



HAL
open science

Recherches en série péricondensée : benzo (4,5) cyclohepta (1,2,3-de) naphthalène et quelques-uns de ses analogues sulfurés à un ou deux hétéroatomes

Jean-François Muller

► **To cite this version:**

Jean-François Muller. Recherches en série péricondensée : benzo (4,5) cyclohepta (1,2,3-de) naphthalène et quelques-uns de ses analogues sulfurés à un ou deux hétéroatomes. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1973. Français. NNT : 1973METZ007S . tel-01775554

HAL Id: tel-01775554

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775554>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

S/M₃-73/7
sex.

THÈSE

présentée
A L'U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"
DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par
Jean-François MULLER

Ingénieur E.N.S.C.S.
Maître Assistant
à la Faculté des Sciences

RECHERCHES EN SÉRIE PERICONDENSÉE

- "Benzo (4, 5) cyclohepta (1, 2, 3-de) naphthalène"
et quelques-uns de ses analogues sulfurés
à un ou deux hétéroatomes

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE METZ	
N° inv.	15730265
Cote	S/M ₃ 73/7
Loc	Magasin

Soutenue le 7 mars 1973 devant la commission d'examen

M. le Professeur METZGER Président
M^{me} D. CAGNIANT Professeur
M. O. CHALVET Maître de Recherches au C.N.R.S.
M. C. TAVARD Professeur

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. LONGCHAMP J.P.

U.E.R. "Sciences Exactes et Naturelles"

Directeur : M. BLOCH J.M.

PROFESSEURS :

M. LONGCHAMP J.P.	T.T.P. Physique
M. BARO R.	T. Physique
Mme CAGNIANT D.	P.S.C. Chimie
M. LERAY J.	P.S.C. Physique
M. BLOCH J.M.	T. Chimie
M. PELT J.M.	T. Biologie végétale

MAITRES DE CONFERENCES :

M. KLEIM R.	Physique
M. CERTIER M.	Physique
M. CHARLIER A.	Physique
M. TAVARD	Physique
M. WEBER J.D.	Mécanique
M. WEIL M.	Mathématique
M. WENDLING E.	Chimie
M. BAUDELET B.	Physique
M. CARABATOS C.	Physique
M. FALLER P.	Chimie
M. JOUANY J.M.	Toxicologie
M. RHIN G.	Mathématique
Mme SEC A.	Mathématique

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE :

M. YUEN P.	Mathématique
------------	--------------

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

M. MORIN B.	Mathématique
-------------	--------------

A la mémoire de mon père et de ma mère.

A mon épouse, Danielle, qui a été
le constant soutien de ce travail,
à mes enfants Olivier et Christine.
A tous ceux qui me sont chers.

Avant-Propos

Je suis particulièrement redevable à Madame D. CAGNIANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Metz et à Monsieur P. CAGNIANT, Maître de Recherche au C.N.R.S.. Ils ont dirigé ce travail et ont su, au long des années, me communiquer leur enthousiasme et leur passion pour la Chimie Organique.

Qu'il me soit permis de leur exprimer ici toute ma gratitude et mon profond attachement.

A Monsieur le Professeur METZGER, de la Faculté des Sciences de Marseille, j'exprime ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir accepter la présidence de ce jury et de l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

Monsieur Odilon CHALVET, Maître de Recherche au C.N.R.S., a bien voulu m'initier aux méthodes de la Chimie Quantique. Je ne saurais trop lui témoigner ma gratitude pour les conseils et encouragements qu'il a su m'apporter dans un domaine qui ne m'était pas familier.

Je voudrais particulièrement remercier Monsieur le Professeur C. TAVARD, de la Faculté des Sciences de Metz pour ses conseils et le soin avec lequel il a suivi ce travail.

Je remercie également, Monsieur le Professeur JAFFE, de l'Université de Cincinnati (U.S.A.), de s'être intéressé à mon travail avec la compétence et la cordialité qui sont siennes.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Monsieur D. LAVALETTE, de l'Institut du Radium, d'avoir accepté de faire les expériences de fluorescence et de m'avoir si bien conseillé.

Je n'oublie pas non plus, Monsieur J. MICHL, de l'Université de l'Utah (U.S.A.) qui m'a fait l'amitié de me communiquer certains de ses résultats. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Les spectres de masses ont été effectués par les soins de Monsieur TELLER, de l'Université de Strasbourg, qu'il en soit remercié.

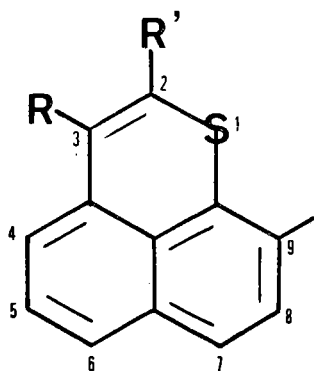
Je ne saurais oublier ceux qui furent mes maîtres lorsque j'étais étudiant à l'Ecole de Chimie de Strasbourg. Ils m'ont marqué de leur empreinte par la force et la bienveillance de leur enseignement.

J'adresse enfin, à tous mes camarades chercheurs et techniciens de l'Université de Metz, mes plus vifs remerciements pour la sympathie et l'aide qu'ils m'ont toujours apporté.

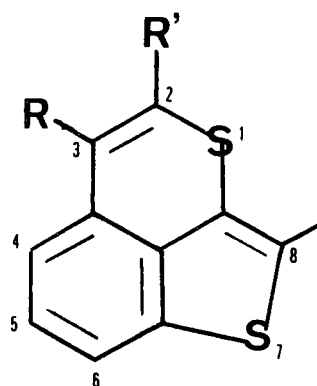
I) INTRODUCTION

Les incidences du remplacement d'un groupement C=C par un hétéroatome (O, S, Se) sur les propriétés des hydrocarbures aromatiques sont très largement étudiées et discutées. A l'heure actuelle une des principales préoccupations est de confronter les faits expérimentaux (synthèse, réactivité, spectroscopie) avec les analyses théoriques obtenues par les méthodes de la chimie quantique moderne.

Dans cette perspective nous avons entrepris l'étude en série sulfurée de quelques exemples empruntés au domaine des composés naphthaléniques et benzo/[b]thiophéniques péricondensés.



Naphto [1,8-bc]thiinne
et ses dérivés



Benzo[b] thiéno[3,4-b c]
thiinne et ses dérivés

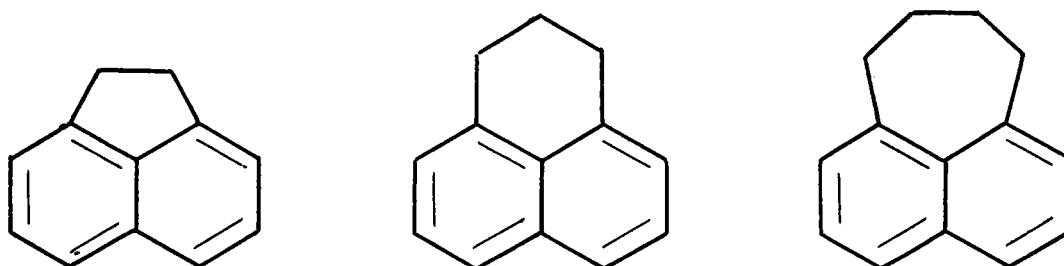
Les systèmes péricondensés du naphthalène ont fait l'objet d'une mise au point publiée en 1966 par V. Balasubramanian (1). Parmi les divers centres d'intérêt présentés par cette série, nous en avons retenu deux :

I_a - du point de vue synthétique, le problème de la réactivité, lié à la recherche des facteurs intervenant dans la cyclisation en péri des dérivés carboxyalcoylés du naphthalène. Cette étude trouve son prolongement dans l'examen du comportement dans des conditions identiques, de la série des analogues benzo/ b / thiophéniques.

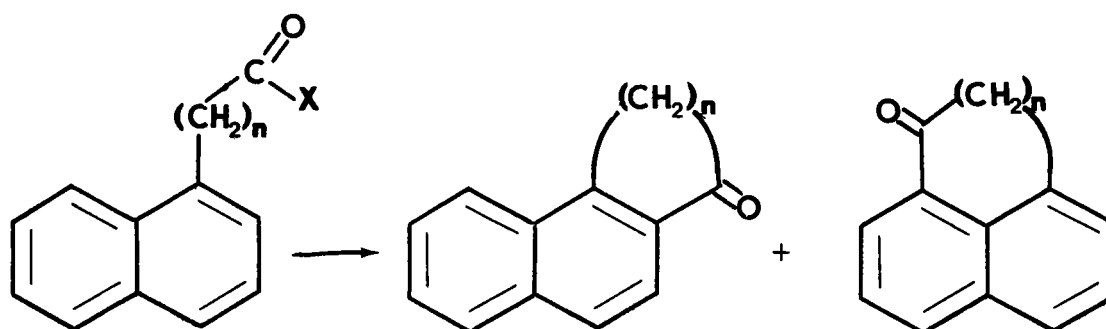
I_b - du point de vue théorique, la contribution que peut apporter l'étude des dérivés péricondensés du naphthalène et de ses analogues sulfurés au problème de l'analogie spectrale entre la liaison C=C et l'hétéroatome de soufre. Ceci est en relation avec la notion plus large "d'aromaticité".

I_a - Facteurs affectant la cyclisation en péri

La cyclisation en péri du naphthalène a été particulièrement étudiée lors de la synthèse des dérivés de l'acénaphthène, du phénalane, ou de l'homophénalane (1).



Le principal schéma synthétique consiste en la cyclisation intramoléculaire, du type Friedel et Crafts, de dérivés du naphthalène carboxyalcoylés en -1 (X=OH, Cl) (n=1,2,3).

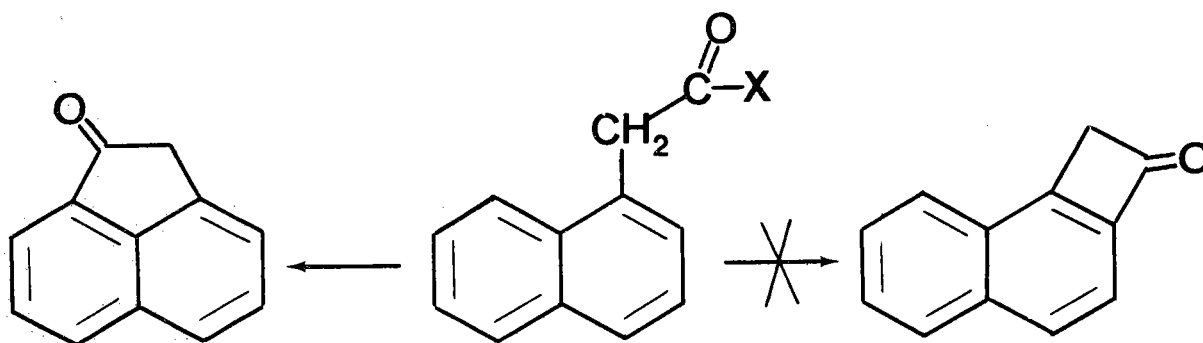


Dans chaque série le rapport des isomères ortho et péricondensés dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- la longueur de la chaîne carboxyalcoylée et par conséquent la stabilité thermodynamique des composés formés (la tension de cycle intervenant de façon prépondérante).

- la réactivité propre des positions ortho -2 et péri -8.
- la nature du réactif employé.

Lorsque $n=1$, la cyclisation conduit surtout à des dérivés de l'acénaphtène (2,3). Dans l'alternative d'une cyclisation sur la position 2, la tension de cycle serait trop conséquente.



Par contre lorsque $n=2$ et $n=3$ (série des phénalanes et des homophénalanes) les cyclisations en péri et en ortho deviennent compétitives, l'orientation finale dépendant plutôt des deux derniers facteurs.

L'orientation préférentielle en "péri" a pu être ainsi réalisée de trois façons :

L'une consiste à activer la position -8 (ou péri) du naphthalène par la présence en -5 d'un substituant donneur (MeO). La phénalane (ou l'homophénalane) substituée est alors obtenue avec un rendement voisin de 80% (2).

L'autre fait appel à l'utilisation de réactifs plus ou moins sélectifs. Par exemple, la cyclisation des chlorures d'acides selon Friedel et Crafts en présence d' AlCl_3 ou de SnCl_4 se fait préférentiellement en 2. Par contre celle des acides correspondants au moyen de l'acide fluorhydrique anhydre conduit préférentiellement à des dérivés péricondensés. Les rendements sont variables et dépendent des substituants (4,5,6).

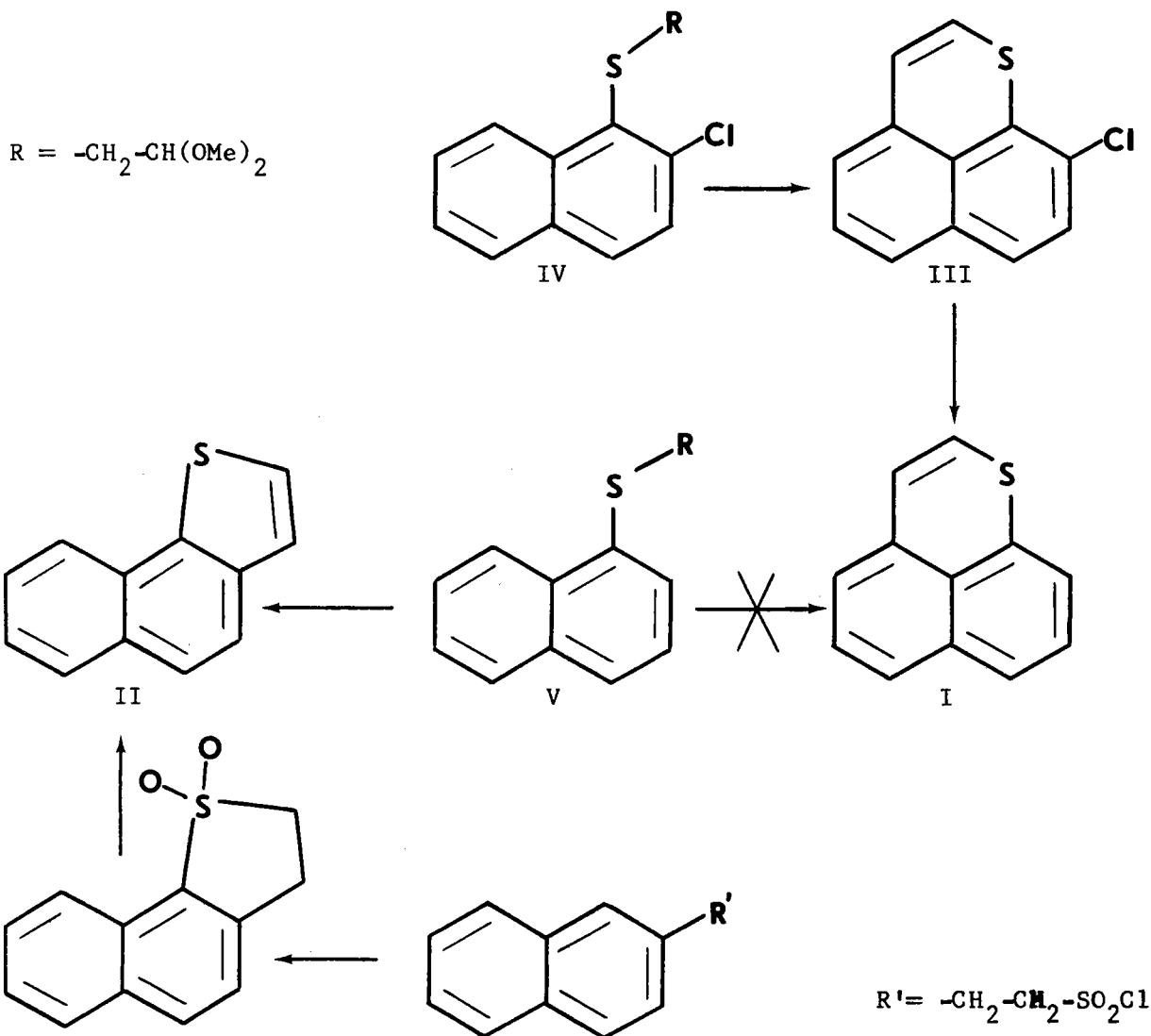
La troisième, plus radicale, consiste à bloquer la position -2 du naphthalène par un substituant, (ex. CH_3 , OCH_3 , Cl) (7,8,9). Les réactions de cyclisations sont réalisées avec des réactifs divers, puis le substituant est éventuellement éliminé par une méthode appropriée (Ex. Cl) (14).

Bien que réduites, les études de la série analogue où un atome de soufre est introduit dans la chaîne carboxyalcoylée (10,11) donnent des résultats assez similaires, avec peut-être une tendance plus favorable pour la cyclisation en -2.

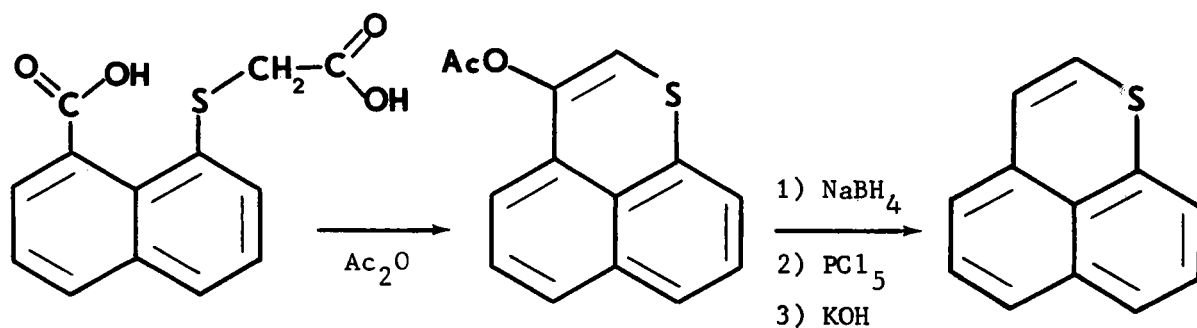
Parmi les autres voies d'accès possible aux dérivés péricondensés, la cyclodéshydratation des cétals par l'acide polyphosphorique (APP) a été surtout mise à profit lors de l'obtention du thia-1 phénalène I. Les travaux de Tilak (12) illustrent, à ce sujet, l'ambiguïté de telles méthodes de synthèse et l'importance du réactif utilisé.

La structure du produit obtenu primitivement par Tilak par traitement de l'acétal V dans l'APP, structure décrite comme étant celle du thio-1 phénalène I, s'est avérée être en réalité celle du naphtho-1,2-bthiophène II. Ceci a été confirmé par la synthèse non ambiguë de ce dernier par Porter et coll. (13).

Un échantillon authentique de I (schéma page suivante) n'a finalement pu être obtenu qu'après blocage de la position -2 par un atome de chlore. Dans ces conditions, la cyclodéshydratation par l'APP du diméthyl acétal IV a donné essentiellement le chloro-9 thio-1 phénalène III, lequel conduit par déchloration à I (14).

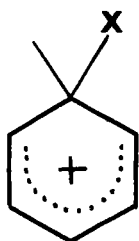


La structure de I a d'ailleurs été confirmée par son identité avec un échantillon préparé par la voie non ambiguë ci-après (15,16).

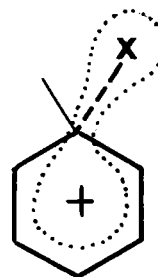


En 1960 F.G. Borgardt (17) reprenait le premier travail de Tilak en mettant à profit l'orientation préférentielle de la cyclisation en péri sous l'influence d'HF. Il n'a abouti qu'à des résultats mal définis.

De telles variations de réactivité, en fonction des conditions opératoires, trouvent aujourd'hui des prolongements théoriques. En effet, alors que l'énergie dite de localisation, représentant l'état de transition de Wheland, ne dépend pas de la nature des réactifs*, des études plus récentes, dont celles de M. Chalvet et Daudel (18) font intervenir dans les calculs un modèle de l'état de transition délocalisé. Ceci permet de tenir compte de la nature du réactif et de la distance d'approche de ce dernier et, éventuellement, des effets de solvants.



modèle de Wheland



modèle délocalisé

Ceci nous a incité à comparer dans les mêmes conditions réactionnelles, la cyclisation en péri tant en série naphthalénique que benzo[b]thiophénique.

Une telle étude ne pouvait être entreprise qu'en bloquant la position -2 du naphthalène et celle du benzo[b]thiophène. En ce qui concerne la cyclisation en péri de ce dernier, quelques exemples de synthèse sont mentionnés dans les travaux de Royer et coll. (19), de Hawthorne et Porter (20) et de Campaigne et Knapp (21).

* L'énergie de localisation est la différence entre l'énergie du "complexe intermédiaire" et l'énergie de délocalisation de l'hydrocarbure dans son état fondamental.

I_b Aromaticité et structure électronique

La notion "d'aromaticité" est liée tant à des concepts dynamiques, comme l'aptitude de donner lieu à des réactions de substitutions électrophiles (travaux de Linda et Marino (22) et Eaborn (23) sur la réactivité comparée du furanne et du thiophène), qu'à des notions plus théoriques telles que l'énergie de délocalisation des électrons π dans l'état fondamental.

Un grand nombre d'études théoriques et expérimentales ont été consacrées à la définition du "caractère aromatique" des composés cycliques conjugués. Parmi celles-ci, la règle de Hückel (24) basée sur des considérations de mécanique quantique, relie la notion d'aromaticité d'un annulène alternant à la présence de $4n+2$ électrons π .

L'extension de cette règle aux hydrocarbures aromatiques, alternants ou non alternants, s'est avérée hasardeuse et récemment Dewar et coll. (25, 26), puis Hess et Schaad (27), ont proposé, pour ces derniers, de nouveaux critères d'aromaticité.

D'autre part, l'importance des courants circulaires, mesurés en RMN par le déblindage relatif des protons aromatiques, est un excellent "test qualitatif" pour une série donnée. Mais ce test ne peut être considéré comme une mesure quantitative du degré d'aromaticité (28).

Devant la difficulté de donner une définition rigoureuse de l'aromaticité, on préfère, à l'heure actuelle, étudier la structure électronique des molécules par des méthodes tant expérimentales (spectroscopie UV et visible) que théoriques. Ainsi le développement des méthodes semi-empiriques, telles que celle de Pariser-Parr-Pople (PPP), ont permis, outre des études de réactivité, l'analyse et la vérification des spectres électroniques expérimentaux. Elles nécessitent l'introduction de paramètres qui, s'ils sont à l'heure actuelle bien définis pour le carbone, le sont beaucoup moins pour les hétéroatomes tels que le soufre ou le sélénium.

Depuis les premières théories de Mulliken (29) et Longuet-Higgins (30), aucune conclusion satisfaisante n'a été obtenue quant à l'importance de l'hybridation p-d de l'atome de soufre dans les hétérocycles sulfurés. Cet aspect, pourtant considéré par certains comme un trait essentiel dans la structure électronique du thiophène, a été controversé notamment par Mangini et Zauli (31).

Plus récemment, Julg et coll. (32) ont proposé une extension de la méthode L.C.A.O. MO aux atomes de la 3e période, où seules les orbitales 3s et 3p du soufre sont prises en considération.

De fait, étant donné leur taille et leur polarisabilité, les orbitales d peuvent subir de fortes modifications dans le champ des autres atomes. Cependant, mis à part certains cas bien précis (S dans une chaîne saturée), ces perturbations restent faibles et n'affectent que peu les propriétés d'ensemble d'un hétérocycle sulfuré.

Ainsi, de nombreux travaux, en particulier ceux de Zahradnik et coll. (33), ont décrit correctement les propriétés de nombreux dérivés sulfurés, dont le thiaphénalène (34), sur la seule base des orbitales s et p de l'atome de soufre.

Plan général

En tenant compte de cette double optique : à savoir l'étude des conditions de cyclisation en péri et l'étude de la structure électronique des composés ainsi synthétisés, notre exposé se divise en trois parties complétées par le chapitre des résultats expérimentaux.

Dans la première partie nous étudions plus particulièrement la cyclisation en péri tant en série naphthalénique que benzo/[b]thiophénique. Nous avons ainsi synthétisé un certain nombre de dérivés des naphto/[1,8-bc]thiinne (ou thio -1 phénalène) et benzothiéno/[3,4-bc]thiinne.

