spectres UV ont été déterminés sur un spectrographe Cary 15. Les spectres IR ont été déterminés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 337. Seules sont données les fréquences qui correspondent aux bandes caractéristiques ou de forte intensité. Les spectres de RMN ont été déterminés sur des appareils à 60 MHz, Varian A 60, Perkin-Elmer Hitachi R 24. Les déplacements sont donnés en ppm par rapport au TMS.

Cyclisation du dipropényl-2,2' diphenyle

Synthèse du dipropényl-2,2' diphényle 2 (Schéma 1). 18 g du bis sel de phosphonium⁴ sont dissous dans 250 cm³ d'éthanol absolu. On ajoute à cette solution, à 0° et sous agitation, 30 g d'acétaldéhyde (en excès), puis goutte à goutte 180 ml d'une solution 0.4 N d'éthylate de lithium. Après 24 h d'agitation à température ordinaire, l'alcool est évaporé puis le mélange repris par l'eau et extrait à l'éther. On obtient 4.5 g du mélange des carbures 7 et 8 (90%). Ils ont été isolés par chromatographie sur colonne de silicagel (éluant: cyclohexane pur) pour la détermination de leur structure. 7 (C₁₈H₁₈) Calc. C, 92.26; H, 7.74; Tr. C, 92.17; H, 7.83%.

RMN ¹H (CCL₄): δ 1.7 (6H, d dédoublé, J = 6.7 Hz et J = 1.5 Hz), 5.45 (2H, q dédoublé, J = 6.7 Hz et J = 11.4 Hz), 6.1 (2H, q dédoublé, J = 1.5 Hz et J = 11.4 Hz), 7.05-7.4 (8H, m). 8 (C₁₈H₁₈) Calc. C, 92.26; H, 7.74; Tr. C, 92.11; H, 7.89%.

RMN ¹H (CCL₄): δ 1.6-1.9 (6H, m), 5.25-6.3 (4H, m), 7-7.5 (8H, m).

Isomérisation du dipropényl-2,2' diphényle. Elle est effectuée sur 10 g du mélange des carbures 7 et 8 dans 100 ml d'isopropylamine en présence de 0.8 g de sodium coupé en petits morceaux. Après 24 h d'agitation à la température ordinaire, le mélange est décanté, additionné d'alcool avec précaution, repris par l'eau et extrait à l'éther. On obtient 7.5 g du mélange des carbures 8, 10a et 10b (75%). Une CPV préparative (température du four: 190°) des 7.5 g permet d'isoler 380 mg de 9, 815 mg de 10a, et 1.4 g de 10b. 9 RMN ¹H (CCL₄): δ 0.6 à 0.9 (6H, m), 1.15-1.75 (4H, m), 2.05-2.45 (4H, m), 6.95 à 7.2 (8H, m). 10a (C₁₈H₁₈) Calc. C, 92.26; H, 7.74; Tr. C, 92.17; H, 7.83%. RMN ¹H (CCL₄): δ 1.11 (3H, d, J = 7 Hz), 1.23 (3H, d, J = 7 Hz), 2.2-2.45 (2H, m), 2.5-3.5 (1H, m), 5.26 (1H, q, J = 7 Hz), 6.9 à 7.4 (8H, m). 10b (C₁₈H₁₈) Calc. C, 92.26; H, 7.74; Tr. C, 92.03; H, 7.97%. RMN ¹H (CCL₄): δ 1.09 (3H, d, J = 7 Hz), 1.60 (3H, d, J = 7 Hz), 2.35 à 3.05 (2H, m), 3.28 (1H, s), 5.19 (1H, q, J = 7 Hz), 7 à 7.3 (8H, m).

Hydrogénations

Carbures 7 et 8. A une solution de 500 mg des carbures 7 et 8 dissous dans l'éthanol on ajoute 60 mg de charbon palladié. On agit sous hydrogène à température ambiante et à pression normale. Le produit d'hydrogénation est obtenu après filtration et évaporation de l'alcool. RMN ¹H (CCL₄) identique à RMN ¹H (CCL₄) du carbure 9.