L'analogue hydrocarboné de la benzo/[e]naphto/[1,8-bc]thiinne (ou benzo/[k, l]thioxanthène), le benzo/[4,5]cyclohepta/[1,2,3-de]naphthalène, n'étant pas encore connu, nous décrivons dans la deuxième partie*, sa synthèse et ses propriétés physicochimiques. Nous complétons ainsi la série des pléiadiènes.

Dans la troisième partie nous comparons à l'aide de la méthode de Pariser-Parr-Pople, la structure électronique du benzo/[3,4]pléiadiène et de ses analogues sulfurés et oxygénés.

Les résultats expérimentaux proprement dit feront l'objet de la quatrième partie.

* Cette partie a fait l'objet d'une publication récente au Bulletin de la Société Chimique (35).

Ière Partie

Etude de la cyclisation intramoléculaire en péri
en séries naphthalénique et benzo/[b]thiophénique.

Synthèse dans le domaine de la méthyl-9 naphtho
/[1,8-bc]thiinne et de la méthyl-8 benzo/[b]thiéno/[3,4-bc]thiinne.

Plan

- 1.1 Choix des méthode de Synthèse
- 1.2 Cyclisation des Acides
- 1.3 Cyclodéshydratation des cétones
- 1.4 Etude spectrographique

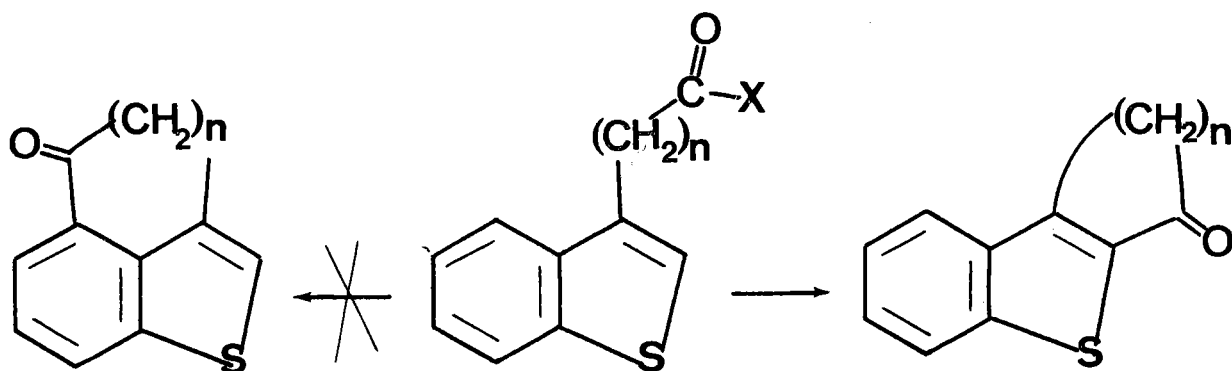
1.1 Choix des méthodes de synthèse

L'accès aux dérivés du thia-1 phénalène I pouvait se faire, comme nous l'avons vu précédemment, de trois façons. Nous avons choisi pour notre part de bloquer systématiquement la position-2 du naphthalène et du benzo[*b*]thiophène par un groupement méthyle.

- Réaliser les cyclisations en laissant la libre compétition entre les positions-2 et -8 du naphthalène nous exposait à des problèmes de séparation et des calculs de rendements difficiles.

- D'autre part, la comparaison avec les cyclisations en série benzo[*b*]thiophénique n'aurait pu être réalisée.

En effet, la présence de l'hétéroatome dans la molécule de benzo[*b*]thiophène, entraîne, en l'absence de substituants convenablement choisis (36) sur l'homocycle, une réactivité préférentielle des positions de l'hétérocycle, (37). Aucune cyclisation ou cyclodéshydratation sur la position-4 ne peut donc être espérée soit à partir d'acides ω benzo[*b*]thiényl-3 alcanoniques, soit à partir de benzo[*b*]thiényl-3 alcanones.



L'accès aux dérivés de la méthyl-9 naphtho[1,8-bc]thiine et de la méthyl-8 benzothiéno[3,4-bc]thiine a pu être réalisé par deux méthodes distinctes.

L'une consiste à synthétiser un certain nombre d'acides ω (méthyl-2 naphthylthio-1) alcanoniques et ω (méthyl-2 benzothiényl thio-3) alcanoniques. Ces acides sont cyclisés par diverses méthodes et les cétones obtenues conduisent, après réduction par NaBH_4 suivie de déshydratation, aux hydrocarbures attendus.

L'autre implique la synthèse et la cyclodéshydratation de diverses (méthyl-2 naphthylthio-1) alcanones et de (méthyl-2 benzothiénylthio-3) alcanones, l'agent de cyclisation étant l'APP.

1.2 Cyclisation des Acides

Dans ce chapitre nous exposerons.

- a) la synthèse des acides ω (méthyl-2 naphthyl thio-1) alcanoïques et ω (méthyl-2 benzo/ b /thiényl thio-3) alcanoïques.
- b) leur cyclisation.
- c) les résultats des essais de cyclisations comparatives et simultanées.

1.2.1 Synthèse des acides ω (méthyl-2 naphthyl thio-1) alcanoïques

A₂, A₃, A₄, A₇.

Synthèse des acides ω (méthyl-2 benzo/ b /thiényl thio-3) alcanoïques B₂, B₃, B₄.

a) Série naphthalénique (Tableau 1.01)

La matière première est le méthyl-2 mercapto-1 naphthalène A₁, obtenu par action du soufre sur le magnésien du bromo-1 méthyl-2 naphthalène en présence d'éther et de tétrahydrofurane (THF) anhydre. L'accès aux acides A_i peut être envisagé :

- soit par condensations du thiol A₁ respectivement avec les acides bromacétique, β bromopropionique, γ bromobutyrique et chloro-2 propionique en présence de carbonate de sodium. Les acides A_i sont ainsi obtenus avec des rendements voisins de 80 %.
- soit par condensations du thiol A₁, avec les esters α , β ou γ bromés correspondants dans l'éthylate de sodium. La saponification des esters formés conduit aux mêmes acides A_i avec des rendements proches de 60 %.

Nous avons ainsi préparé les acides :

A₂, acide (méthyl-2 naphtyl thio-1)acétique et son dérivé
méthylé A₇.

A₃, acide β (méthyl-2 naphtyl thio-1)propionique.

A₄, acide γ (méthyl-2 naphtyl thio-1)butyrique.

b) Série benzo/b/thiophénique (Tableau 1.02)

Les acides B₂, B₃, B₄ ont été synthétisés de la même façon à partir du méthyl-2 benzo/b/thiophène thiol-3. Ce dernier est obtenu par action du soufre sur le magnésien du bromo-3 méthyl-2 benzo/b/thiophène, lequel est synthétisé suivant la méthode de Hawthorne et Porter (20).

Ainsi les acides :

B₂ acide (méthyl-2 benzo/b/thiényl thio-3)acétique

B₃ acide β (méthyl-2 benzo/b/thiényl thio-3)propionique

et B₄ acide γ (méthyl-2 benzo/b/thiényl thio-3) butyrique

sont obtenus avec des rendements proches de ceux de la série naphtalénique.

Une autre méthode de synthèse de ces acides B₂ et B₃ consiste à faire réagir le méthyl-2 thio indoxyle respectivement avec l'acide thioglycolique et l'acide β mercapto propionique (38).

1.2.2 Les méthodes de cyclisation

Deux méthodes de cyclisation ont été principalement étudiées.

- Réactions de Friedel et Crafts intramoléculaires sur les chlorures d'acides en présence de différents acides de Lewis.
- Action directe, de l'acide polyphosphorique, de l'acide fluorhydrique anhydre ou de $ZnCl_2$ en présence d'anhydride acétique, sur les acides carboxyliques.

a) Cyclisation des chlorures d'acides par la méthode de Friedel et Crafts.

Ces cyclisations ont été effectuées en présence de divers acides de Lewis : $AlCl_3$, $SnCl_4$ et BF_3 . Ce sont des acides plus ou moins "durs" (hart), $AlCl_3$ étant l'un des plus "durs" (39).

Parmi les solvants usuels seul le chlorure de méthylène a donné des résultats acceptables dans les deux séries. De plus les chlorures d'acides de départ n'ont pas été purifiés par distillation, car ils se sont révélés, pour la plupart instables.

b) Cyclisation par action directe sur les acides, de l'APP ou de HF anhydre.

- L'acide polyphosphorique est généralement considéré comme un réactif "mou" (soft).

Etant donné sa viscosité, l'homogénéité du milieu réactionnel n'est pas toujours parfaite, surtout si l'acide de départ a un point de fusion supérieur à 100° . De plus, il est très difficile d'obtenir de l'APP de qualité constante. Cette méthode est par suite inadéquate pour une étude comparative. HF anhydre a été particulièrement utilisée par Fieser et coll. pour orienter certaines cyclisations en péri (4). Il est considéré comme un réactif "dur" (39). Toutes les réactions ont été conduites à 0° . Le temps réactionnel n'a jamais dépassé 2h, afin de limiter la formation de polymères.

La cyclisation en présence de $ZnCl_2$ dans un mélange d'anhydride acétique et d'acide acétique est citée à titre indicatif. Cette méthode mise au point par Protiva et coll. (40) n'a donné dans nos séries aucun résultat positif.

1.2.3 Structure des composés obtenus

a) En série naphthalénique (Tableau 1.01)

A partir des acides A_2 ($n=1$) A_7 et A_3 ($n=2$) (ou de leurs chlorures), la plupart des réactions précédemment mentionnées, ont donné avec des rendements variables le résultat attendu à savoir :

la 2H méthyl-9 naphto(1,8-bc) thiinne one-3 A_5

la 2H diméthyl-2,9 naphto(1,8-bc) thiinne one-3 A_9

et la dihydro-2,3 méthyl-10 naphto(1,8-bc) thiépinne one-4 A_6 .

Par contre lorsque $n=3$ (acide A_4), la formation d'une naphto(1,8-bc) thiocinne-oxo-5 one s'est avérée impossible dans ces mêmes conditions.

Lors de la cyclisation de l'acide A_7 par l'APP à une température voisine de 135°, nous avons isolé par chromatographie, outre la cétone attendue A_8 , 20 % de diméthyl-2,9 naphto(1,8-bc) thiinne A_9 . Cette aromatisation anormale rejoint les observations faites par Ricci et coll. (41) lors de la cyclisation par P_2O_5 de l'acide γ - /⁻2-thiényl- /⁻3,2-b / benzo /⁻b / thiophène / butyrique.

b) En série benzo /⁻b / thiophénique (Tableau 1.02)

Dans des conditions analogues, les résultats sont très comparables à ceux de la série naphthalénique, en particulier lorsque $n=1$ (acide B_2) et $n=2$ (acide B_3).

Lorsque $n=3$ (acide B_4), nous n'avons pu obtenir de même la benzo /⁻b / thiéno /⁻3,4-bc / thiocinne one-5 attendue, mais avons par contre isolé un disulfure auquel nous attribuons la structure B_{10} .

Lors de la cyclisation de B_3 ($n=2$), en présence d' $AlCl_3$, un composé cétonique inattendu a été isolé. Il correspond à B_7 et résulte d'une acylation intermoléculaire.

La structure de ces composés "anormaux" B_7 et B_{10} , compatible avec leurs analyses centésimales, a été établie essentiellement par leurs données spectrographiques et plus particulièrement par la spectrographie de masse (cf § 1.4).

Tableau 1.01

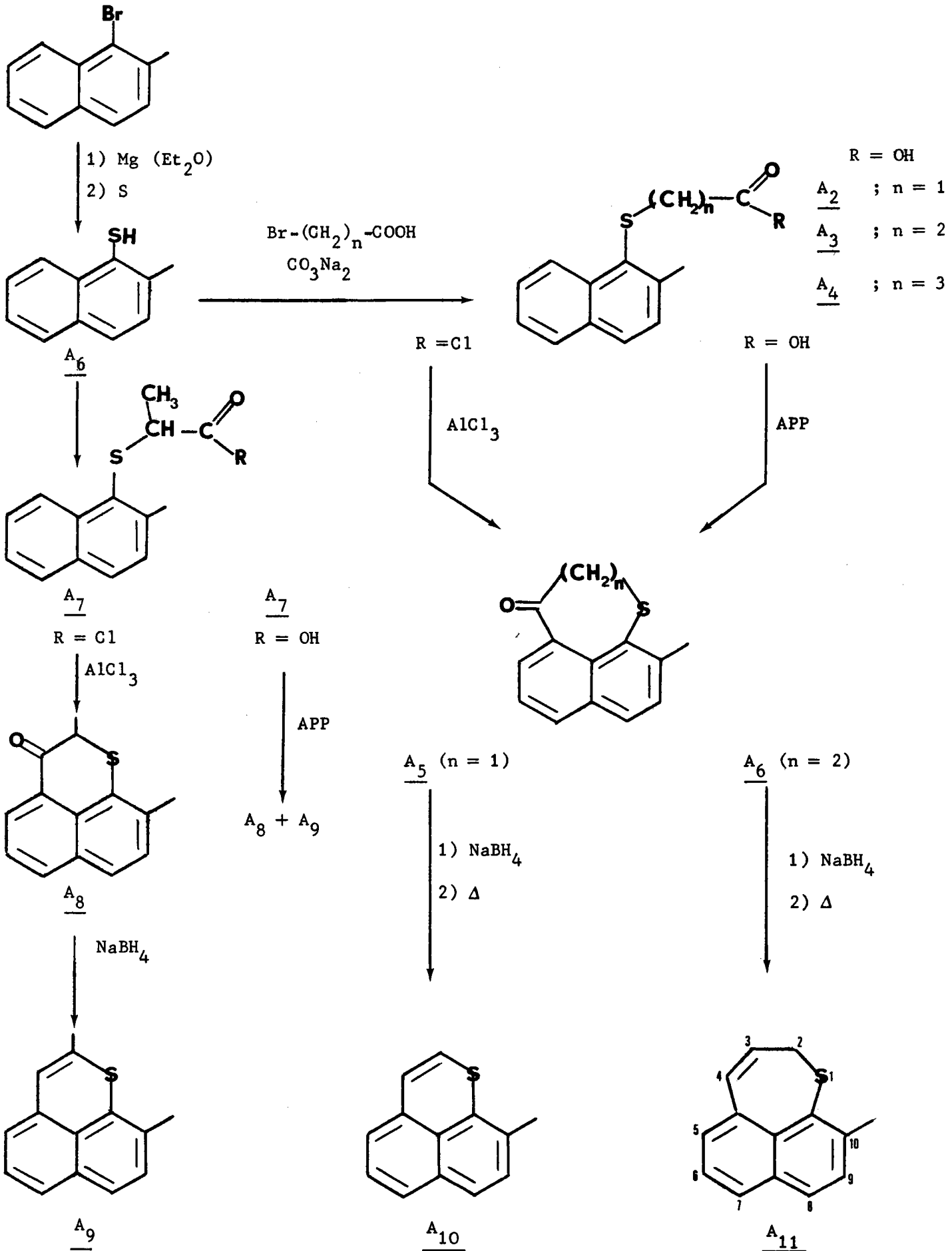
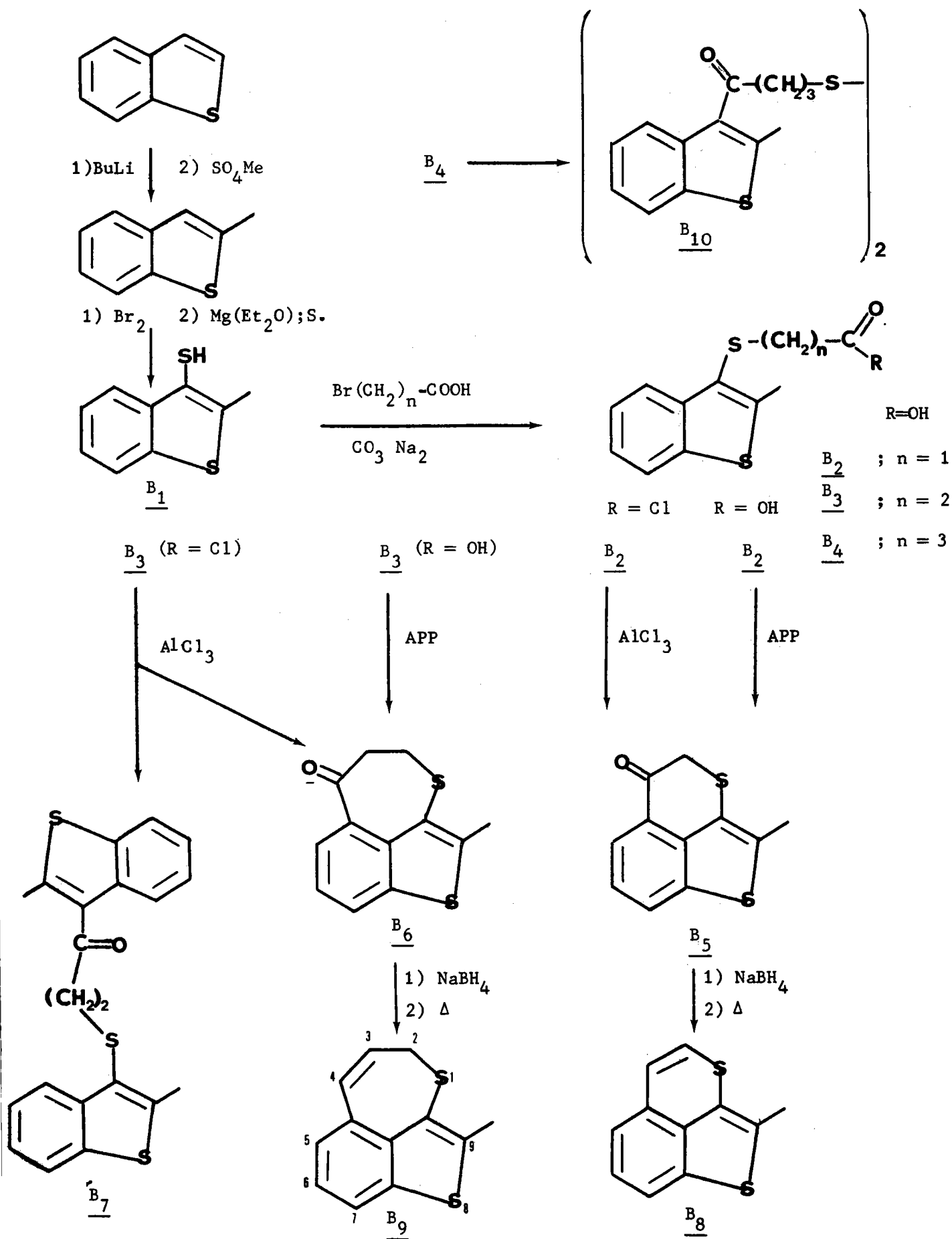


Tableau 1.02

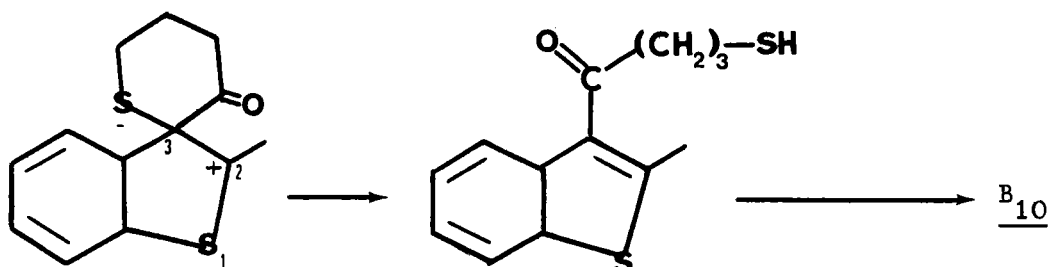


Leur formation illustre l'influence de la conjoncture de deux facteurs sur l'orientation de la réaction.

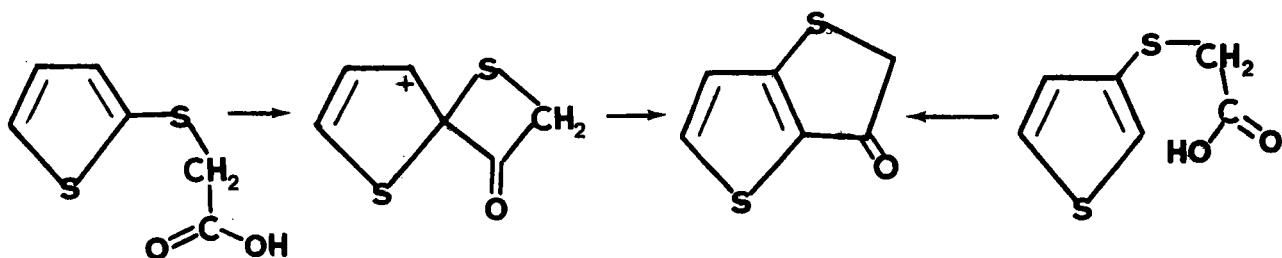
1) Réactivité préférentielle de la position -3 du benzo[b]thiophène.

2) Stabilité thermodynamique du produit formé en relation avec la longueur de la chaîne carboxyalcoylée.

- Dans le premier cas (acide B_4), la cyclisation en -4 (péri) conduirait à la formation d'un cycle à 8 chaînons. Nous avons constaté qu'aussi bien en série naphthalénique que benzo[b]thiophénique, cette cyclisation n'a pas lieu. Mais dans le cas de l'acide B_4 , la position 3 du benzo[b]thiophène est suffisamment réactive pour subir l'attaque électrophile et conduire par l'intermédiaire d'un complexe σ (spirannique) à la rupture de la liaison C_3-S avec formation d'un thiol immédiatement transformé dans le milieu réactionnel en disulfure B_{10} .

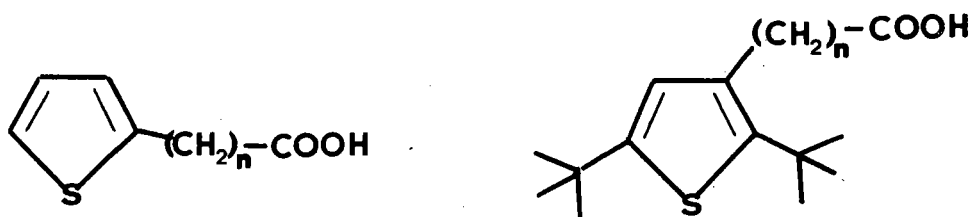


Un même type de mécanisme a été invoqué à plusieurs reprises dans la bibliographie pour rendre compte de phénomènes de transposition. Ainsi lors de la cyclisation de l'acide (thiényl-2) thioacétique Gronowitz et coll. (42) ont obtenu la 2H thiéno(3,2-b)thiophène-one-3, produit identique à celui obtenu à partir de l'acide (thiényl-3) thioacétique.



Lors de la cyclisation du terme inférieur (acide B_3), si la longueur de la chaîne permet une attaque en -4 (péri) avec formation de la cétone B_6 , la réactivité préférentielle de la position -3 se traduit ici par une acylation intermoléculaire compétitive, avec formation du composé B_7 .

Cette influence de la valeur de n sur la cyclisation des acides B_i (ou de leurs chlorures) est à rapprocher des résultats obtenus par Goldfarb' et coll. (43) (44) lors de la cyclisation des acides ω -thiényl-2 alcanofiques et par G. Muraro et D. Cagniant lors de celle des acides ω (ditertiobutyl-2,5 thiényl-3) alcanofiques (45).



Dans le premier cas, on assiste successivement à une attaque de la position -3 ($n = 2,3,4$) puis à une double acylation intermoléculaire en solution diluée ($n = 5,8,9$) et enfin à une attaque intramoléculaire de la position 5 pour $n \geq 9$.

Dans le deuxième cas, l'attaque affecte la position 4 pour $n=1$ et la position 2 plus réactive lorsque $n = 2,3$, avec cliyage simultané du radical tertiobutyl en -2.

1.2.4 Résultats en fonction des conditions de cyclisation

Nous avons résumé dans les tableaux 1.03 et 1.04 les résultats des différentes cyclisations effectuées aux dépens des acides (ou de leurs chlorures). Dans le tableau 1.05 sont rassemblées les données bibliographiques relatives à la cyclisation des acides (ou de leurs chlorures) analogues des précédents mais ne comportant pas d'hétéroatome dans la chaîne carboxyalcoylée.

Ces résultats permettent, en première analyse de tirer quelques conclusions concernant :

a) l'influence (toutes choses étant égales par ailleurs) de la réactivité propre de la position péri des systèmes benzo/b/thiophéniques et naphthaléniques.

b) au sein d'une même série, l'influence du réactif, de la longueur de la chaîne carboxyalcoylée et de la présence de l'atome S dans cette même chaîne.

Tableau 1.03

Cyclisation des chlorures d'acides selon Friedel et Crafts

R = Cl (CH ₂ Cl ₂)	Agent	Durée (mn)	Température	Rendement(%)
<u>A₂</u>	AlCl ₃	30	0°	52
	SnCl ₄	60	25°	28
	BF ₃	240	25°	traces (< 5)
<u>B₂</u>	AlCl ₃	30	0°	37
	SnCl ₄	60	25°	0
	BF ₃	240	25°	0
<u>A₃</u>	AlCl ₃	30	0°	36
<u>B₃</u>	AlCl ₃	30	0°	27

Tableau 1.04

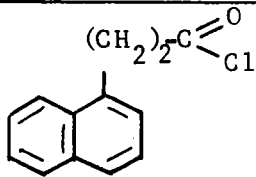
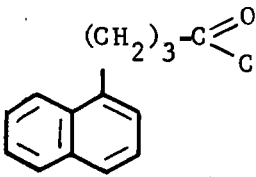
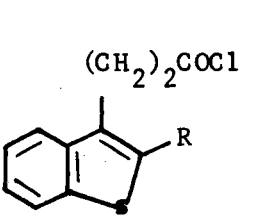
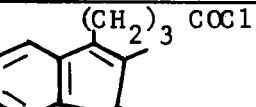
Cyclisation des acides au moyen de l'APP ou d'HF

R = OH	Agent	Durée (mn)	Température	Rendement (%)
<u>A₂</u>	HF	100	0°	40
	APP	45	90°	5-10
<u>B₂</u>	HF	100	0°	0
	APP	45	90°	15-20
<u>A₃</u>	APP	30	90°	10
<u>B₃</u>	APP	30	90°	20

Rendements calculés à partir du poids de cétone pure.

Tableau 1.05

Données bibliographiques

Composés	agent de cyclisation		Température	Rendement %	Références
	AlCl ₃ ou SnCl ₄		0° (Nitrobenzène)	70-80	(46)
	AlCl ₃ ou SnCl ₄		0° (Nitrobenzène)	70-80	(46)
	1) SOCl ₂	R=CH ₃	0° (CH ₂ Cl ₂)	30 (30mn)	(20)
	2) AlCl ₃	R=Br	- 5° (CH ₂ Cl ₂)	71 (3h)	(21)
	HF			20°	15 (2h30)
	APP		125°	66	(19)

On constate tout d'abord que les rendements varient considérablement en fonction de l'agent de cyclisation utilisé :

Si AlCl_3 donne d'assez bons rendements dans les deux séries, avec SnCl_4 , par contre, les rendements sont faibles en série naphthalénique et nuls en série benzo[b]thiophénique.

- L'APP donne des résultats médiocres, légèrement meilleurs en série benzo[b]thiophénique (ce qui est l'inverse en présence d' AlCl_3).

- HF anhydre, s'il donne d'assez bons résultats en série naphthalénique, ne conduit en série benzo[b]thiophénique qu'à des mélanges complexes où la cétone attendue est totalement absente.

Comme nous l'avons déjà montré l'influence de la longueur de la chaîne carboxyalcoylée n'est véritablement observée qu'à partir de $n = 3$.

Quant à l'atome de S dans la chaîne carboxyalcoylée, son influence reste minime dans la plupart des cas rendant seulement certaines molécules (B_2 et B_3 par ex.) plus sensibles au contact de l'agent de cyclisation (HF) (formation de polymères).

Afin de préciser l'influence de la réactivité propre des positions péri, nous avons envisagé d'autres méthodes.

En effet, l'étude d'une réactivité comparée nécessite des conditions expérimentales rigoureusement identiques, ce qui n'est pas le cas chaque fois que l'on fait appel soit à des données bibliographiques, soit à des expériences personnelles faites dans des conditions plus ou moins variables.

L'examen des tableaux 1.03 et 1.04 montre que seuls deux réactifs (AlCl_3 , APP) sont utilisables à la fois dans les deux séries.

Toutefois, nous avons déjà signalé (p. 15) que l'APP se prêtait mal à une étude comparative de réactivité.

Nous avons donc procédé à deux séries d'expériences en présence d' AlCl_3 dans des conditions rigoureusement définies (solvant = CH_2Cl_2).

1.2.5 Cyclisations comparatives simultanées

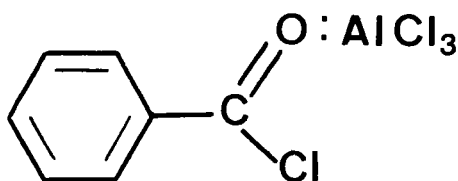
L'étude de la réactivité comparée de composés aromatiques (Benzène, furanne, thiophène, pyrrole, etc...) a été réalisée au moyen de méthodes cinétiques. Ainsi les réactions de benzylation et d'acétylation en présence d' AlCl_3 ont fait l'objet de nombreux travaux de Brown et coll. (47) et de Marino et coll. (48).

Brown et Jensen (49) (50) ont montré clairement que la benzylation du benzène en benzophénone était une réaction du 2ème ordre et de 1er ordre par rapport aux deux réactifs.

$$v = k [\text{AlCl}_3] [\text{C}_6\text{H}_6]$$

$$v = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} : \text{AlCl}_3] [\text{C}_6\text{H}_6]$$

Ces auteurs ont proposé trois mécanismes en considérant que le composé d'addition $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} : \text{AlCl}_3$ préalablement formé par dissolution d' AlCl_3 dans le chlorure de benzoyle aurait la structure d'un ion oxonium (50).



Des réactions d'acylation compétitives ont été ensuite mises au point (47c), (48c) et ont permis l'étude de la réactivité comparée, soit des diverses positions réactives d'une seule et même molécule, soit celle de deux ou plusieurs molécules. La méthode consiste à faire réagir deux molécules (par exemple benzène et thiophène) en présence d'un défaut de complexe $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} : \text{AlCl}_3$. Les vitesses de réaction relatives sont calculées à l'aide de l'expression d'Ingold (51).

Dans le cas étudié de l'acylation intramoléculaire, le problème est plus complexe et ne semble pas avoir été abordé du point de vue cinétique. En effet, dès l'addition du chlorure d'aluminium, il faut envisager deux réactions différentes. D'une part, la formation de l'ion oxonium, d'autre part celle de l'acylation proprement dite qui démarre simultanément. De plus la dissolution d' AlCl_3 étant exothermique, la chaleur dégagée modifie l'équilibre des températures à l'état initial (+ 1° à 2°).

C'est la raison pour laquelle nous avons recherché une méthode expérimentale permettant d'apprécier la réactivité de nos deux séries, dans des conditions aussi identiques que possible, mais ne faisant pas appel à une véritable étude cinétique.

La méthode retenue consiste à faire réagir les chlorures des acides \underline{A}_2 et \underline{B}_2 , \underline{A}_3 et \underline{B}_3 , séparément et rigoureusement dans les mêmes conditions de température, de concentration, de solvant (CH_2Cl_2) et de réactif (AlCl_3 de même granulométrie). L'évaluation des rendements a été effectuée soit par RMN, soit par spectroscopie UV. Cette dernière méthode nous a permis en outre de suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps.

a) Analyse par résonance magnétique nucléaire

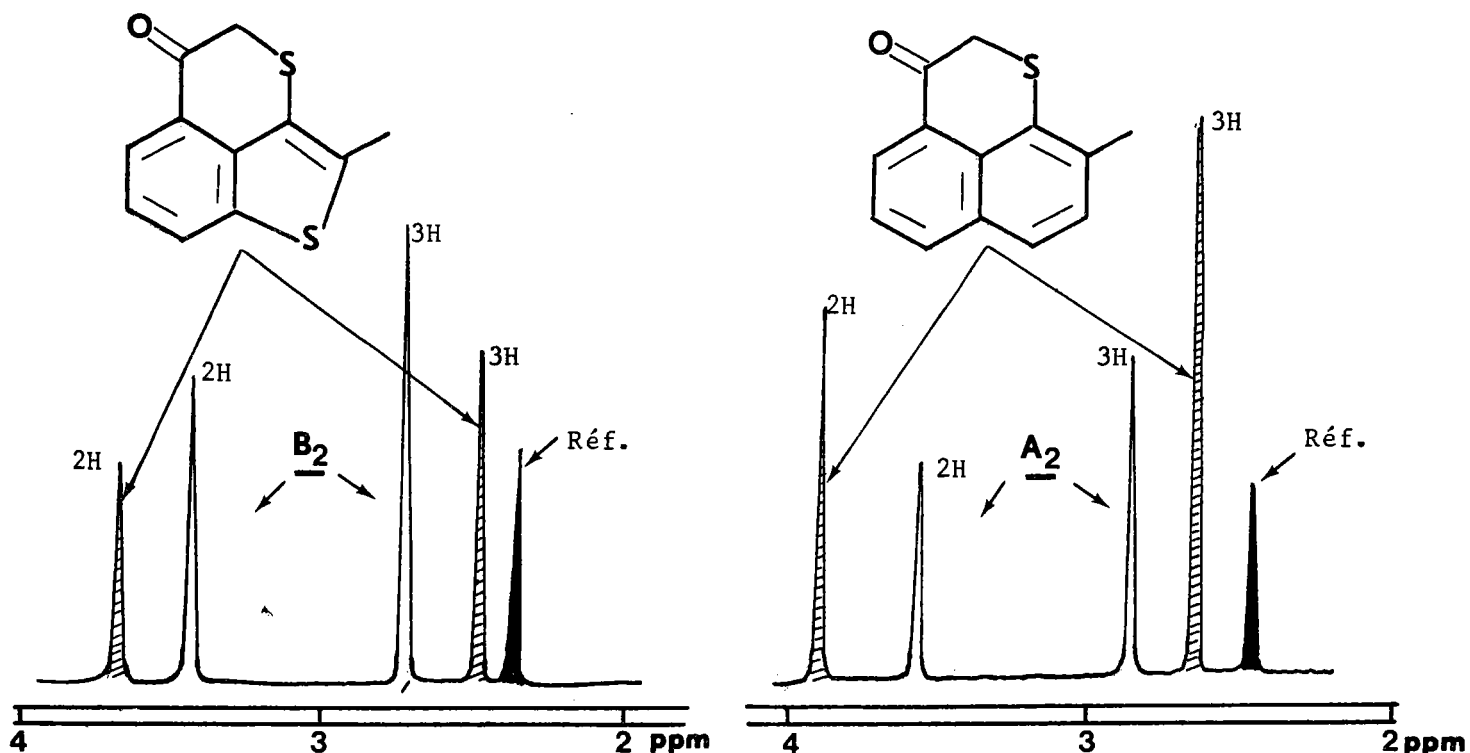
Un composé témoin (p.nitrotoluène) de concentration connue est introduit dans le mélange initial de façon à permettre une évaluation du rendement compte tenu des pertes dues aux différents traitements ultérieurs.

Après hydrolyse et extraction, le résidu est directement analysé par RMN (Tableaux 1.06 et 1.07). Ceci permet de calculer la concentration de l'acide restant et de la cétone cyclisée à partir des courbes d'intégration.

Dans le cas de la cyclisation des chlorures d'acides \underline{A}_3 et \underline{B}_3 , étant donné la complexité et le chevauchement des signaux de RMN, il s'est avéré nécessaire de faire une double détermination avant et après lavages alcalins. Ce traitement, s'il permet d'évaluer par différence la quantité d'acide non entrée en réaction, entraîne une moindre précision. Les résultats, reproductibles, sont résumés dans les tableaux 1.06 et 1.07.

Tableau 1.06

Cyclisation des acides A₂ et B₂ (F. et G.)



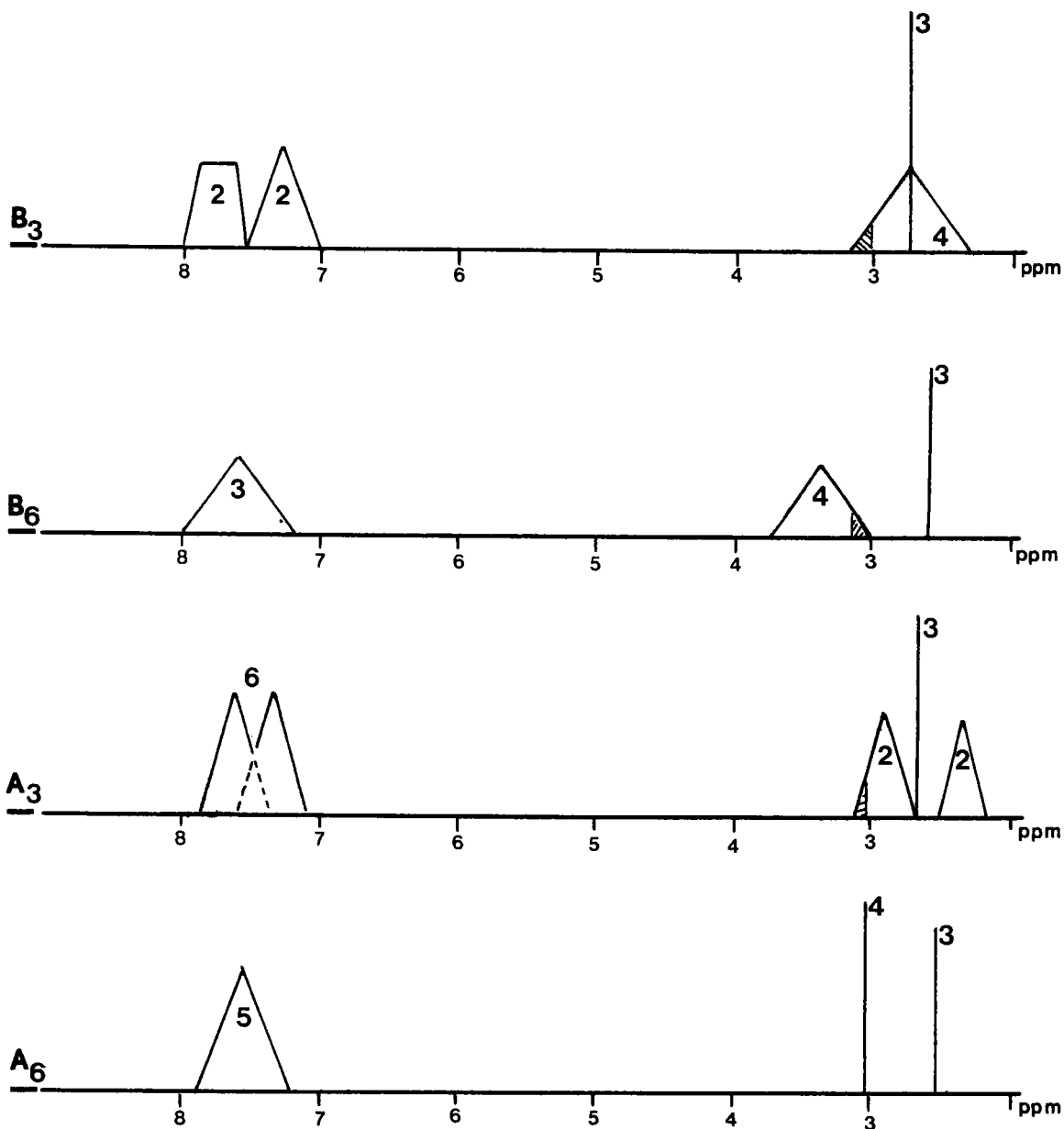
Légende

δ ppm acide A₂ CH₃:2,78, CH₂ : 3,43 ; acide B₂ CH₃:2,70 CH₂:3,40 ;

δ ppm cétone A₅ CH₃:2,53, CH₂ : 3,75 ; cétone B₅ CH₃:2,48 CH₂:3,66 ;

Agent	temp. °C	durée mn	acide de* départ	Rend. %	Rdt A /R _B ^{dt}
AlCl ₃ 1,6 x 10 ⁻³ mole	0	30	<u>A₂</u> 3,0	14 ± 0,3	$\rho = 1,5$
			<u>B₂</u> 3,0	9,3 ± 0,3	
AlCl ₃ 2,9 x 10 ⁻³ mole	0	15 et 30	<u>A₂</u> 3,0	71 ± 1	$\rho = 1,48$
			<u>B₂</u> 3,0	48 ± 1	
AlCl ₃ 2,9 x 10 ⁻³ mole	0	30	<u>A₂</u> 3,2	69 ± 1	$\rho = 1,5$
			<u>B₂</u> 3,2	46 ± 1	
SnCl ₄ 3 x 10 ⁻³ mole	25	20	<u>A₂</u> 3,0	41 ± 1	
			<u>B₂</u> 3,0	0	

Tableau 1.07
Cyclisation des acides A₃ et B₃ (F. et C.)



Agent	temp °C	durée mn	acide de départ	Rend. %	$\frac{R_A^{dt}}{R_B^{dt}}$
AlCl ₃ 3 x 10 ⁻³ mole	0	30	<u>A₃</u> 3,0	70,5 ± 1	ρ = 1,90
			<u>B₃</u> 3,0	36,5 ± 1	
AlCl ₃ 3 x 10 ⁻³ mole	0	15	<u>A₃</u> 3,0	73 ± 1	ρ = 2,05
			<u>B₃</u> 3,0	35,3 ± 1	

Nous constatons que pour \underline{A}_2 et \underline{B}_2 , les rendements en série naphthalénique sont toujours 1,5 fois plus élevés que ceux de la série benzo/`b`/thiophénique. Ce rapport est sensiblement égal à 2 dans le cas de \underline{A}_3 et \underline{B}_3 .

Remarque :

Cette tendance a été retrouvée dans des essais de réactions compétitives que nous avons réalisées par traitement d'un mélange équimoléculaire des chlorures d'acides \underline{A}_2 et \underline{B}_2 en présence d'un défaut d' AlCl_3 . L'analyse par RMN a toujours montré une nette prédominance de la cétone \underline{A}_5 par rapport à la cétone \underline{B}_6 . Malheureusement ces essais n'ont pu être poursuivis par suite d'intervention de réactions parasites (vraisemblablement acylation intermoléculaire).

b) Analyse par spectroscopie UV

Cette méthode nous a permis de suivre l'évolution des cyclisations en fonction du temps. Des prises d'essai (0,05 ml) successives du mélange réactionnel sont décomposées immédiatement par des quantités aliquotes d'eau. Le mélange résultant est convenablement dilué par de l'alcool puis analysé par spectroscopie UV.

Les spectres des cétones cyclisées se distinguent nettement de ceux des chlorures d'acides de départ, par la première bande située vers le visible. Le maximum de cette dernière est respectivement situé à 380 nm et 390 nm pour les cétones \underline{A}_5 et \underline{B}_5 (fig. 1.08) et à 322 et 318 nm pour les cétones \underline{A}_6 et \underline{B}_6 (fig. 1.09). A titre comparatif, nous avons adjoint dans ce dernier cas les spectres UV des composés \underline{A}_{11} et \underline{B}_9 issus directement des atomes \underline{A}_6 et \underline{B}_6 .

Pour chaque prise d'essai la concentration de cétone formée est calculée connaissant leur coefficient d'extinction moléculaire pour la longueur d'onde choisie (cf partie expérimentale).

Les résultats obtenus par cette méthode complètent les précédents. Ils nous ont permis de montrer que le rapport des rendements en cétones formées : $\frac{R_{\underline{A}_5}}{R_{\underline{B}_5}}$ de 1,5 est pratiquement atteint au bout de 3 mn.

Remarque

La similitude de ces quatre spectres semble indiquer que l'effet de conjugaison transversale d'un groupement carbonyle ou d'une double liaison est sensiblement le même que ce soit en péri du naphthalène ou du benzo/`b`/thiophène.

Afin de suivre plus aisément les réactions en fonction du temps, la concentration initiale en chlorure d'acide a été réduite par trois [$c_0 = 5 \times 10^{-2}$ mole/l]. Dans ces conditions et en présence d'un excès d' $AlCl_3$ (20 %), nous avons obtenu les résultats reportés sur la figure 1.10.

En ce qui concerne les chlorures des acides A_2 et B_2 , le rapport $\rho = R_{A_5} / R_{B_5}$ est égal à 1,42 lorsque $t = 10$ mn et varie peu au delà de ce temps (1,47 pour $t = 30$ mn).

Dans le cas de la cyclisation des chlorures des acides A_3 et B_3 , on observe la même tendance, mais plus accentuée ($\rho = R_{A_6} / R_{B_6} = 2,95$; $t = 30$ mn).

Ce résultat est aisément interprétable puisque la cyclisation du chlorure de l'acide B_3 ne conduit pas exclusivement à la cétone B_6 (cf § 1.2.3).

Les vitesses initiales ont été déterminées en prenant la tangente à l'origine des courbes extrapolées jusqu'à l'axe des abscisses. Pour les deux séries étudiées le rapport des vitesses est le suivant :

$$v_{A_5}^{\circ} / v_{B_5}^{\circ} \approx 2 \qquad v_{A_6}^{\circ} / v_{B_6}^{\circ} \approx 4$$

Ces valeurs sont relativement peu précises et données à titre indicatif, puisque l'origine est fictive. Néanmoins, entre les séries naphthalénique et benzo/b/thiophénique les écarts sont suffisamment grands pour être significatifs.

Malgré la difficulté d'une telle étude, l'ensemble de ces résultats nous permet de dégager les conclusions suivantes :

- Seule l'étude comparée de la cyclisation des chlorures des acides A_2 et B_2 , peut permettre l'évaluation de la réactivité propre des deux positions péri, puisque dans le cas de l'acide B_3 , l'influence de la longueur de la chaîne n'est plus négligeable.

- En série benzo/b/thiophénique, les résultats obtenus dépendent pour beaucoup de l'agent de cyclisation utilisé, ce qui n'est pas le cas en série naphthalénique.

- Dans les conditions de la réaction de Friedel et Crafts intramoléculaire en présence d' $AlCl_3$, la position péri du naphthalène semble légèrement plus réactive que celle du benzo/b/thiophène.