Carbures 10a et 10b. L'hydrogénation de chacun des carbures 10a et 10b pur a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires. Elle a conduit au même composé d'hydrogénation. $C_{16}H_{26}$ Calc. C, 91.47; H, 8.53; Tr. C, 91.57; H, 8.42%. RMN 1H (CCL₄): δ 0.82 (6H, d, J = 8 Hz et t, J = 6 Hz), 1.2-2.6 (6H, m), 7-7.4 (8H, m). Spectre UV (C₂H₅OH 96%) λ_{max} 248 nm, log ϵ 4.19.

Ozonolyses des carbures 10a et 10b

Chacun des isomères purs (0.300 g) a été ozonolysé dans l'éthanol à -20°. Après réduction par le triméthylphosphite¹³ les dinitro-2,4 phénylhydrazones ont été précipitées par le réactif de Johnson. Après séparation sur plaques préparatives nous avons mis en évidence l'acétaldéhyde dans les 2 cas (aucune dépression avec un échantillon authentique). On obtient respectivement: 0.09 g et 0.08 g de dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acétaldéhyde pour 10a et 10b.

Cyclisation du dipropényl-1,8 naphthalène

Synthèse du dipropényl-1,8 naphthalène 3. Dibromométhyl-1,8 naphthalène. 1.5 g de diméthanol-1,8 naphthalène dans 100 ml d'acide bromhydrique à 48% sont chauffés à 90° pendant 20 min. Après refroidissement le précipité est filtré, puis recristallisé dans l'hexane. On obtient 2 g de dibromométhyl-1,8 naphthalène (78%) F = 130°C (litt¹⁴ F = 129-131°). **Sel de triphénylphosphonium.** Une solution de 5.0 g de dibromométhyl-1,8 naphthalène et de 8.5 g de triphénylphosphine dans 40 ml de DMF est portée 3 h à reflux sous azote. Après refroidissement, le précipité est filtré, lavé à l'éther, recristallisé dans l'acétonitrile, séché au pistolet dessiccateur. On obtient 8.5 g de produit pur (64%). F = 322°.

$C_{24}H_{20}Br_2$. Calc. C, 68.75; H, 4.81; Br, 19.06; Tr. C, 68.55; H, 5.10; Br, 7.34; Br, 18.96%. **Synthèse de Wittig.** Les conditions opératoires sont les mêmes que pour la préparation du dipropényl-2,2' diphényle. A partir de 14 g de sel de phosphonium on obtient 2 g du mélange des carbures (58%). Ils ont été séparés par chromatographie sur colonne de silicagel (éluant: cyclohexane). Analyse effectuée sur chacun des trois isomères (C₁₆H₁₆) Calc. C, 92.26; H, 7.74; Tr. C, 92.54; H, 7.46; C, 92.55; H, 7.45; C, 92.29; H, 7.71%. RMN 1H (CCL₄) *cis, cis*: δ 1.7 (6H, d, dédoublé, J = 1.7 Hz et J = 6.8 Hz), 5.67 (2H, q, dédoublé, J = 6.8 Hz et J = 11.5 Hz), 6.9-7.7 (8H, m). *trans, trans*: δ 1.86 (6H, d, dédoublé, J = 1.6 Hz et J = 6.3 Hz), 5.07 (2H, q, dédoublé, J = 6.3 Hz et J = 15.4 Hz), 6.9-7.6 (8H m). *cis, trans*: δ 1.6 à 2 (6H m), 5.3 à 6.1 (2H, m) 6.8-7.8 (8H, m).

Isomérisation du dipropényl-1,8 naphthalène. Elle est réalisée sur 2.0 g de carbures dans 20 ml d'isopropylamine et 100 mg de sodium. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour l'isomérisation du dipropényl-2,2' diphényle. On obtient 2.0 g de mélange (100%).