Fig. 1.08

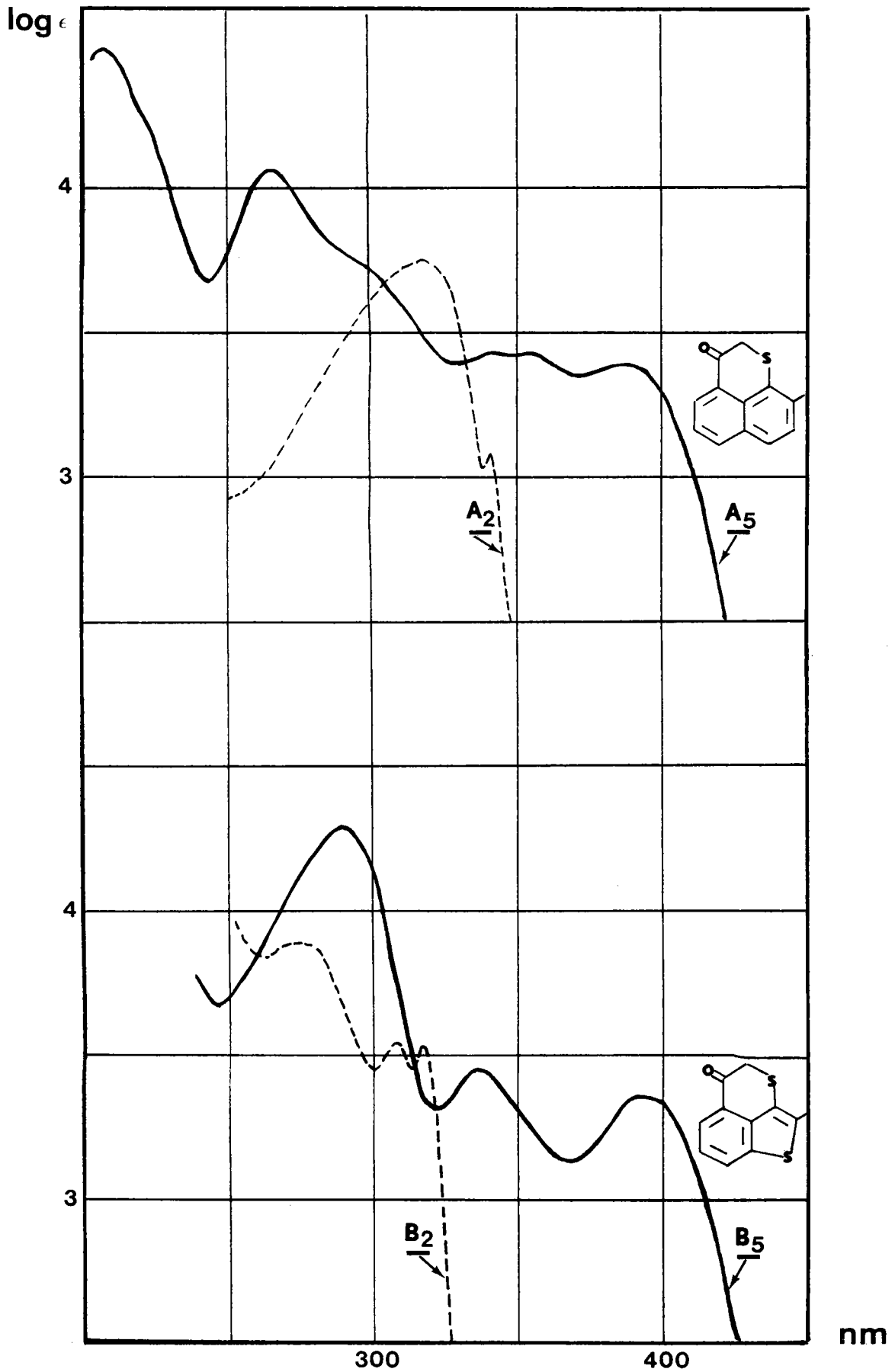


Fig. 1.09

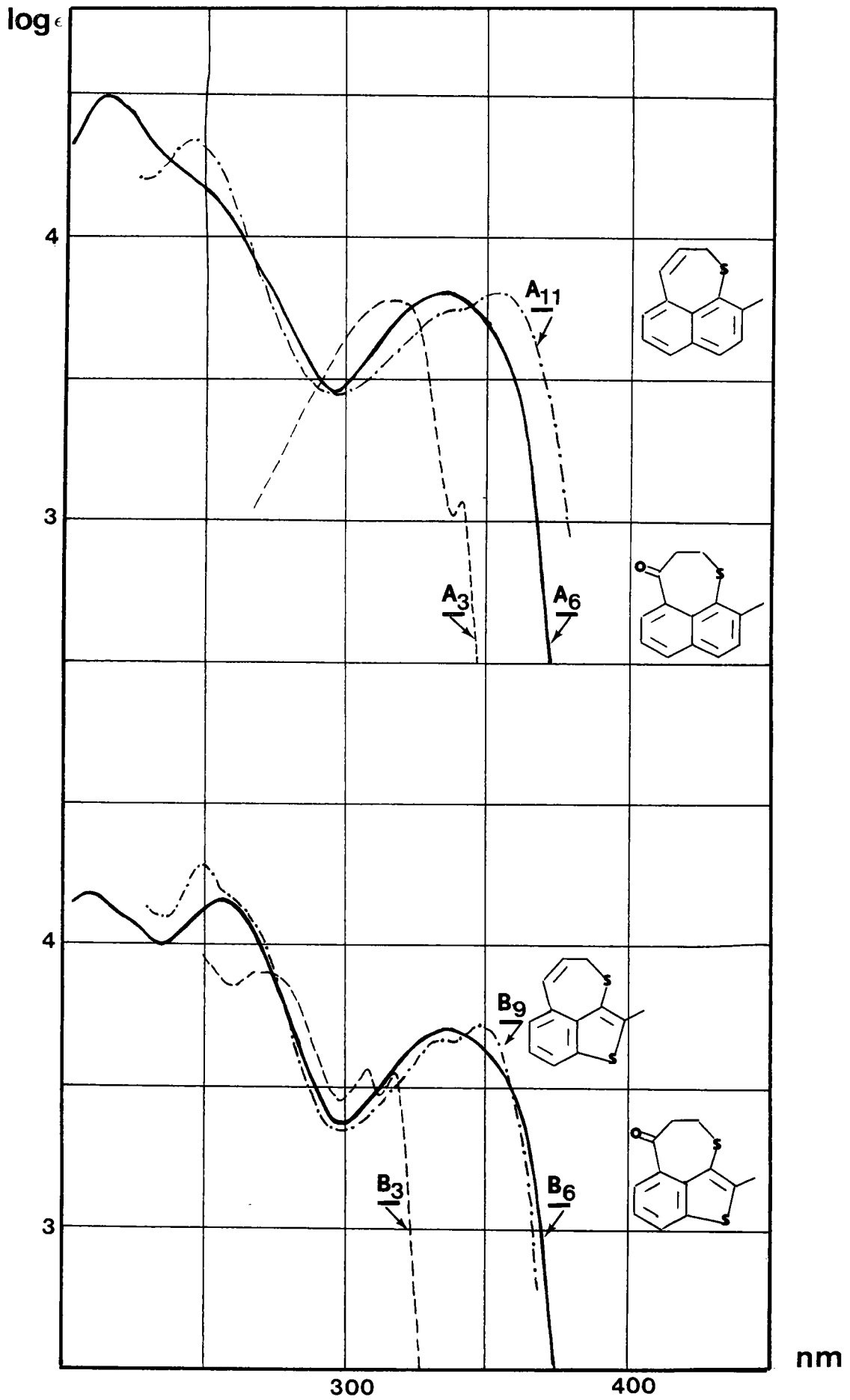
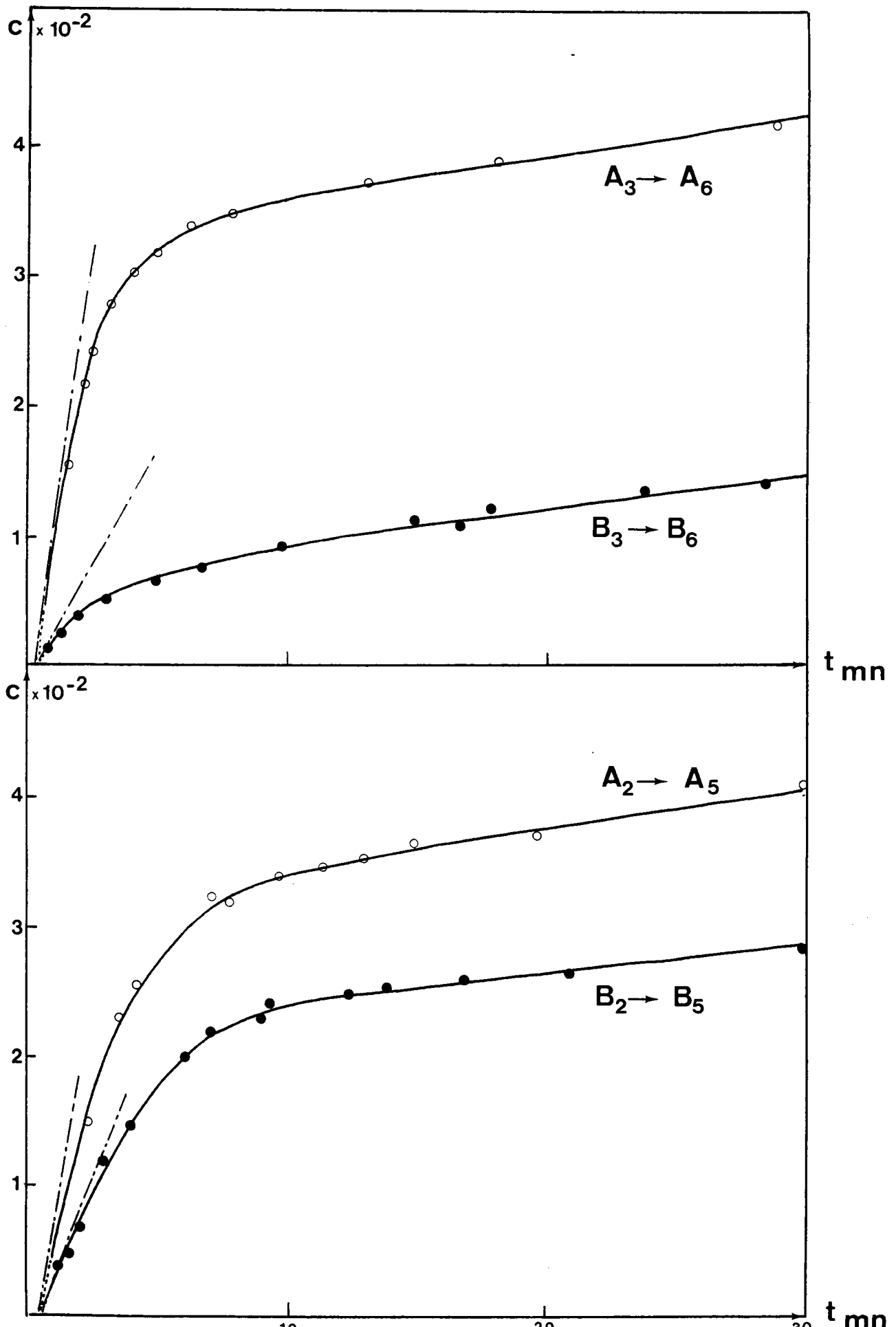


Fig. 1.10

Cyclisation des Acides - Evolution en fonction du temps



1.2.6 Propriétés et réduction des cétones obtenues

a) En série naphthalénique

Les cétones A₅ et A₈ s'oxydent très rapidement à l'air et à la lumière. La cétone A₅ en particulier se colore en vert sombre en milieu fortement basique.

Ceci rejoint les observations de Cook et Sutecliff (52) faites sur l'homologue non méthylé dont le chauffage prolongé conduit à des colorants du type thioindigo.

Cette propriété exclut l'utilisation de solutions alcalines au cours des opérations de traitement pour l'élimination des acides de départ restant après cyclisation.

La cétone A₆ est par contre beaucoup plus stable.

La réduction des cétones A₅, A₆ et A₈ par NaBH₄ conduit aux alcools correspondants non étudiés. Ceux-ci sont déshydratés par distillation sous pression réduite en présence de catalyseur (trace d'acide paratoluène sulfonique). Nous avons ainsi obtenu, après purification (chromatographie en couche mince), la méthyl-2 naphto-1,8-bc thiinne A₁₀, la 2H, méthyl-10 naphto-1,8-bc thiépinne A₁₁ et enfin A₉ déjà cité (cf 1.2.3).

b) Série benzo-b thiophénique

Les cétones B₅ (facilement oxydables) et B₆ ont des propriétés similaires à celles de leurs analogues naphthaléniques, soit respectivement A₅ et A₆.

B₆ et B₇ sont réduites par NaBH₄. Après déshydratation, on isole la méthyl-8 (1) benzothiéno-3,4-bc thiinne B₈ et la 2H-méthyl-9 (1) benzothiéno-3,4-bc thiépinne B₉.

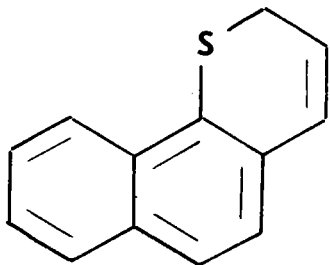
Remarque

Dans les deux séries la liaison 2-3 des thiinnes A₁₀ et B₈ (et de leurs dérivés méthylés) a un caractère éthylénique prononcé. En effet le déplacement chimique des protons 2 et 3 est en moyenne toujours inférieur à 6,4 ppm.

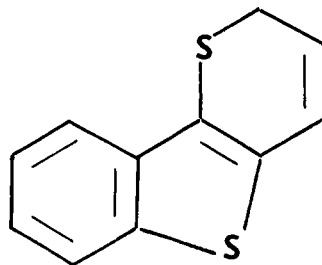
A₁₀ : H₃ = 6,20 ppm, H₂ = 6,46 ppm ; B₈ : H₃ = 6,0 ppm et H₂ = 6,27 ppm.

Les thiinnes ainsi obtenues donnent des complexes moléculaires 1 : 1 avec l'acide picrique et la trinitro-2,4,7 fluorénone quasiment noirs.

La stabilité relative des thiinnes précédentes, les différencie nettement des composés suivants particulièrement instables :



naphtho[1,2-b] thiinne (53)



benzo[b]thiéno[3,2-b] thiinne (54).

1.3 Cyclodéshydratation des cétones

1.3.1 Synthèse des (méthyl-2 naphtyl thio-1)alcanones et des (méthyl-2 benzo[b]thiényl thio-3) alcanones

(Tableaux 1.11 et 1.12)

La condensation en milieu basique du méthyl-2 naphthalène thiol-1 sodé avec successivement la chloracétone, la bromo-3 butanone et la chloro-2 cyclohexanone, conduit à la série des (méthyl-2 naphtyl thio-1) alcanones A_{16} , A_{17} et A_{20} . La (diméthyl-2,3 naphtyl thio-1) propanone A_{14} a été obtenue de la même façon à partir du diméthyl-2,3 naphthalène thiol-1. Dans tous les cas, les rendements sont voisins de 80 %.

En série benzo[b]thiophénique, la(méthyl-2 benzothiényl thio-3) butanone-2 B_{11} et la (méthyl-2 benzothiényl thio-3) cyclohexanone-2 B_{13} ont été obtenues par la même méthode à partir du méthyl-2 thio-3 benzo[b]thiophène. Les rendements sont voisins de 60 %.

1.3.2 Méthode de cyclodeshydratation par l'APP

On utilise dans tous les cas l'acide polyphosphorique à raison de 10 fois le poids de cétone engagé. La méthode est particulièrement délicate et sa mise au point a nécessité de nombreux essais. En effet, la température de l'APP devant être relativement élevée ($\theta \gg 140^\circ$), les conditions de durée sont impératives. Si le temps optimum est dépassé, il en résulte une chute de rendement considérable, due à la formation de résines. La proportion de celles-ci a pu être réduite en opérant sous vide (0,5 mm Hg).

Nous avons obtenus ainsi, en série naphthalénique, quatre dérivés de la naphtho/1,8-bc/7thiinne : le diméthyl-3,9 A₁₈, les triméthyl-2,3,9 A₁₉ et triméthyl-3,8,9 A₁₅, ainsi que la méthyl-6 tétrahydro-8,9,10,11 benzo/e/naptho/1,8-bc/7thiinne A₂₁.

En série benzo/b/7thiophénique, nous avons isolé de même, la triméthyl-2,3,8 /1/7benzothiéno/3,4-bc/7thiinne B₁₂ et la méthyl-5 tétrahydro-7,8,9,10 benzo/e//1/7 benzothiéno/3,4-bc/7thiinne B₁₄ (isologue de A₂₁).

Les tableaux 1.11 et 1.12. résument les principaux résultats. Quelle que soit la série, les rendements dépassent rarement 35 %. En série naphthalénique, le temps se situe entre 1 et 5 minutes pour une température voisine de 150°. Au delà de 5 minutes la proportion de résines augmente. Par exemple, en ce qui concerne la cyclisation de A₁₇, l'évolution de la réaction peut être schématisée ainsi :

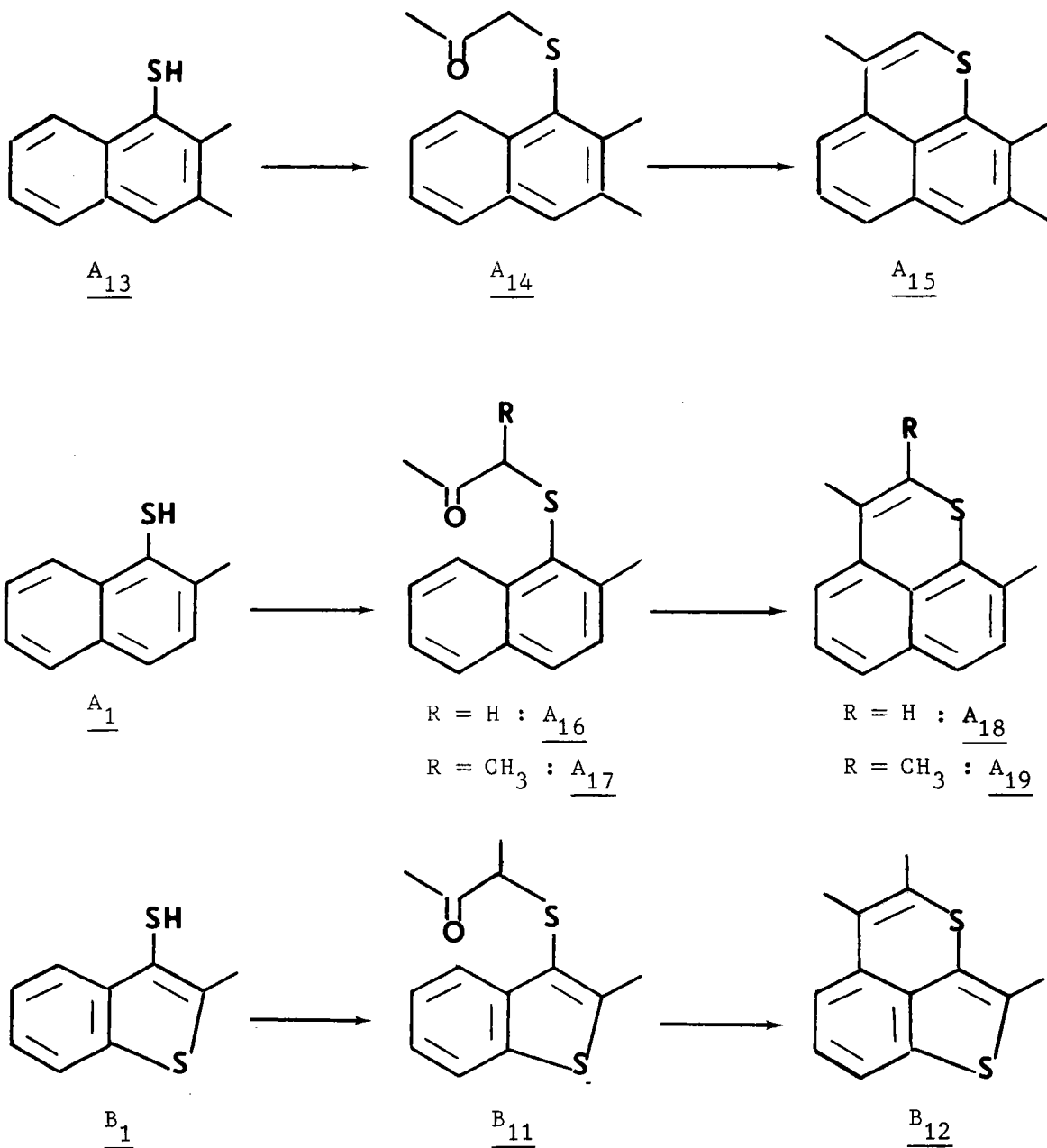
t = 20 mn	R = 5%
t = 10 mn	R = 10%
t = 4 mn	R = 34%
t = 1 mn	R = 31%

Il en est de même pour la cyclodéshydratation de la cétone A₂₀, dans les mêmes conditions, le temps optimum est compris entre 30 s et deux minutes.

Bien que les résultats ne soient pas parfaitement reproductibles, on retrouve la réactivité légèrement supérieure de la série benzo/b/7thiophénique déjà observée lors de la cyclisation des acides par l'APP. Parallèlement on notera dans cette même série, la plus grande fragilité des composés formés, en présence d'APP (à 150°).

Tableau 1.11

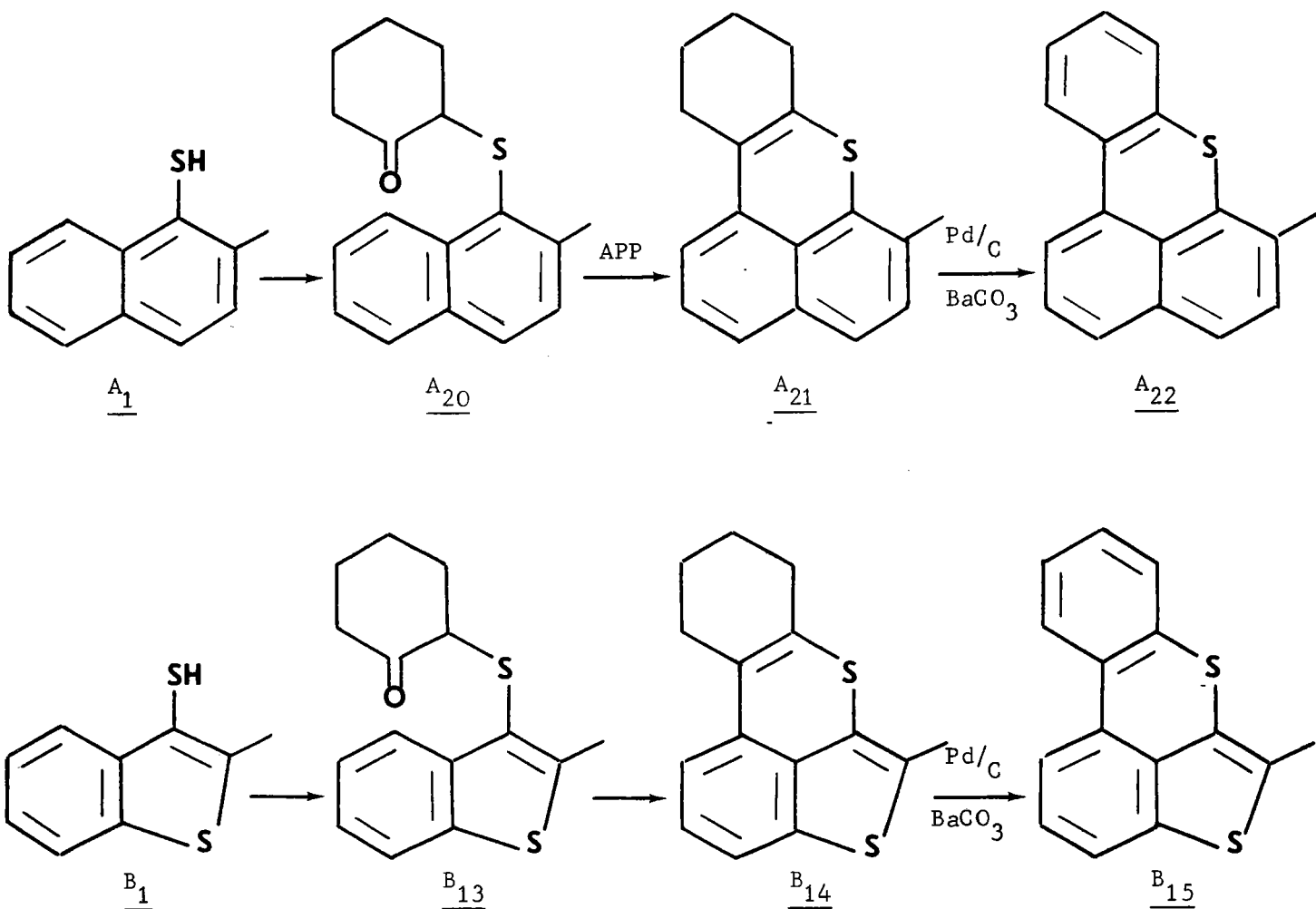
Cyclodéshydratation des cétones A₁₄, A₁₆, A₁₇ et B₁₁ par l'APP



Cétone de départ	Temps (secondes)	Température (°C)	Rdt (%)
<u>A₁₇</u>	70-80	150 ± 3	31
<u>B₁₁</u>	70-80	150 ± 3	45
<u>A₁₄</u>	300	160	33

Tableau 1.12

Cyclodéshydratation des cétones A₂₀ et B₁₃



Agent	cétone de départ	durée (mn)	temp. (°C)	rendement (%)
PPA sous 0,5 mm Hg	<u>A₂₀</u>	4 - 5	140-150	30 - 34
		1	140-150	5
	<u>B₁₃</u>	4	130-140	5
		1	130-140	27 - 30

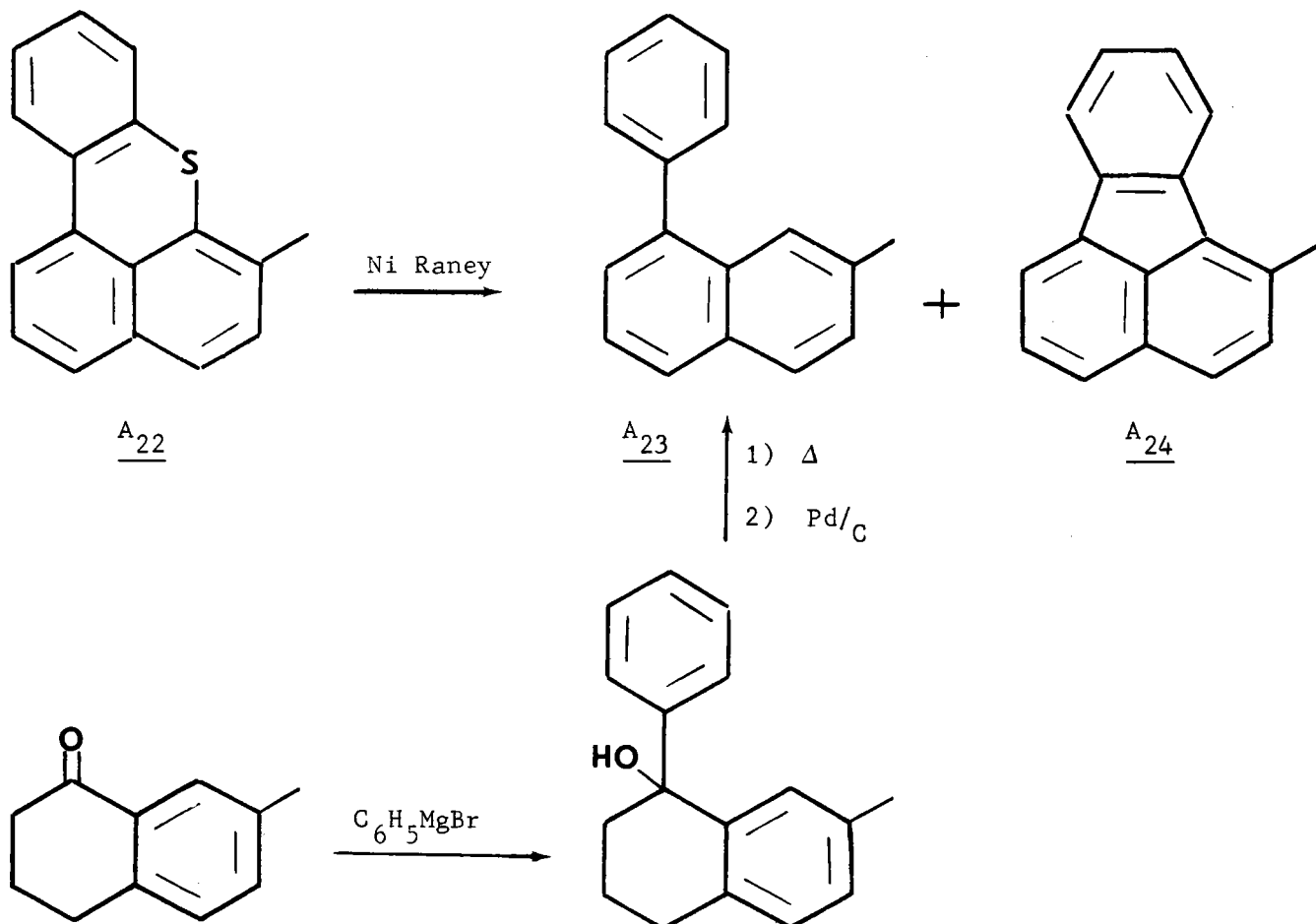
1.3.3 Déshydrogénation de A₂₁ et B₁₄

La déshydrogénation de A₂₁ et B₁₄ par le charbon palladié désactivé par BaCO₃ conduit aux deux composés hétérocycliques suivants : (méthyl-6 benzo[k, 1]thioxanthène ou méthyl-6 benzo[e]naphto[1,8-bc]thiine) A₂₂ et méthyl-5 benzo[e] / [1]benzothiéno[3,4-bc]thiine B₁₅.

L'hydrodésulfuration de A₂₂ au moyen du nickel de Raney a permis d'isoler le méthyl-2 phényl-8 naphthalène A₂₃ accompagné de faibles quantités de méthyl-2 fluoranthène A₂₄.

A des fins d'identification, A₂₃ a été très facilement synthétisé en faisant agir le bromure de phényl magnésium sur la méthyl-7 tétralone-1 (55).

L'alcool résultant est déshydraté puis traité par le charbon palladié à 10 %.



1.4 Etude spectrographique : Attribution des structures des composés B₇ et B₁₀ (Méthyl-2 benzo[b]thiényl-3) β -méthyl-2 benzo[b]thiényl thio-3) éthyl cétone, et disulfure de di (méthyl-2 benzo[b]thénoyl-3) γ -propyle).

L'examen spectrographique des thiennes obtenues par les diverses cyclisations en péri fait l'objet de l'étude d'ensemble de la troisième partie.

Nous présentons ici les données spectrographiques qui nous ont permis de déterminer les structures des composés B₇ et B₁₀.

a) Spectrographie d'absorption IR

Les fréquences des vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques (γ-C-H) sont sensiblement égales pour les composés B₇ et B₁₀ et pour les acides dont ils sont issus (B₃ et B₄) (Tableau 1.02).

De plus, les cétones péricondensées B₅ et B₆ présentent toutes deux une bande d'absorption caractéristique à environ 790 cm⁻¹. Il est donc clair que la position péri n'a pas été substituée.

D'autre part, la fréquence de la vibration de valence du groupement carbonyle (νC = O) des composés B₇ et B₁₀, est caractéristique d'une cétone conjuguée.

	ν C = O (cm ⁻¹)	γ C-H (cm ⁻¹)	γ C-H (cm ⁻¹)
<u>B₃</u>	1700	750	728
<u>B₄</u>	1702	752	726

<u>B₇</u>	1650	755	730
<u>B₁₀</u>	1660	752	728

<u>B₆</u>	1665	786	750
<u>B₅</u>	1670	790	764

b) Résonance Magnétique Nucléaire

Le spectre RMN de la cétone B₇ est remarquablement simple. Les trois singulets respectivement situés à 2,59 ppm (3H), 2,64 ppm (3H) et 3,10 ppm (4H) suggèrent la présence de deux groupements méthyles non équivalents et de deux groupements méthyléniques équivalents. Les protons aromatiques (8H) forment un système ABCD se décomposant en 4 protons δ : 7,87 ppm et 4 protons δ : 7,36 ppm. Un tel spectre confirme les résultats de la spectrographie IR (position péri non substituée), et est en accord avec la structure proposée.

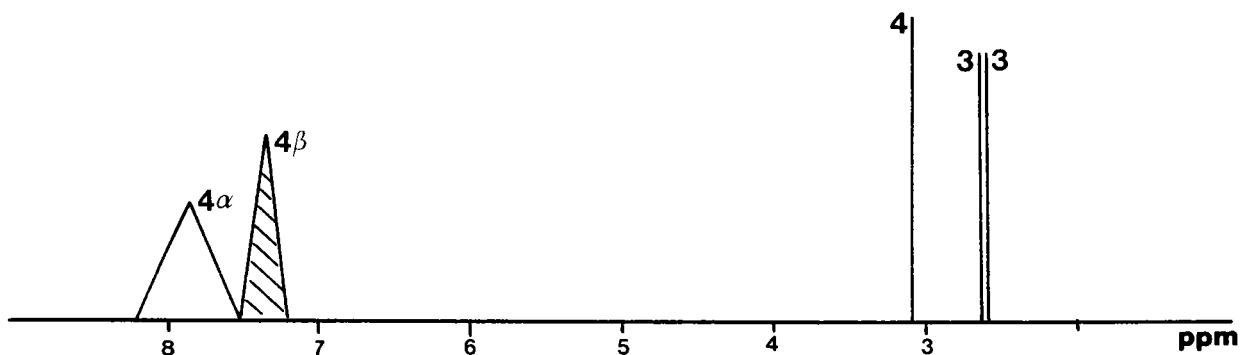
En ce qui concerne le disulfure B₁₀, le spectre révèle la présence de 4H aromatiques dont l'un nettement déblindé (8,20 ppm), d'un singulet correspondant aux trois protons, d'un groupement méthyle et d'un ensemble de 2 triplets (2,90 ppm (2H) et 3,14 ppm (2H)) et d'un quintuplet (2,28 ppm (2H)).

A l'appui de ces données et des renseignements fournis par la spectrographie IR (présence d'un groupement carbonyle conjugué) nous avons été amenés à proposer la structure indiquée pour le composé B₁₀.

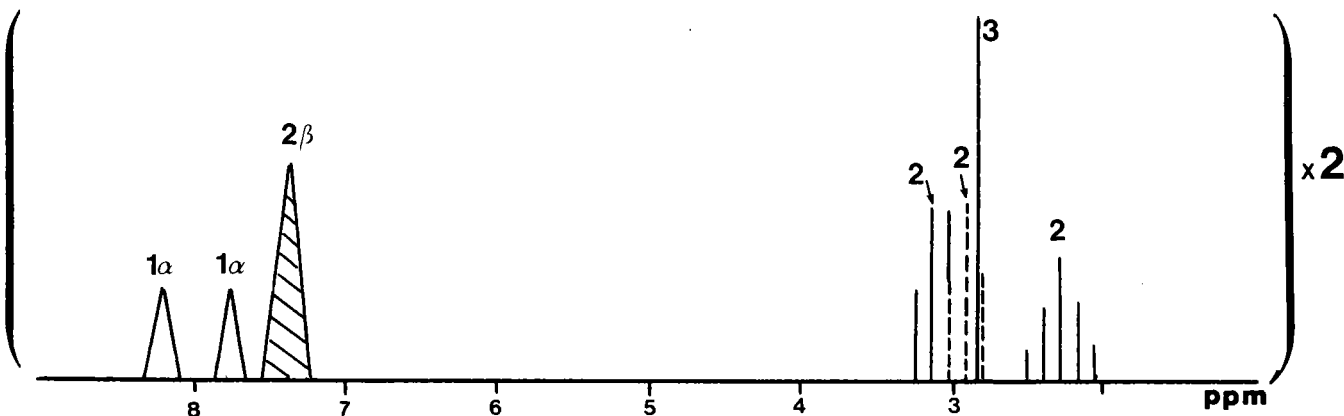
Tableau 1.13

Spectres RMN de la cétone B₇ et du disulfure B₁₀

B₇



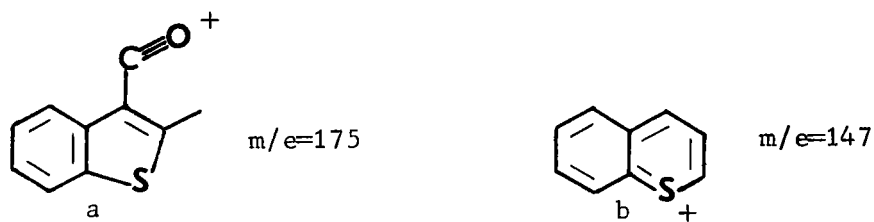
B₁₀



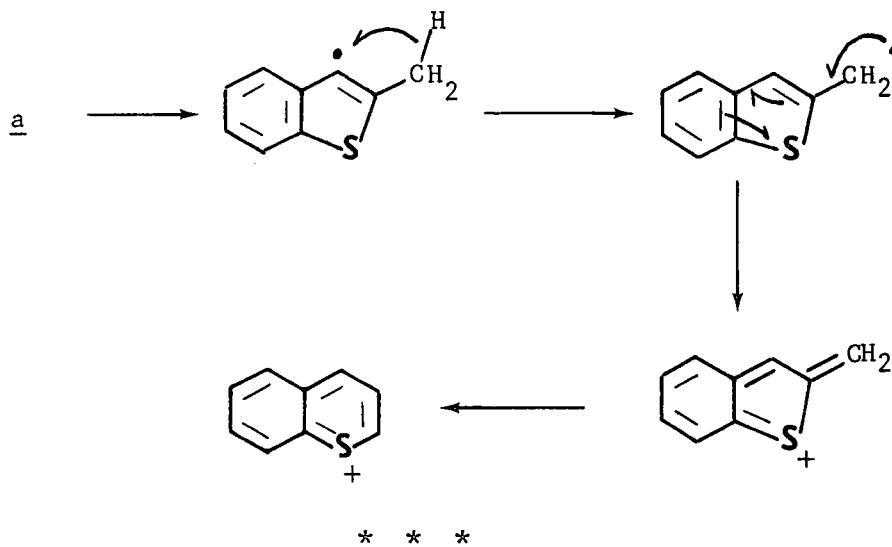
c) Spectres de masse

Nous avons obtenu, à l'aide de ces spectres, une évaluation de la masse molaire de ces deux composés. Cette dernière (M^+), jointe aux résultats analytiques (cf partie expérimentale) confirme les structures proposées.

On relève d'autre part, des pics communs aux deux spectres, en particulier ceux qui correspondent aux fragments suivants:



On notera de plus, dans chaque cas, un pic métastable à $m/e = 123,5$. Sa valeur calculée ($(147)^2/175 = 123,5$) indique qu'il correspond à la décomposition de l'ion a en ion benzothiopyrylium b suivant le processus indiqué ci dessous (36):

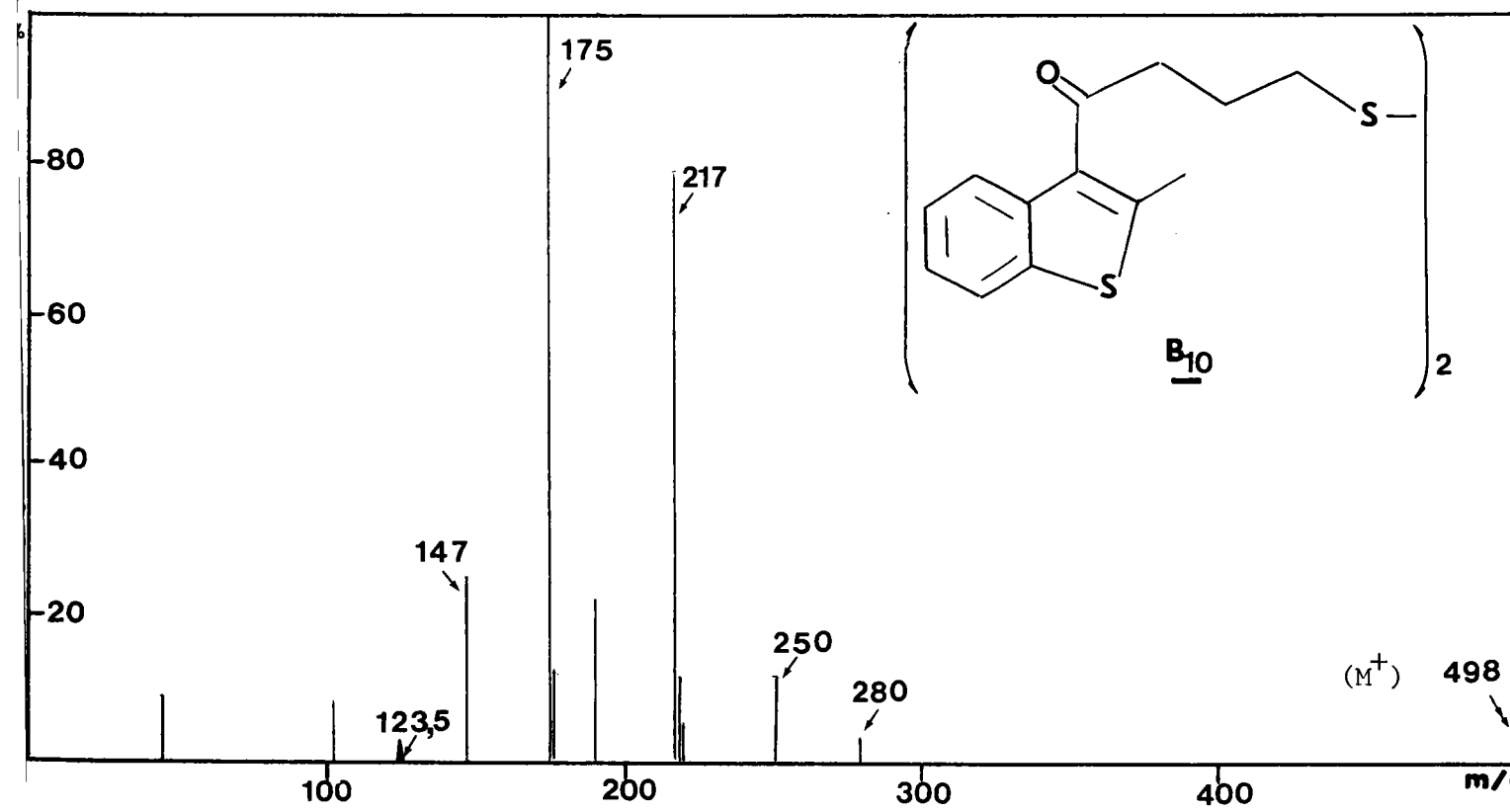
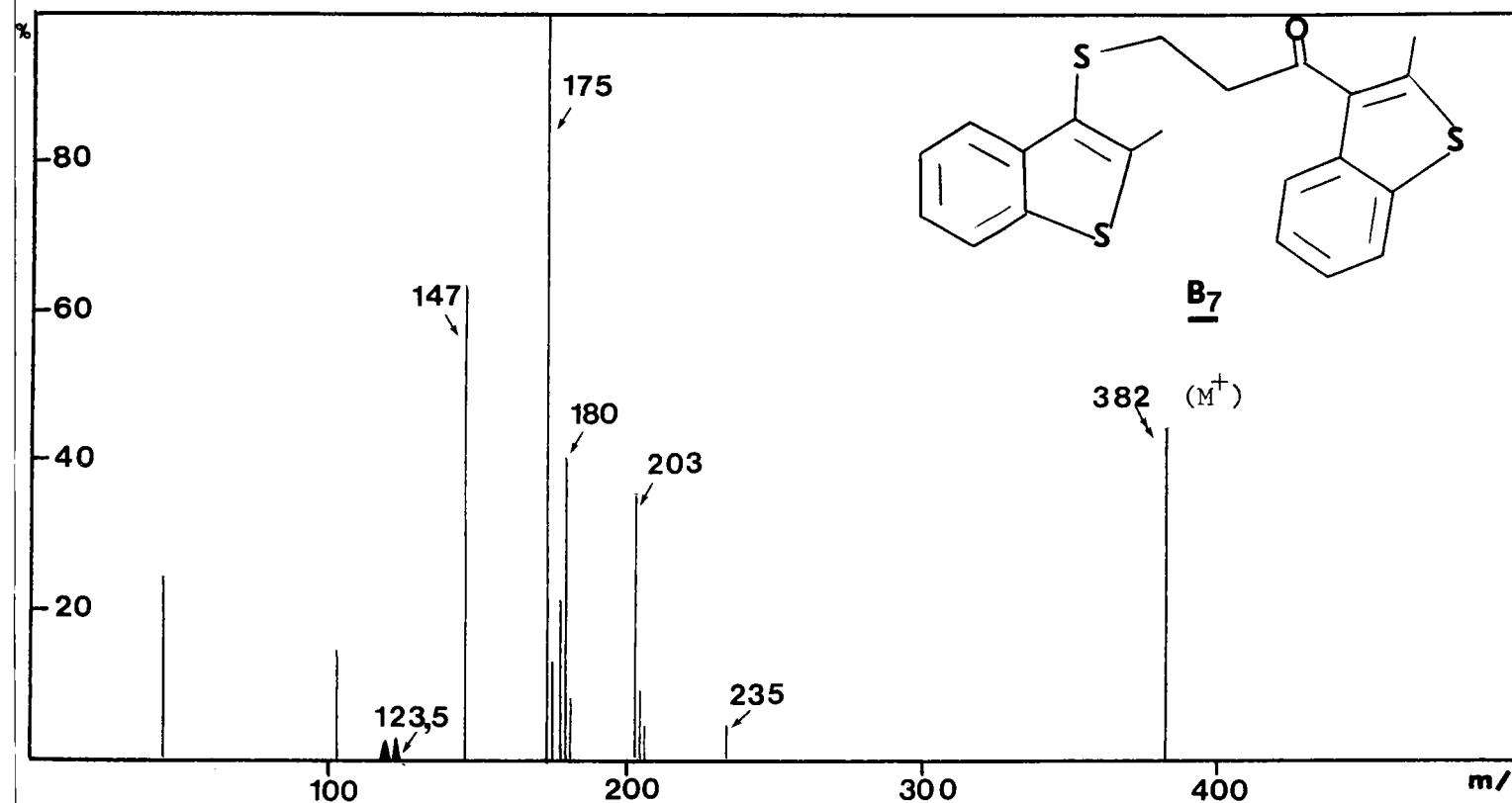


Nous avons donc pu montrer dans ce chapitre, qu'en série benzo(b) thiophénique la cyclisation en péri était accompagnée, lorsque la géométrie de la molécule le permet, d'acylations inter ou intramoléculaires compétitives mettant en jeu la position -3 du benzo(b)thiophène.

Outre les problèmes de réactivité, cette étude nous a permis de préparer un certain nombre de naphto [1,8-bc]thiines, dont un dérivé méthyli du benzo [k,1]thioxanthène, isologue sulfuré du benzo [4,5]cyclohepta [1,2,3-de] naphthalène.

Tableau 1.14

Spectres de Masse des composés B₇ et B₁₀



2ème Partie

Synthèse et étude des propriétés chimiques
du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène

Plan

- 2.1 Introduction
- 2.2 Voie A
- 2.3 Voie B
- 2.4 Propriétés chimiques. Réactivité
- 2.5 Etude spectrographique de certains dérivés de 1
- 2.6 Conclusion

2.1 Introduction

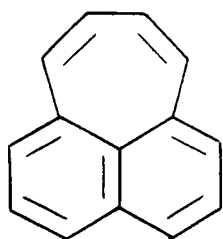
Afin de disposer de l'analogue hydrocarboné du benzo[k,l]thioxanthène nous avons été amenés à réaliser la synthèse du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphthalène 1, non encore décrit lorsque cette étude fut entreprise.

Néanmoins, cet hydrocarbure de la série des pléiadiènes, avait fait à ce titre, l'objet dès 1952 d'une étude théorique par B. Pullmann et Coll. (56). Celle-ci a permis de prévoir certaines propriétés physico-chimiques de divers composés de cette série, dont la plupart, à l'exception de 1 ont été déjà préparés (57, 58, 59).

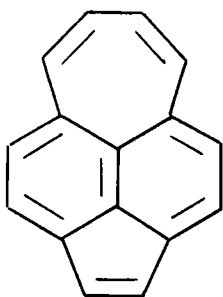
En 1966, J.T. Craig (60) supposait que l'hydrocarbure 1 serait un des composés les plus stables de la série, le cycle benzénique angulaire stabilisant une des doubles liaisons du cycle heptagonal. Il a tenté la synthèse de 1 à partir du carboxy-8 (carboxy-2 phényl)-1 naphthalène, mais sans succès.

Tableau 2.01

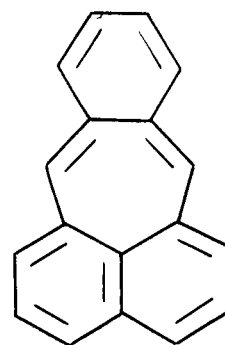
Les pléiadiènes



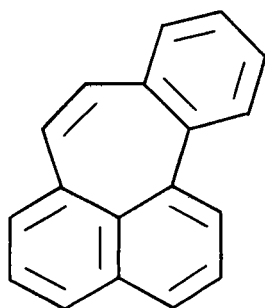
pléiadiène



acépléiadylène



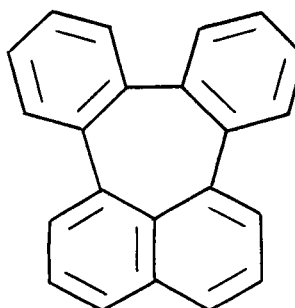
benzo[2,3]pléiadiène ou
pléiadène



1

ou

(benzo[3,4]pléiadiène)



dibenzo[1,2,3,4]pléiadiène

Pour notre part, de façon indépendante, nous avons envisagé deux autres voies : la première (Voie A) s'intégrait dans les travaux exposés dans la 1ère partie, mais n'a malheureusement pas donné les résultats escomptés.