Une chromatographie sur colonne de silicagel permet d'isoler 1.1 g de carbure 14; le carbure 13 n'a pu être caractérisé que dans des fractions de mélange riches en ce carbure. 14 (C₁₆H₁₆) Calc. C, 92.26; H, 7.74; Tr. C, 92.18; H, 7.82%. RMN 1H (CCL₄): δ 0.87 (3H, d, J = 7 Hz), 1.8 (3H, d, J = 7 Hz), 2.6-3.4 (3H, m), 5.95 (1H, q, J = 7 Hz), 6.95-7.6 (6H, m), (attributions confirmées par

découplage de spin). Spectre IR 770, 795, 810, 1360, 1450, 1710, 2930, 2970, 3040 cm⁻¹. Spectre UV (cyclohexane): λ_{max} 298 nm (log ϵ 4.2), λ_{max} 232 nm (log ϵ 4.9). 13 RMN 1H de mélange (CCL₄) δ : 1.2 (3H, d, J = 7 Hz).

Hydrogénation du carbure 14. Elle a été effectuée sur 150 mg de carbure. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour l'hydrogénation des carbures 7 et 8. RMN 1H (CCL₄): δ 0.8 à 1.2 (6H, m), 1.4-3 (6H, m), 7-7.6 (6H, m). Spectre UV (éthanol): λ_{max} 228 nm (log ϵ 5.06); λ_{max} 287, nm (log ϵ 3.77).

Synthèse des carbures 13 et 14. On a effectué une réaction de Wittig entre le bromure d'éthyltriphénylphosphonium (12.0 g) et la méthyl-8 périnaphtanone¹¹ 17 (4.0 g). Elle a été réalisée d'après la méthode à l'amidure de sodium.¹⁵ Les deux carbures obtenus (1.8 g; 45%) ont été séparés par chromatographie sur colonne de silicagel (éluant: cyclohexane pur). On isole 600 mg du carbure majoritaire, l'autre carbure n'a pu être caractérisé que dans des fractions de mélange. Carbure majoritaire spectre de RMN: identique au carbure 14. Carbure minoritaire même position du Me éthylénique 1.2 ppm que dans le cas du carbure 13.

Remerciements—Au cours de ce travail nous avons bénéficié d'utiles discussions avec MM. J. Lhomme et N'guyen Trong Anh, nous les en remercions bien vivement.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹La première communication sur la cyclisation de l'alloocimène a été présentée au 36^{ème} Congrès International de Chimie Industrielle. (Bruxelles, Sept. 1966). Elle a été publiée dans *L. David et A. Kergomard, Ind. Chim. Belge* 32, 744 (1967); *L. David et A. Kergomard, Tetrahedron*, 27, 653 (1971).
- ²G. Dauphin, L. David, A. Kergomard et H. Veschambre, *Bull. Soc. Chem.* 3162 (1970).
- ³E. A. Zuech, D. L. Crain et P. F. Kleinschmidt, *J. Org. Chem.* 33, 771 (1968).
- ⁴R. B. Bates, W. H. Deines, D. A. McCombs et D. E. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4608 (1969).
- ⁵R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The conservation of Orbital Symmetry*, Verlag-chemie, Academic Press, New York (1970).
- ⁶Nguyen Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience (1970).
- ⁷L. David et A. Kergomard, *Tetrahedron* 26, 5045 (1970).
- ⁸E. D. Bergmann, P. Bracha, I. Agranat et M. A. Kraus, *J. Chem. Soc. C* 328 (1967).
- ⁹L. David, A. Kergomard et S. Vincent, *C.R. Acad. Sci.* 266, 338 (1968).
- ¹⁰K. Mislow, S. Hyden et H. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1449 (1962).
- ¹¹V. Boekelheide et C. E. Larrabee, *Ibid.* 72, 1240 (1950).
- ¹²L. F. Fieser et F. C. Novello *Ibid.* 62, 1855 (1940).
- ¹³W. S. Knowles et R. E. Thompson, *J. Org. Chem.* 25, 1031 (1960).
- ¹⁴E. D. Bergmann et J. Szmuzkovicz, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2760 (1953).
- ¹⁵H. J. Bestmann et O. Kratzer, *Chem. Ber.* 96, 1899 (1963).