Par contre la deuxième (voie B) (61) a permis, à partir du dihydro-10,11 oxo-5, 5A dibenzo[a, d]cycloheptène 7, d'accéder à l'hydrocarbure 1. Tout récemment J.T. Craig et coll. (62,63) l'ont obtenu à partir du bromo-1 carboxyméthyl-8 naphthalène et leurs résultats confirment les nôtres.

Les deux voies, A et B, envisagées comportent les étapes suivantes.

2.2 Voie A

Le point de départ est la 1-naphthyl-7-2 cyclohexanone 2.

Ce premier processus a permis de prouver que la cyclodéshydratation de l'acide 4 au moyen de l'APP ou de HF anhydre, s'effectue essentiellement sur la position-2 non bloquée du naphthalène, alors que certains travaux laissaient prévoir une compétition entre la position-2 et péri, particulièrement en présence de HF (1), (4).

L'acide [1-naphthyl-7-2 cyclohexyl acétique 4 a été synthétisé de deux façons différentes à partir de la [1-naphthyl-7-2 cyclohexanone 2 (64).

1ère méthode : Réaction de Reformatsky

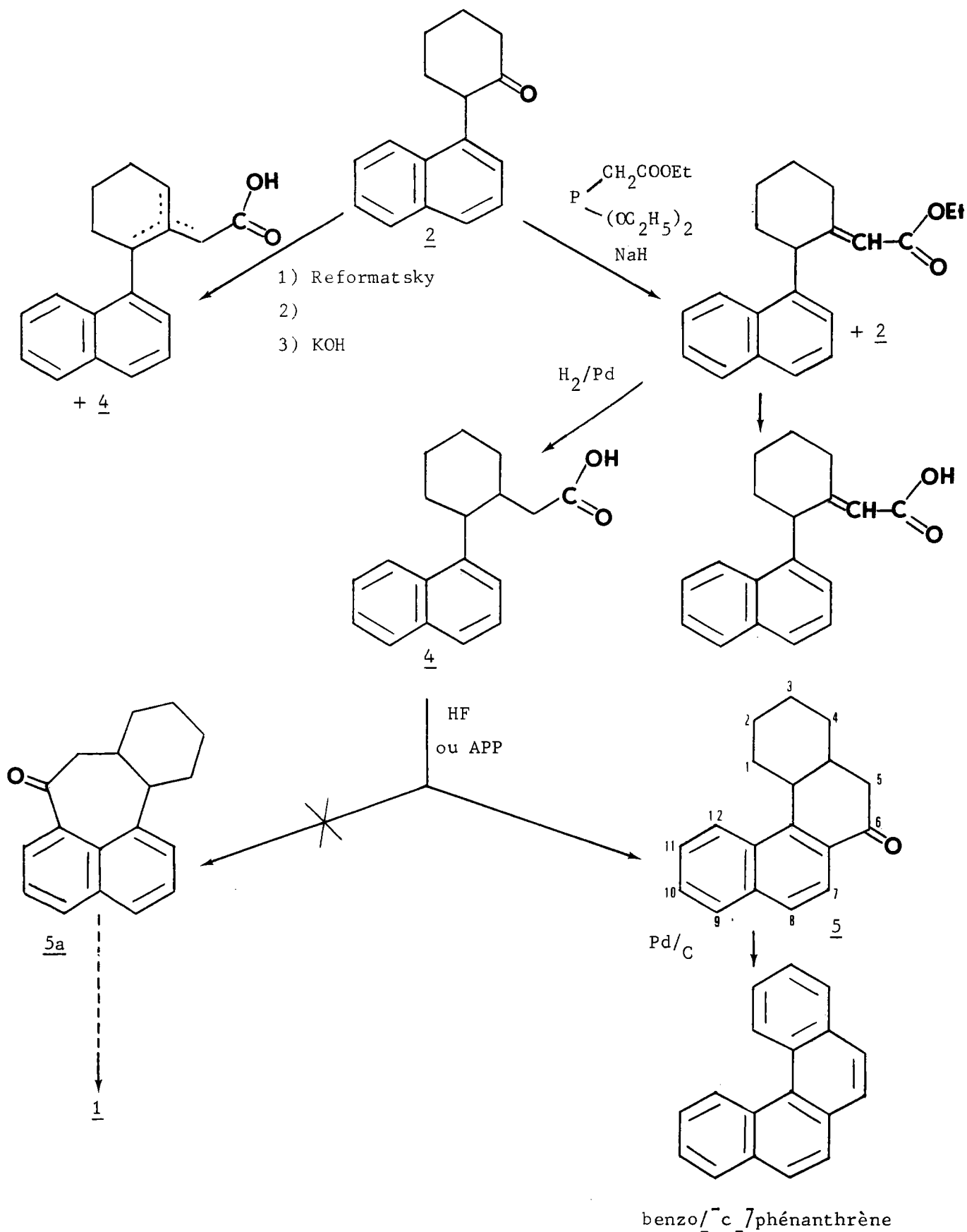
L'action du bromacétate d'éthyle sur la cétone 2 dans les conditions usuelles de la réaction de Reformatsky, conduit après déshydratation à un mélange d'esters insaturés. Leur hydrogénation en présence de charbon palladié, toujours incomplète (40°C, 30atm), conduit à un mélange d'acides dont 4 . De façon à pallier à cet inconvénient, nous avons envisagé la préparation de l'acide 4 par la méthode de Wittig.

2ème méthode : Réaction de Wittig

La cétone 2 est traitée selon la méthode de Wadsworth (65) par le diéthyl phosphénoacétate d'éthyle (66) sodé par NaH. Le mélange réactionnel étant chauffé pendant 6 h à 30°, on obtient l'ester 3 accompagné de cétone 2 n'ayant pas réagi. Leur séparation par distillation s'étant avérée impossible, la saponification directe de ce mélange a permis d'isoler l'acide 3a pur, tandis que l'hydrogénation de ce même mélange (40 atm - 40° - 20 mn) suivie d'une saponification, conduit principalement à l'acide 4.

Des conditions plus fortes (40 atm - 70° - 6h) entraînent une hydrogénation partielle du noyau naphthalénique.

Voie A



La cyclisation de 4, tant par HF que par l'APP a conduit dans les conditions usuelles (cf partie I), essentiellement à l'oxo-6 octahydro 1,2,3,4,4a,5,6,12c benzo/c7phénanthrène 5. Aucune trace de cétone 5a n'a été isolée et par conséquent l'accès à l'hydrocarbure 1 par cette méthode est impossible.

La structure de 5 a été prouvée par voie spectrographique (RMN, IR, UV) et par l'obtention du benzo-3,4 phénanthrène après réduction (NaBH_4) de 5 suivie d'une déshydratation puis d'une aromatisation par le charbon palladié.

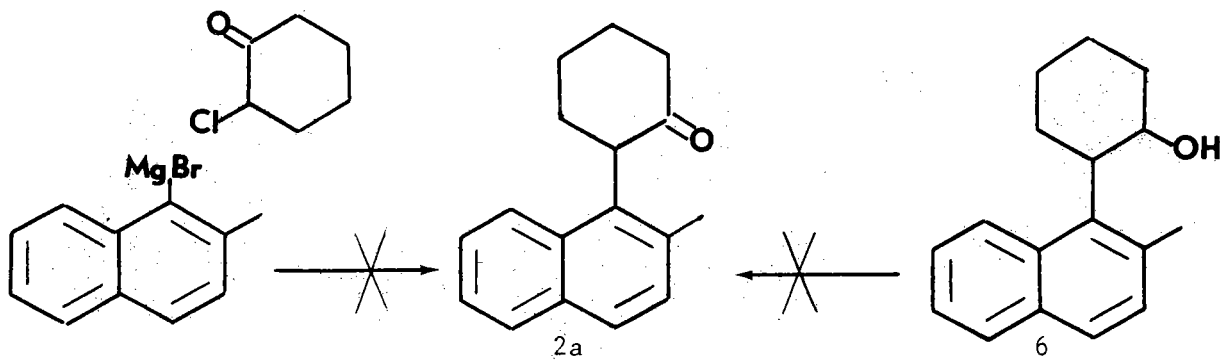
Notons qu'en traitant la cétone 5 par le charbon palladié à 10 % à 320° , on isole directement le benzo/c3,4phénanthrène. Ceci rejoint les observations de D. Muller et D. Cagniant (67) à propos de l'aromatisation de l'oxo-5 décahydro-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,12c benzo/c7phénanthrène.

La cétone 5 a une autre particularité intéressante : le déblindage du proton 7 (tableau 2.01) (influence du groupement carbonyle) par rapport au déplacement chimique moyen des protons β non perturbés est de 30 cps. Cette valeur est comparable à celle mesurée pour le proton 5 de l'oxo-4 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène (34 cps) (68).

Remarques :

Les essais entrepris en bloquant la position-2 du naphthalène n'ont pas permis, dans les conditions de Newmann et coll. (69) d'obtenir la cétone 2a à partir du bromo-1 méthyl-2 naphthalène vraisemblablement pour des raisons stériques.

Toutes les tentatives d'obtention de cette même cétone par oxydation chromique du (méthyl-2 naphtyl-1)-2 cyclohexanol 6 (obtenu par action du méthyl-2 naphtyl-1 lithium sur l'époxycyclohexane) se sont soldées par des échecs. Dans les mêmes conditions, Cook et coll. (70) avaient pourtant aisément réalisé l'oxydation du phényl-2 cyclohexanol. Cette voie a du être aussi abandonnée.

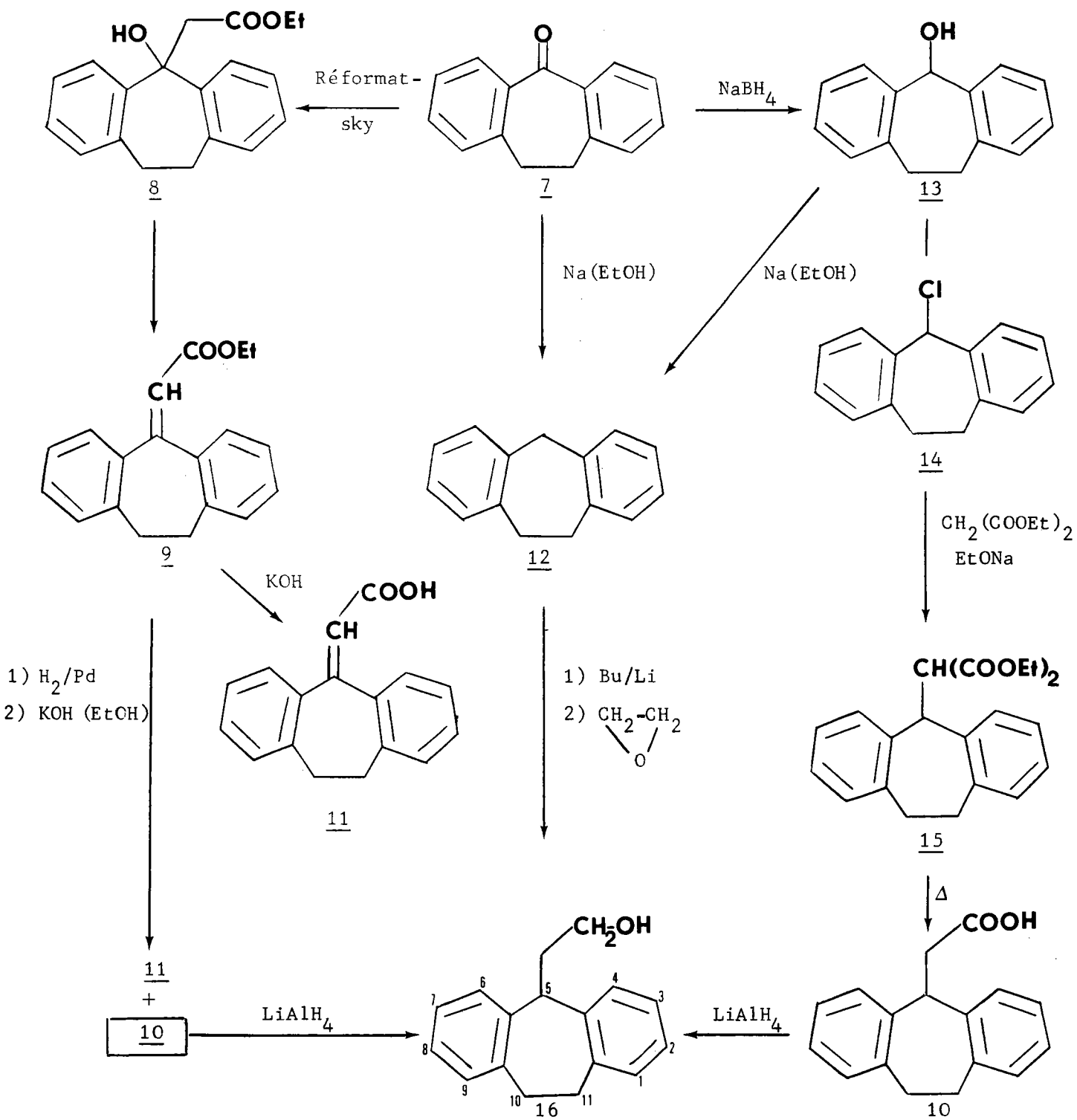


2.3 Voie B

Le point de départ en est le (β -hydroxyéthyl)-5 dihydro-10,11 5H dibenzo[a, d]cycloheptène 16. Pour le synthétiser, trois méthodes ont été envisagées.

Tableau 2.03

Synthèse du (β -hydroxyéthyl)-5 dihydro-10,11 5H dibenzo[a, d]cycloheptène 16



2.3.1 Première méthode

Elle consiste à faire réagir la cétone 7 (71) et le bromacétate d'éthyle, dans les conditions usuelles de la réaction de Reformatsky qui ont permis à Wintrop et coll. (72) l'obtention de 8 avec un rendement voisin de 30%. Pour notre part, n'ayant pu obtenir, dans des conditions analogues, des rendements supérieurs à 20 %, nous avons appliqué la modification préconisée par Siegel et Kecheis (73) puis par Renson (74). Après déshydratation de l'hydroxy ester 8 et saponification de l'ester 9, le rendement en acide 11 est alors voisin de 50%. L'hydrogénation catalytique de 9, en présence de charbon palladié à 10%, ou de Pt O₂ sous 1 atmosphère, conduit à un mélange d'esters. Après saponification, nous isolons par recristallisation fractionnée, les acides correspondants 11 et 10. Cette opération rend ce processus peu rentable pour l'obtention de l'alcool 16 par réduction par LiAlH₄ de 10.

2.3.2 Deuxième méthode

La cétone 7 est réduite par le sodium dans l'éthanol sous azote en dihydro-10,11 5H dibenzo[a, d]cycloheptène 12 (75, 76). Cette réduction "anormale" appelle quelques remarques. En effet, par diverses méthodes chromatographiques, nous n'avons pu isoler aucune trace de l'alcool 13 normalement attendu. D'autre part si l'on traite ce même alcool par le sodium dans les mêmes conditions que la cétone 7, on isole un mélange d'hydrocarbure 12 et d'alcool 13 n'ayant pas réagi. Il semble donc que le stade transitoire de cette réaction soit l'ion alcoolate et que ce dernier conduise par hydrogénolyse rapide au carbure 12. Ce dernier traité par le butyllithium à -70°C, puis par une solution d'oxyde d'éthylène dans l'éther, conduit à l'alcool 16. Cette voie est la plus rapide, mais son rendement global de 25 % est inférieur à celui obtenu par la troisième méthode décrite ci-après.

2.3.3 Troisième méthode

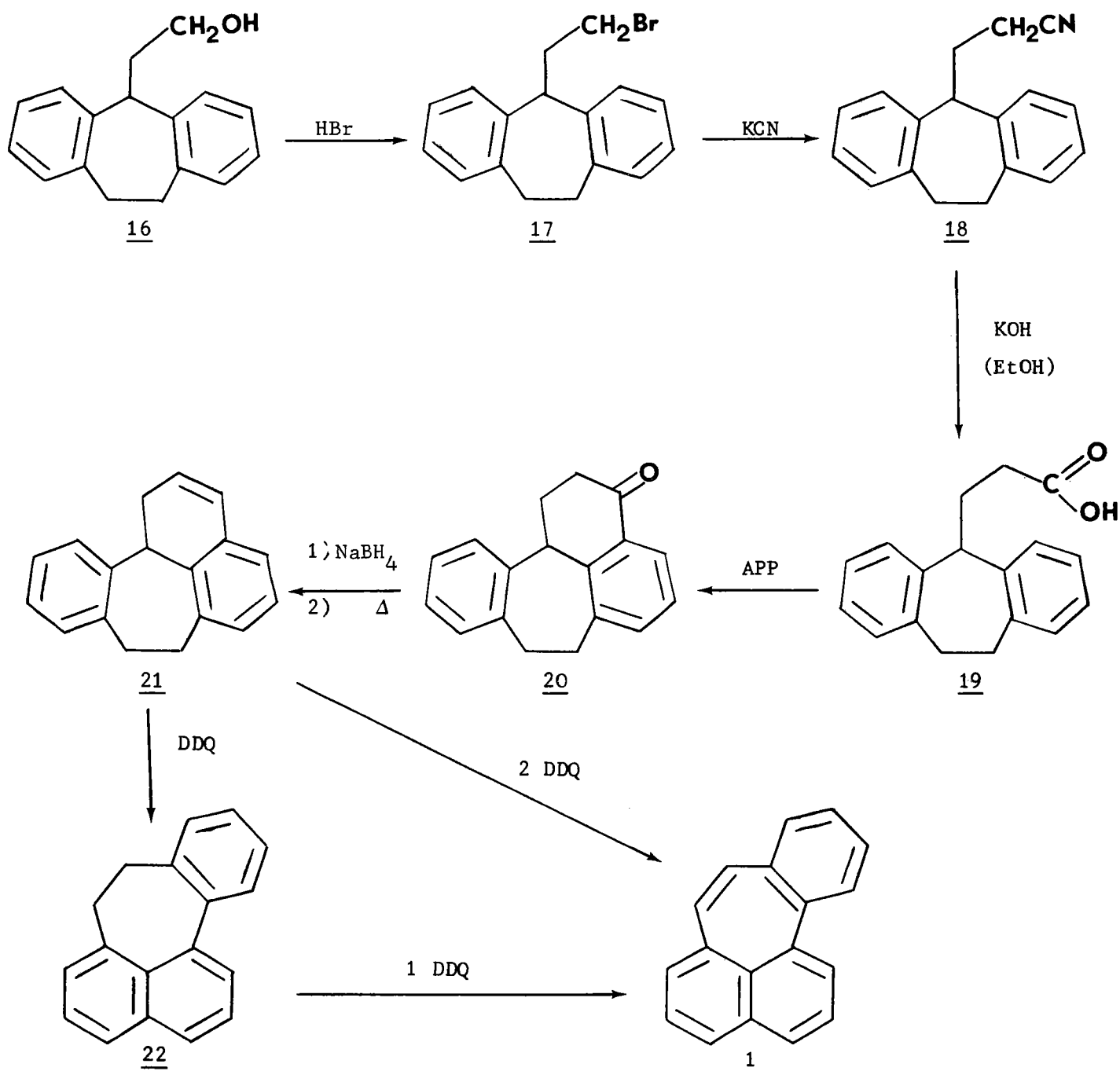
En effet, si l'on effectue sur le chlorure 14, préparé selon (77), l'action du malonate d'éthyle sodé dans le xylène, nous isolons le diester attendu 15 saponifié et décarboxylé en (carboxy-méthyl)-5 dihydro-10,11 5H dibenzo [a,d] cycloheptène 10 déjà connu (77). Par contre, cette même réaction effectuée par sodation du malonate d'éthyle en solution alcoolique a donné principalement le produit de substitution par $C_2H_5O^-$ accompagné d'une faible proportion de diester attendu. La réduction de l'acide 10 par $LiAlH_4$ conduit à l'alcool 16. Le rendement global de cette troisième méthode est d'environ 56 %.

2.3.4 Synthèse du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-d]naphtalène

A partir de cet alcool 16 nous avons pu accéder à l'hydrocarbure 1 d'après le schéma réactionnel suivant :

Tableau 2.04

Synthèse du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-d]naphtalène



L'alcool 16 conduit au (carboxy éthyl)-5 dihydro-10,11 5H dibenzo [a, d] cycloheptène 19 par la voie du bromure 17 et du nitrile 18. La cyclisation de l'acide 19 par l'APP a donné avec un bon rendement la cétone 20.

Après réduction par NaBH_4 et déshydratation de l'alcool correspondant, nous avons accédé aisément au tétrahydro [1,7,8,12b] benzo [4,5 cyclohepta [1,2,3-de] naphthalène 21. Par contre sa déshydrogénation présente de sérieuses difficultés.

Les diverses méthodes de déshydrogénation par catalyse hétérogène réalisées en utilisant le charbon palladié à 5,10 ou 30 %, à 310°, n'ont conduit qu'à l'hydrocarbure 22 (déjà décrit par Craig (60)) mélangé à des résines fluorescentes dont la proportion est fonction de la température.

L'augmentation du temps réactionnel n'a pas eu d'effet sensible sur les résultats. De même, l'utilisation du charbon palladié à 5% additionné de BaCO_3 n'apporte aucune amélioration.

Il semble donc que si l'aromatisation du système naphthalénique est aisée, par contre la création de la double liaison 7,8 est ici impossible. Ceci rejoint les observations de Craig (60) qui a également échoué dans ses tentatives de déshydrogénation de 22 et rappelle les échecs similaires de Gardner et Horton (78) à propos de l'aromatisation du cyclohepta [d-e] naphthalène.

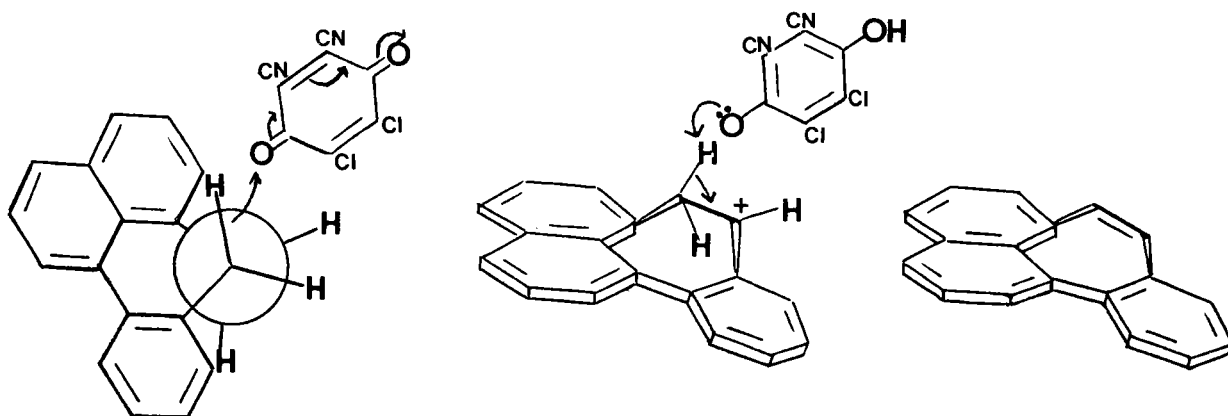
On peut rechercher la raison de ces échecs dans une polymérisation due aux conditions expérimentales utilisées et intervenant, soit au cours même de la déshydrogénation de 21, soit aux dépens du composé 1 qui, une fois formé, serait instable et aussitôt résinifié. En effet, un échantillon de 1 replacé dans ces mêmes conditions commence à donner des résines fluorescentes dès 230°. Il est totalement détruit à 310°.

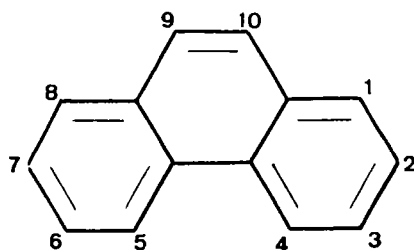
Par contre, la déshydrogénation à 80° en phase homogène à l'aide du chloranile ou du dicyano dichlorobenzoquinone (D.D.Q), nous a permis d'isoler 1 en utilisant le benzène comme solvant.

Dans les conditions décrites dans la partie expérimentale le D.D.Q s'est révélé être un meilleur agent oxydant que le chloranile qui, dans ces mêmes conditions n'a pu conduire qu'à un mélange. L'isolement de 1 à partir de celui-ci, par utilisation conjuguée de la chromatographie sur couche mince et de son complexe d'addition avec la trinitro-2,4,7 fluorénone (TNF) s'est révélée peu rentable.

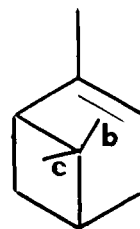
A température plus élevée (solvant trichloro-1,2,4 benzène) le rendement en 1, devient pratiquement nul.

Ces résultats, en accord avec ceux de Linstead et coll. (79), montrent que l'utilisation du DDQ comme agent de déshydrogénation est ici particulièrement indiqué. En effet, son effet potentiel redox (1,0 v) (supérieur à celui du chloranile= 0,7 v) en facilitant la transformation d'un carbone sp_3 en sp_2 qui s'accompagne dans notre cas d'une très forte tension de cycle, permet de réduire considérablement l'apport d'énergie calorifique nécessaire et d'éviter ainsi la résinification de 1.

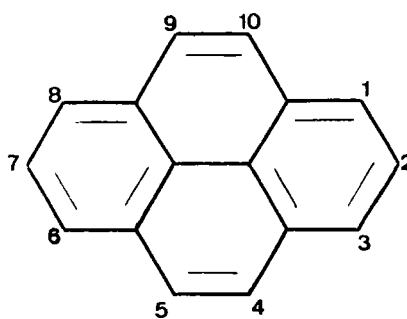
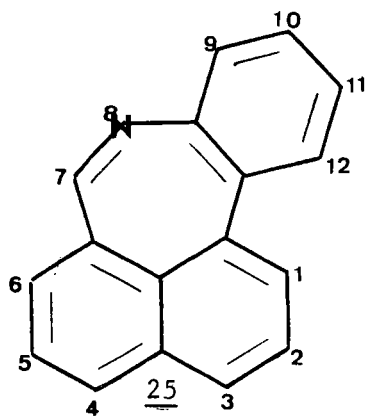




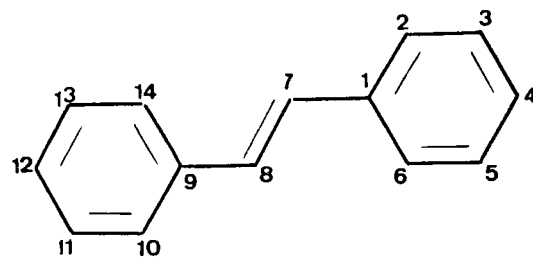
Phénanthrène



Pinène



Pyrène



Stilbène

Tableau 2.05

Action comparative du tétroxyde d'osmium

Produit	conc. initiale mole/l.	Signal étudié	ppm	Temps de disparition	Indice de liaison (Hückel)
Pinène	0,0965	CH ₃ (b) ou CH ₃ (c) singulet	0,84	1mn 30" ± 20"	1
trans-Stilbène	0,0960	Protons H ₇ et H ₈ singulet	7,10	35mn ± 5mn	0,820
<u>1</u>	0,0955	Protons H ₇ et H ₈ singulet	6,5	70mn ± 5 mn	0,805
Pyrène	0,0480	Protons H ₉ , H ₁₀ singulet H ₄ , H ₅	7,97	6 jours	0,775
Phénanthrène	0,0960	Protons H ₄ , H ₅ multiplet	8,64	6 jours	0,775
solvant CCl ₄ Référence interne CH ₂ Cl ₂					
température 37° conc initiale en OsO ₄ = 0,0975					

Linstead (82), puis Trost (80), ont montré que la déshydrogénation par le DDQ se faisait en deux étapes par l'intermédiaire d'un carbocation transitoire. Ce type de mécanisme doit être dans notre cas stériquement plus favorable que celui, mal connu d'ailleurs, de la déshydrogénation par catalyse hétérogène.

La facilité avec laquelle le dihydro-7,8, aza-8 benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène 25 (81), de structure analogue, a été déshydrogéné dans les mêmes conditions, confirme nos observations.

2.4 Propriétés chimiques - Réactivité

Les propriétés et la réactivité de 1 ont été étudiées de la manière suivante.

2.4.1 Action du Brome : dérivé dibromé 24

L'action du brome en solution étherée est très rapide à froid et quantitative. Le benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène 1 réagit comme la plupart des oléfines. Néanmoins la vitesse de décoloration d'une solution 0,01 M de brome dans CCl₄ traitée par 1 est plus faible que celle traitée par le pinène ou le cyclohexène dans les mêmes conditions (0°).

2.4.2. Action de l'acide osmique : diol 23

Dans le même but, nous avons comparé la réactivité de 1 à celles des pinène, trans-stilbène, pyrène et phénanthrène vis à vis du tétroxyde d'osmium, dans les mêmes conditions de concentration et de solvant (83, 84). En absence de pyridine, la cinétique de la réaction a été particulièrement étudiée dans le cas du transtilbène. Etant donné la sensibilité du spectrographe RMN utilisé, nous avons été contraints d'opérer avec des concentrations initiales relativement importantes (\approx 0,1 M). De ce fait les premiers cristaux d'osmate se forment au bout de 10 minutes et perturbent les signaux enregistrés (pic et intégration correspondante). Les essais ont été réalisés en présence d'une substance étalon (CHCl₃), de concentration connue et dont le signal de référence ne perturbait pas le spectre. Dans ces conditions, malgré la relative imprécision des mesures, la vitesse de réaction obéit à une loi du deuxième ordre pendant 10 mn. Ce résultat était attendu si l'on se réfère aux travaux de Badger (84), bien que nous opérons en absence de pyridine.

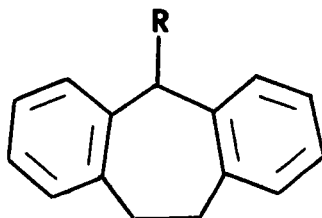
Devant cette imprécision nous nous sommes contentés d'un résultat qualitatif en mesurant simplement le temps de disparition du signal repéré (cf Tableau 2.05).

Par contre l'action du butadiène sur 1 en ampoule scellée à 100° pendant huit jours n'a conduit qu'à la récupération du produit de départ.

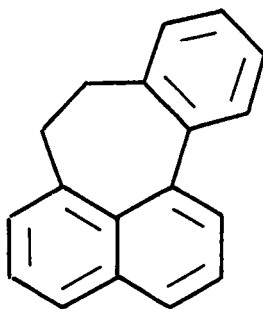
L'ensemble de ces résultats donne une bonne idée du caractère éthylénique de la liaison 7-8 et peut être comparé aux indices de liaisons calculés par la méthode de Hückel (85). Bien que ces valeurs soient très approchées, les écarts sont suffisamment grands pour être significatifs.

2.5 Etude spectrographique de quelques dérivés du benzo[4,5,7]
cyclohepta [1,2,3-de] naphthalène.

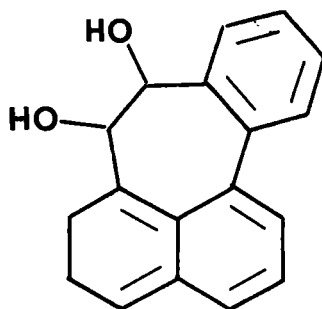
Les composés intermédiaires de la synthèse de 1 ont entre eux de grandes analogies tant en spectrographie IR qu'ultraviolette puisque la plupart ont ce même squelette aromatique :



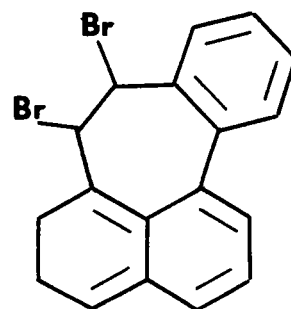
La RMN a permis de vérifier leur structure et leur pureté. Seuls quelques dérivés hydrogénés de 1 méritent une étude particulière.



22



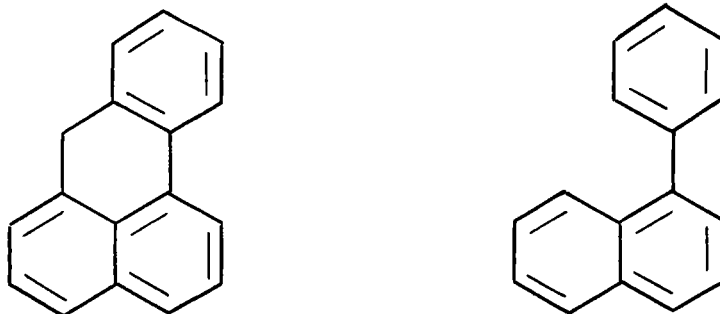
23



24

2.5.1 Spectrographie ultraviolette

Les spectres UV des trois composés 22, 23, 24 et celui du benzanthrène (87) ont une grande analogie avec celui du phényl naphtalène (fig. 2.06).



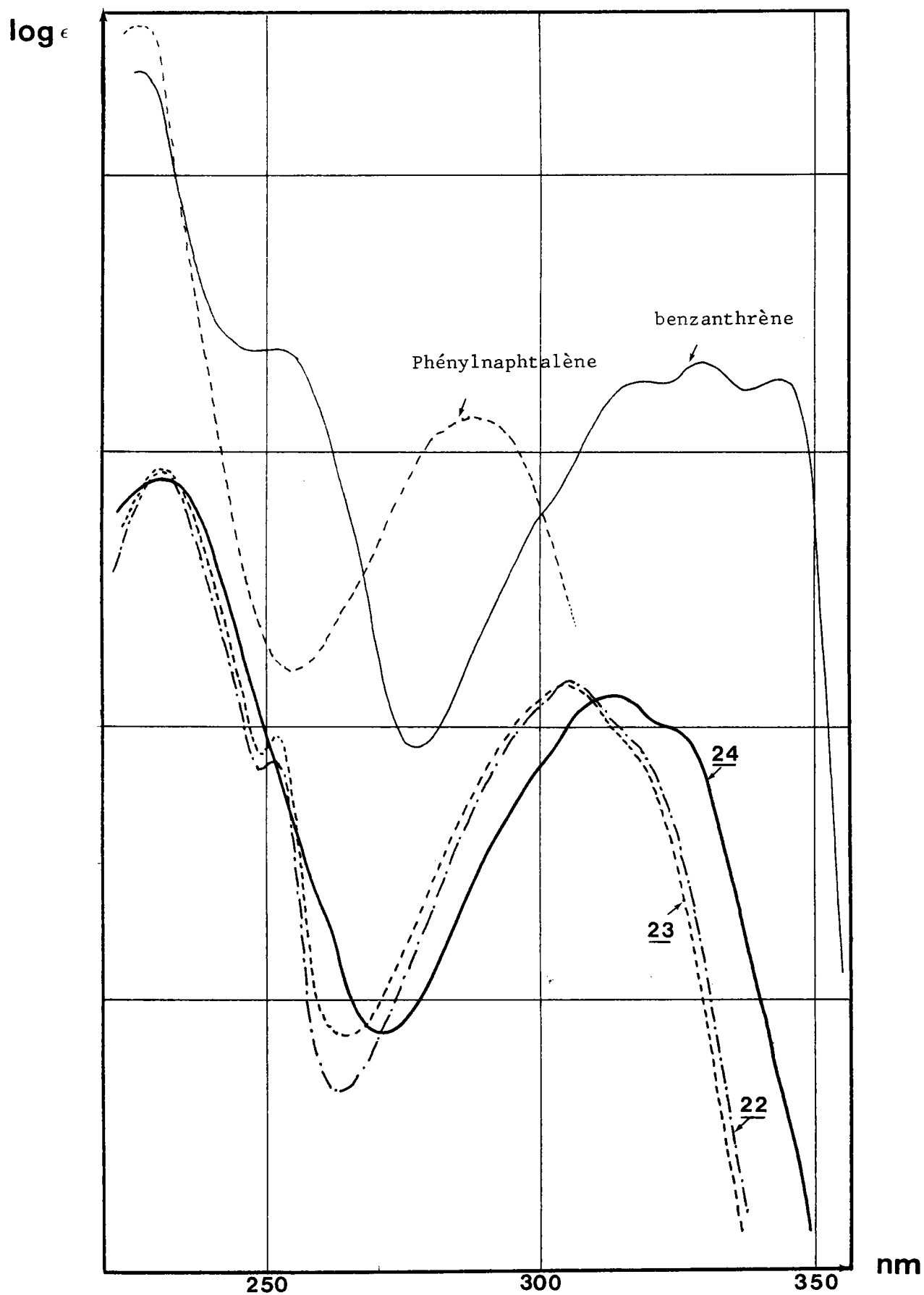
La différence caractéristique réside dans le déplacement bathochrome de la bande p par rapport au phényl naphtalène. Il est considérable dans le cas du benzanthrène, conséquence de l'hyperconjugaison du groupement méthylénique. Très normalement celle-ci diminue lorsque la partie aliphatique augmente d'un atome de carbone : le déplacement bathochrome de la bande p de 22, 23, 24 est intermédiaire. On remarque alors dans le cas de 24, l'influence du pouvoir inducteur du brome provoquant un léger déplacement vers le visible par rapport à 23 et 22. Les spectres de ces deux derniers sont rigoureusement superposables. Ceci a été observé dans d'autres séries (88)

2.5.2 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN de 22, 23, 24 (fig. 2.07), limités aux pics des protons aliphatiques, nous ont suggéré de vérifier à l'aide de la relation de Karplus (89) et des courbes semi empiriques qui en dérivent (90), si la structure de ces composés est en accord avec le mécanisme de leur formation.

- le spectre de 22 comporte un système A_2B_2 très simplifié impliquant vraisemblablement les couplages suivant $|J| \simeq {}^3J_{aa}$ ou ${}^3J_{ee} = 8,70$ cps et ${}^3J_{ae} \ll 1$ cps.

Fig. 2.06



Ces valeurs sont comparées à celles obtenues à partir du modèle de Dreiding (cf fig. 2.08) de 22 en projection de Newmann et la courbe de Karplus. L'accord est bon puisque l'on trouve $J_{BX} = J_{AY} \approx 9\text{cps}$ et $J_{YB} = J_{AX} 0,4\text{ cps}$.

- Le diol 23 ayant été obtenu par hydrolyse de l'ester osmique de 1, sa structure ne peut être que cis (91). La seule configuration possible est représentée par la fig. 2.08_b. En admettant que les angles aient peu varié par rapport au modèle précédent, on trouve un couplage théorique J_{BY} voisin de 0,5 cps.

Le spectre expérimental de 23 comporte :

a) un massif non résolu correspondant aux deux protons hydroxyliques. Ce qui implique de fortes liaisons hydrogènes.

b) deux singulets élargis correspondant à 2H. Ceci est en accord avec une faible constante de couplage (0,5 cps).

Le dibromure 24 a été obtenu selon un mécanisme d'addition trans (91) par action directe du brome sur 1. La configuration la plus probable compte tenu des effets stériques est représentée par la figure 2.08_c. Le couplage théorique est alors égal à 8,5 cps.

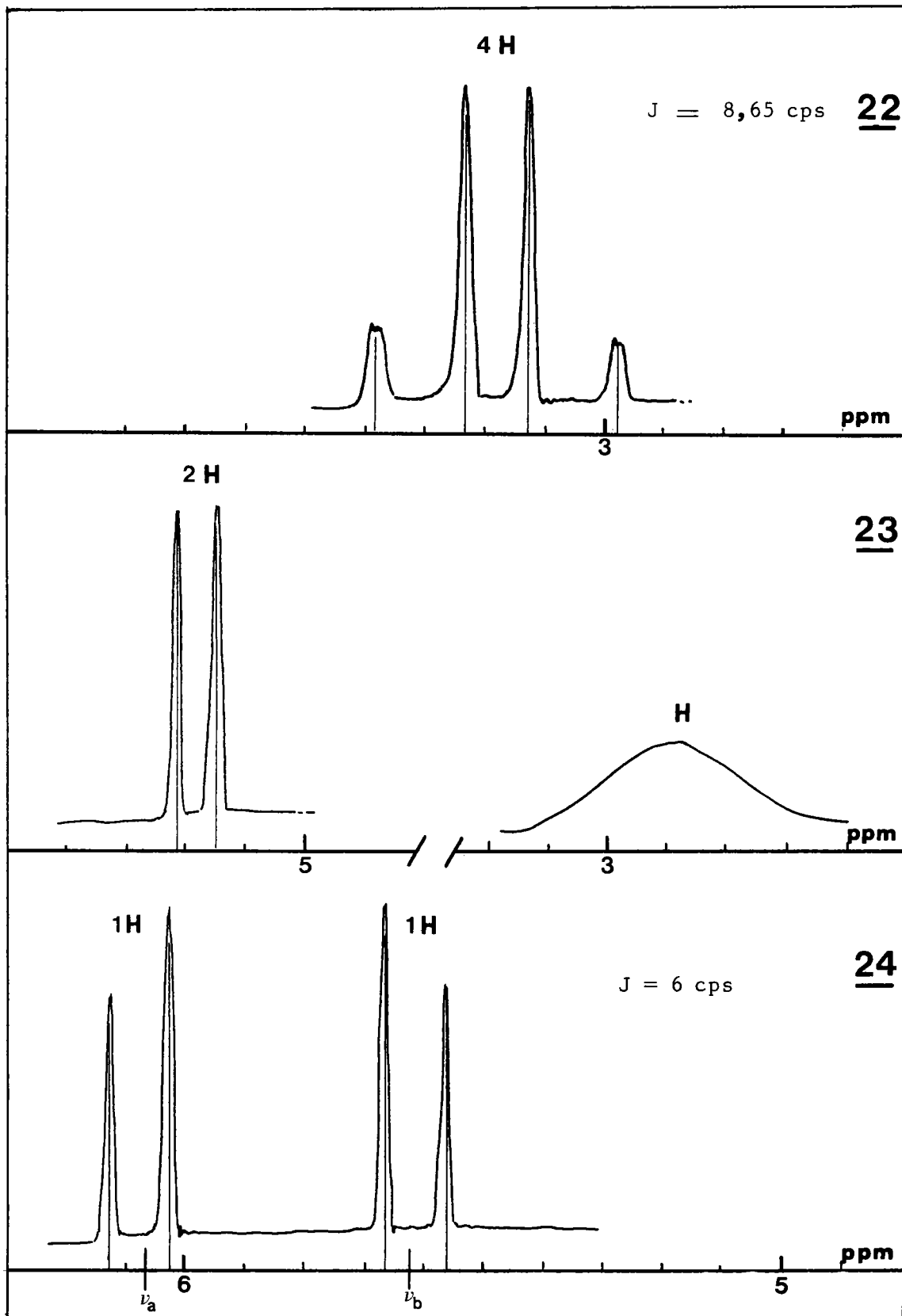
Etant donné que le couplage diminue lorsque l'électronégativité des substituants voisins augmente, on peut estimer une réduction du couplage d'environ de 2 à 4cps, lorsque deux atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 atomes de brome. On retrouve ainsi la valeur expérimentale, soit 6 cps environ.

Notons que la 2e configuration possible (fig. 2.08_d) conduit à des couplages théoriques identiques.

Bien que cette analyse, par la coïncidence de ces résultats, apporte une indication supplémentaire en ce qui concerne surtout la structure de 23, il faut émettre quelques réserves quand à sa validité, puisque les protons étudiés sont situés sur un cycle heptagonal partiellement insaturé.

Tableau 2.07

Spectres RMN des composés 22, 23, 24



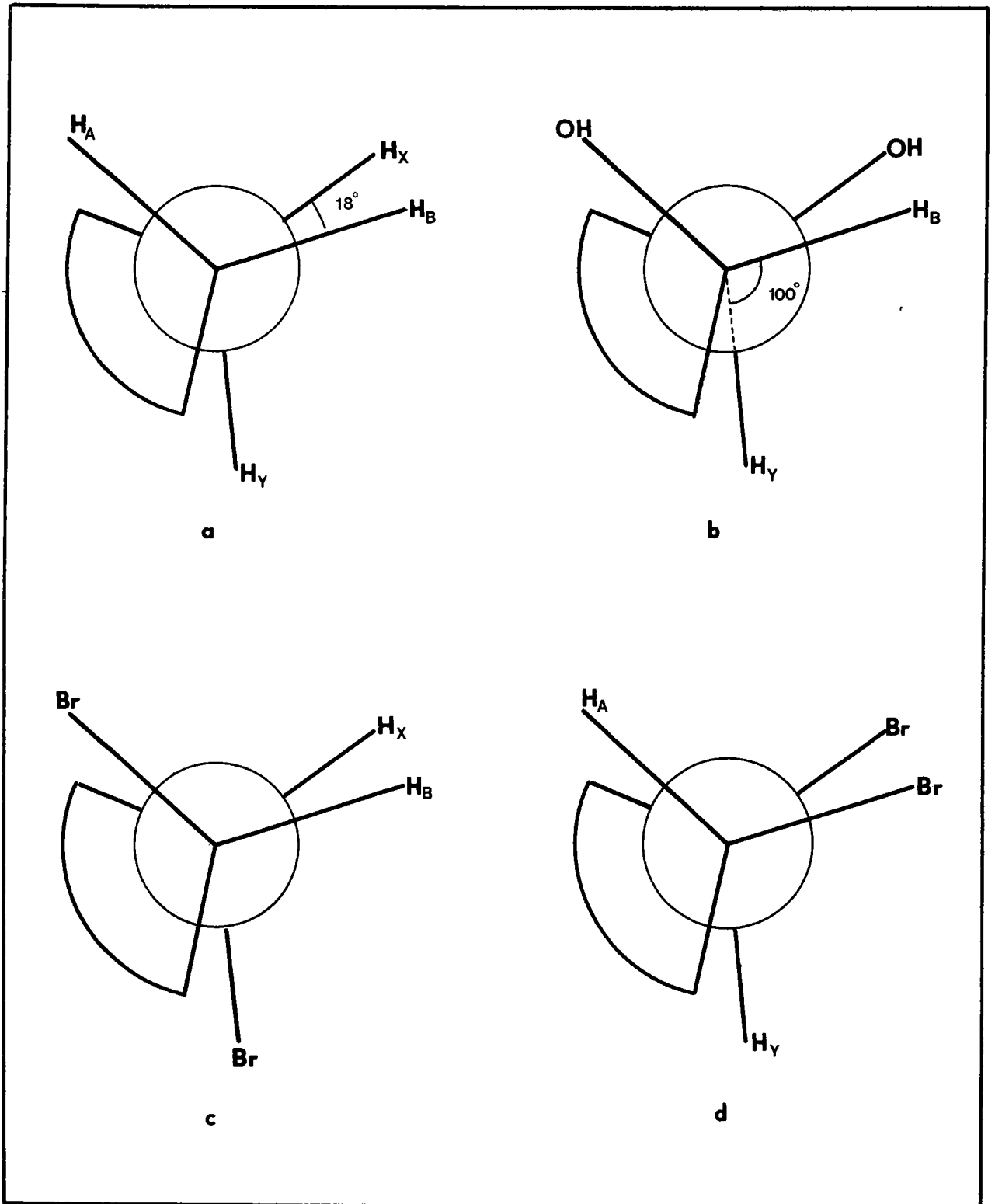


Fig. 2.08

En effet, si les coefficients des équations de Karplus (89) dépendent comme nous l'avons vu des effets des substituants, ils dépendent aussi de la taille et de la tension des cycles.

Toutefois, cette contribution semble difficile à chiffrer et elle est généralement négligée devant l'effet des substituants (92).

2.6 Conclusion

La synthèse de 1 décrite dans ce chapitre a l'inconvénient d'être assez longue et d'avoir un rendement global faible. Cependant cette voie permet l'accès d'un grand nombre d'isologues sulfurés ou oxygénés de 1. Ces derniers feront l'objet de prochains travaux.

3ème Partie

Etude théorique par application de la méthode
de Pariser-Parr-Pople

Plan

- 3.1 Introduction
- 3.2 Résultats expérimentaux. Spectres d'absorption UV à 298°K
- 3.3 Données préliminaires
 - 3.3.1 Structure géométrique des composés étudiés
 - 3.3.2 Choix des paramètres
- 3.4 Etude théorique du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène 1
 - 3.4.1 Résultats du calcul PPP
 - 3.4.2 Etude spectrale complémentaire
 - 3.4.3 Interprétation des résultats
- 3.5 Etude des analogues hétérocycliques de 1
- 3.6 Etude récapitulative de systèmes péricondensés
- 3.7 Conclusion

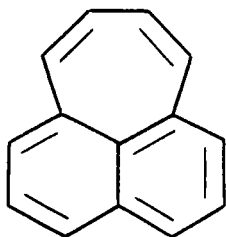
3.1 Introduction

Disposant d'une série homogène de pléiadiènes et de quelques uns de leurs analogues sulfurés, nous avons essayé de déterminer les conséquences structurales du remplacement d'une double liaison par un atome de soufre. hétérocyclique. Nous avons envisagé particulièrement le problème du point de vue spectral, l'analogie des spectres UV du benzène et du thiophène ayant été souvent citée à l'appui de la notion d' "isostérie"

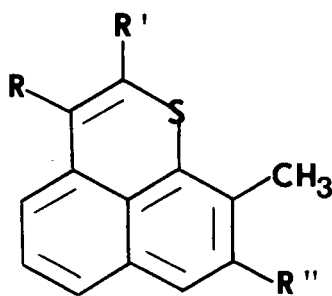
Pour cela nous avons confronté les spectres d'absorption UV des composés ci-après (Tableau 3.01) avec les résultats obtenus par la méthode Pariser Parr Pople. Nous avons exclu de l'étude théorique la série bihétérocyclique dont nous ne présentons que les résultats expérimentaux.

Nous avons également examiné, du point de vue spectral, les caractéristiques du benzo[4,5]cyclohepta [1,2,3-de]naphtalène (ou benzo[3,4]pléiadiène 1) par rapport aux autres pléiadiènes.

Tableau 3.01



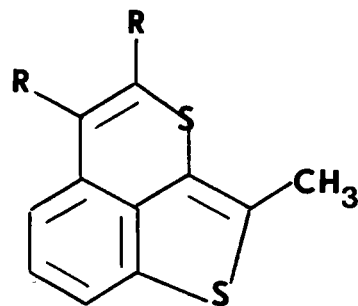
27



A₁₅ R = R'' = CH₃ R = H

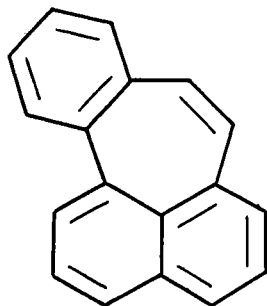
A₁₈ R = CH₃ R' = R'' = H

A₁₉ R = R' = CH₃ R'' = H

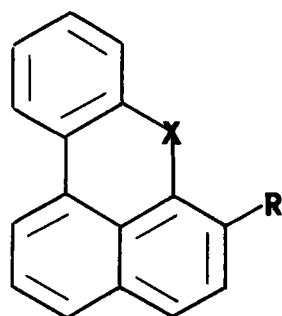


B₈ R = H

B₁₂ R = CH₃

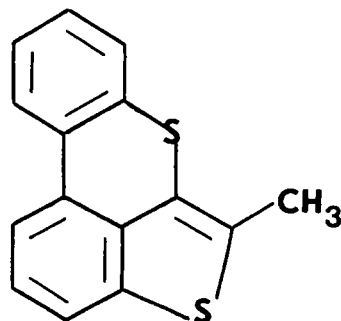


1



A₂₂ : X=S R = CH₃

26 : X=O R = H



B₁₅

fig. 3.02

Spectres U.V. des naphto[1,8-bc]thiinne
et du pléiadiène 27

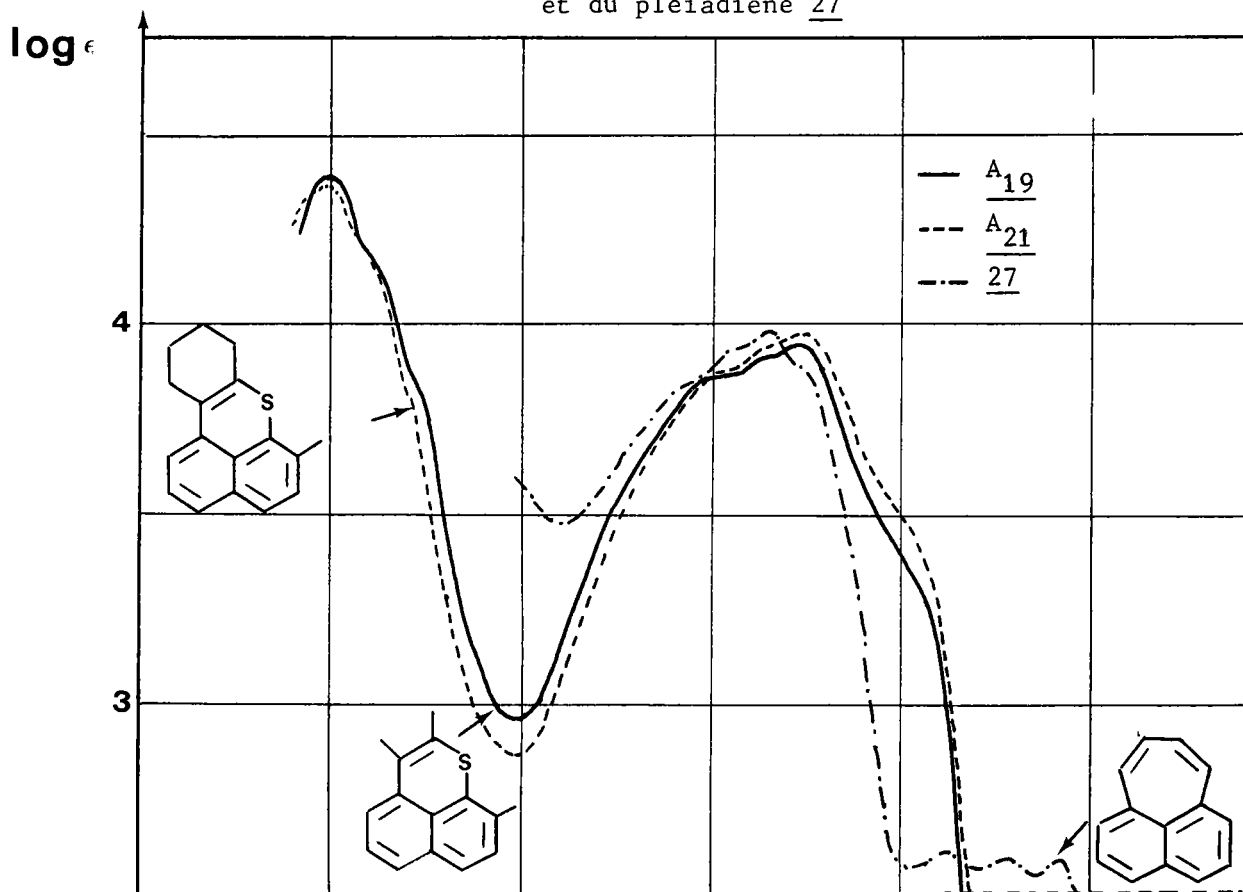


fig. 3.03

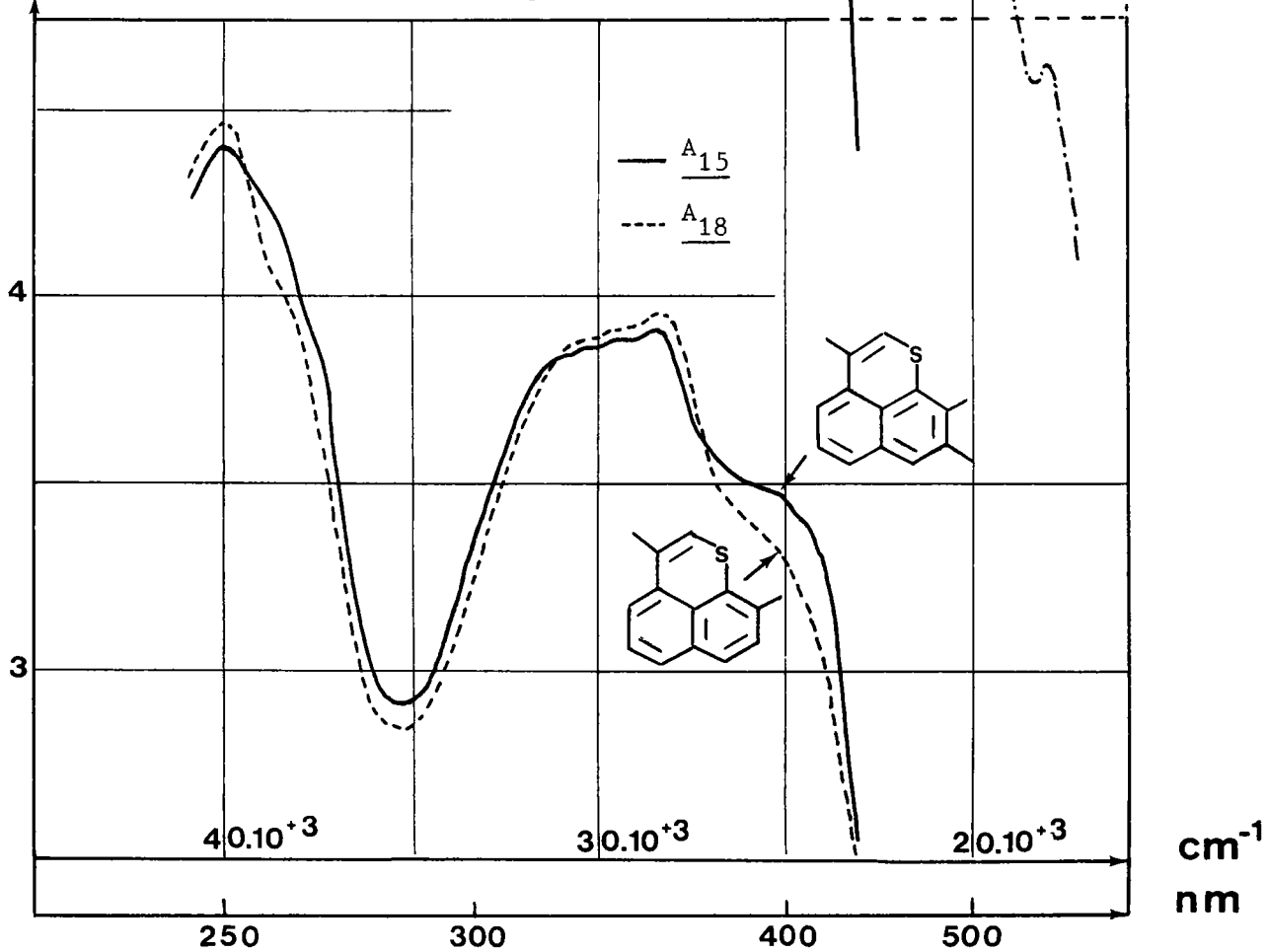


Fig. 3.04

Spectres U.V. des benzo[b]thiéo[3,4-bc]thiinne

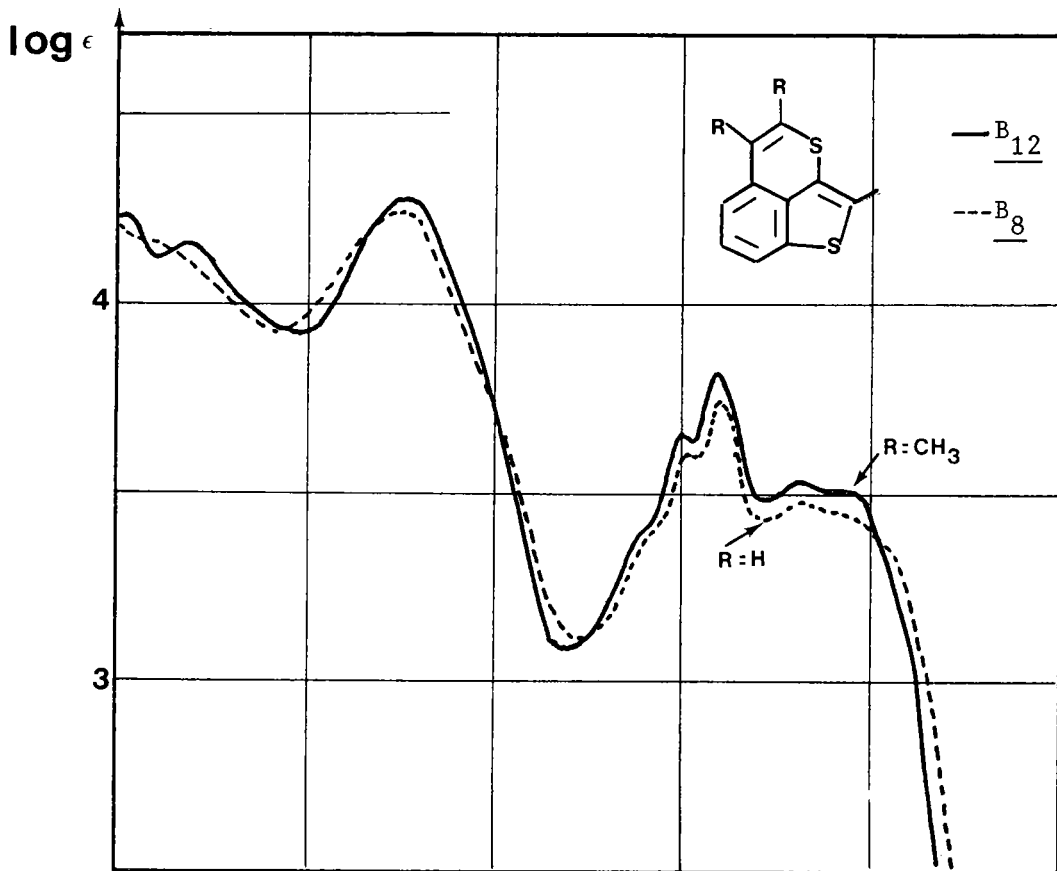
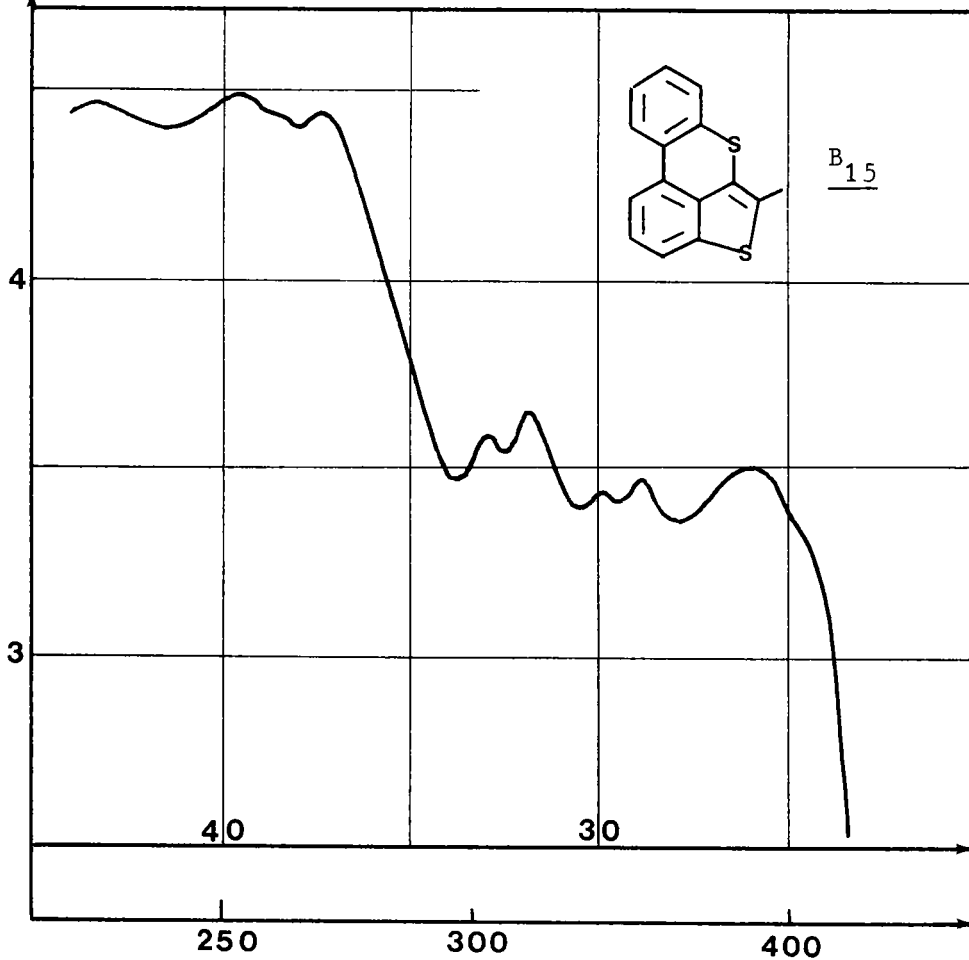


Fig. 3.05

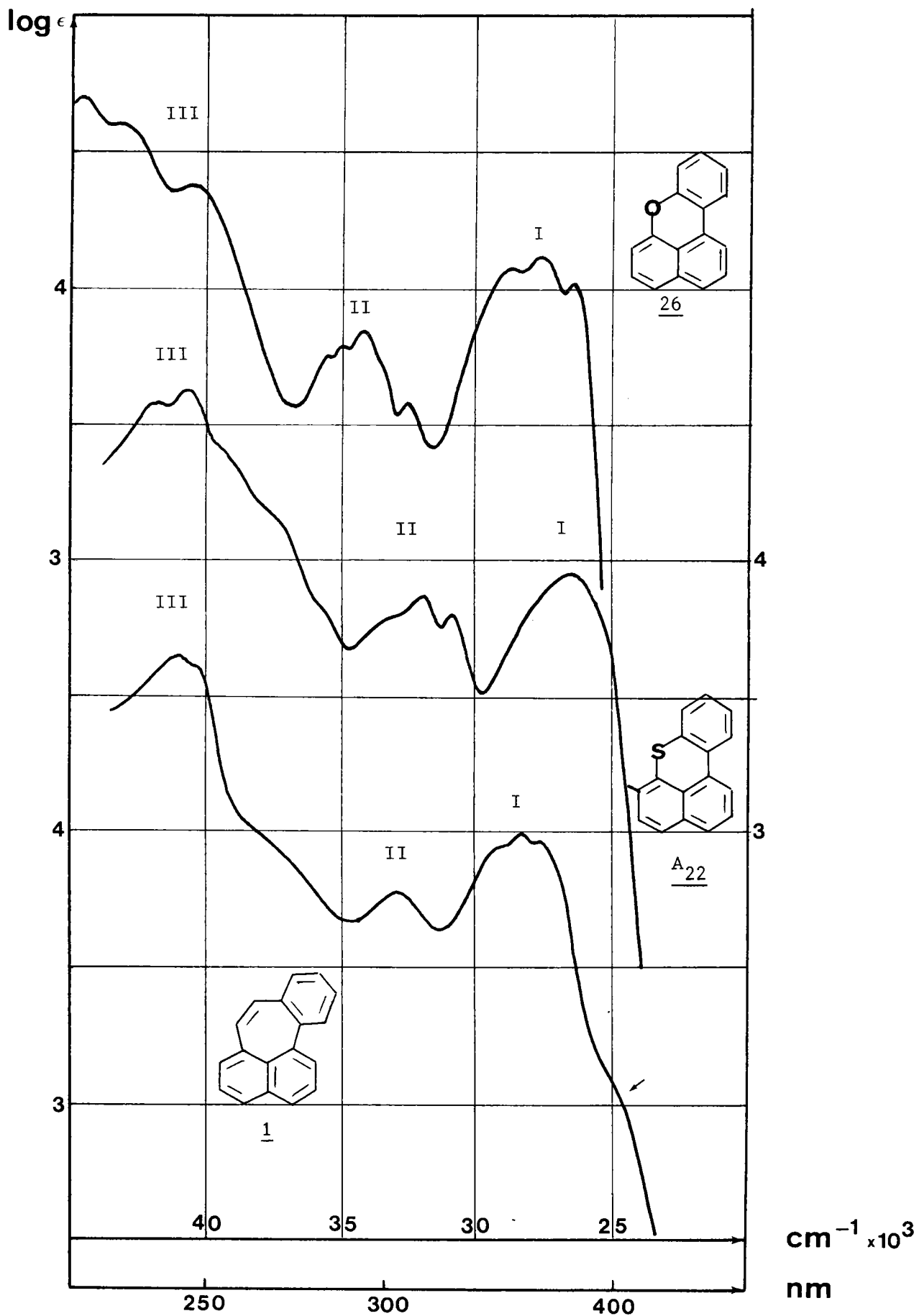


cm⁻¹ × 10³
nm

Fig. 3.06

Spectres U.V.

du benzo[3,4]pléiadiène 1 et de ses isologues



3.07 Spectres comparés des pléiadiènes

3.08 Spectres comparés des naphto[1,8-bc]thiinne

Fig. 3.07

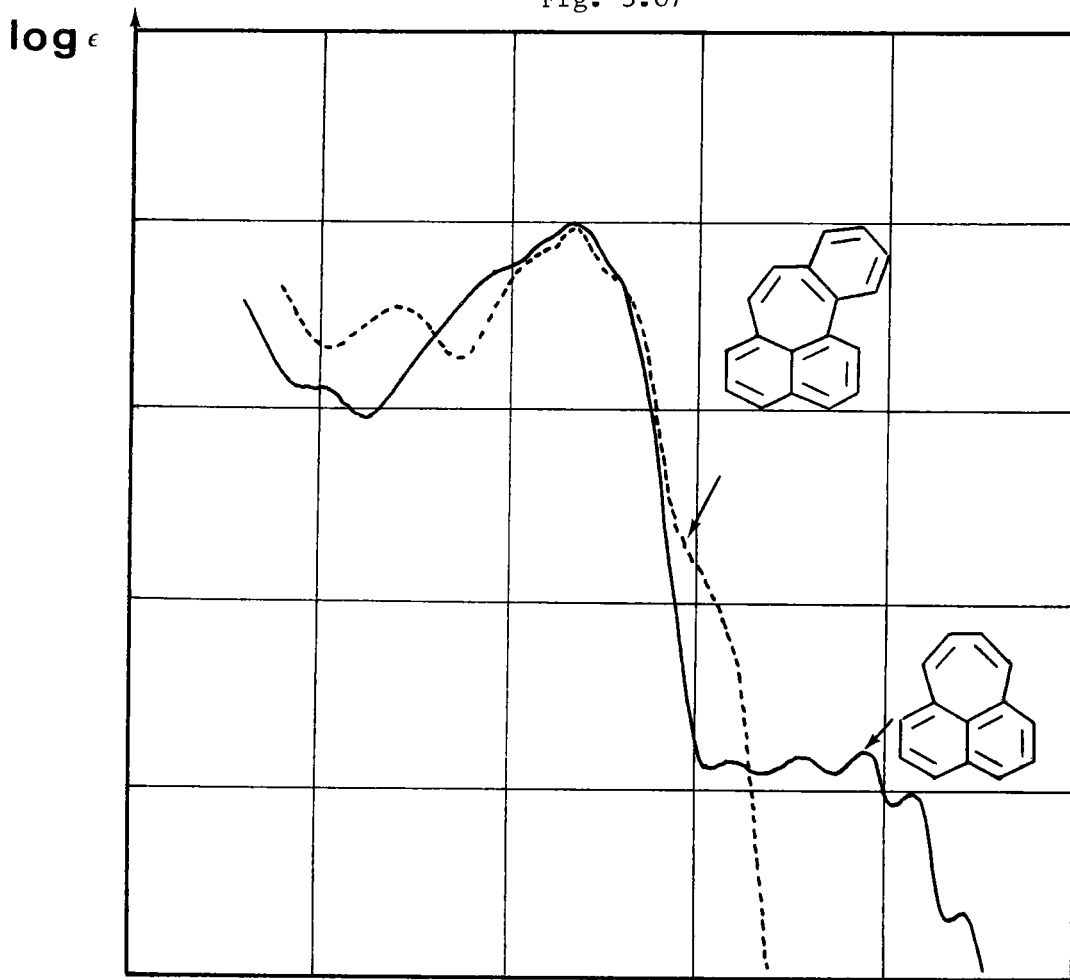
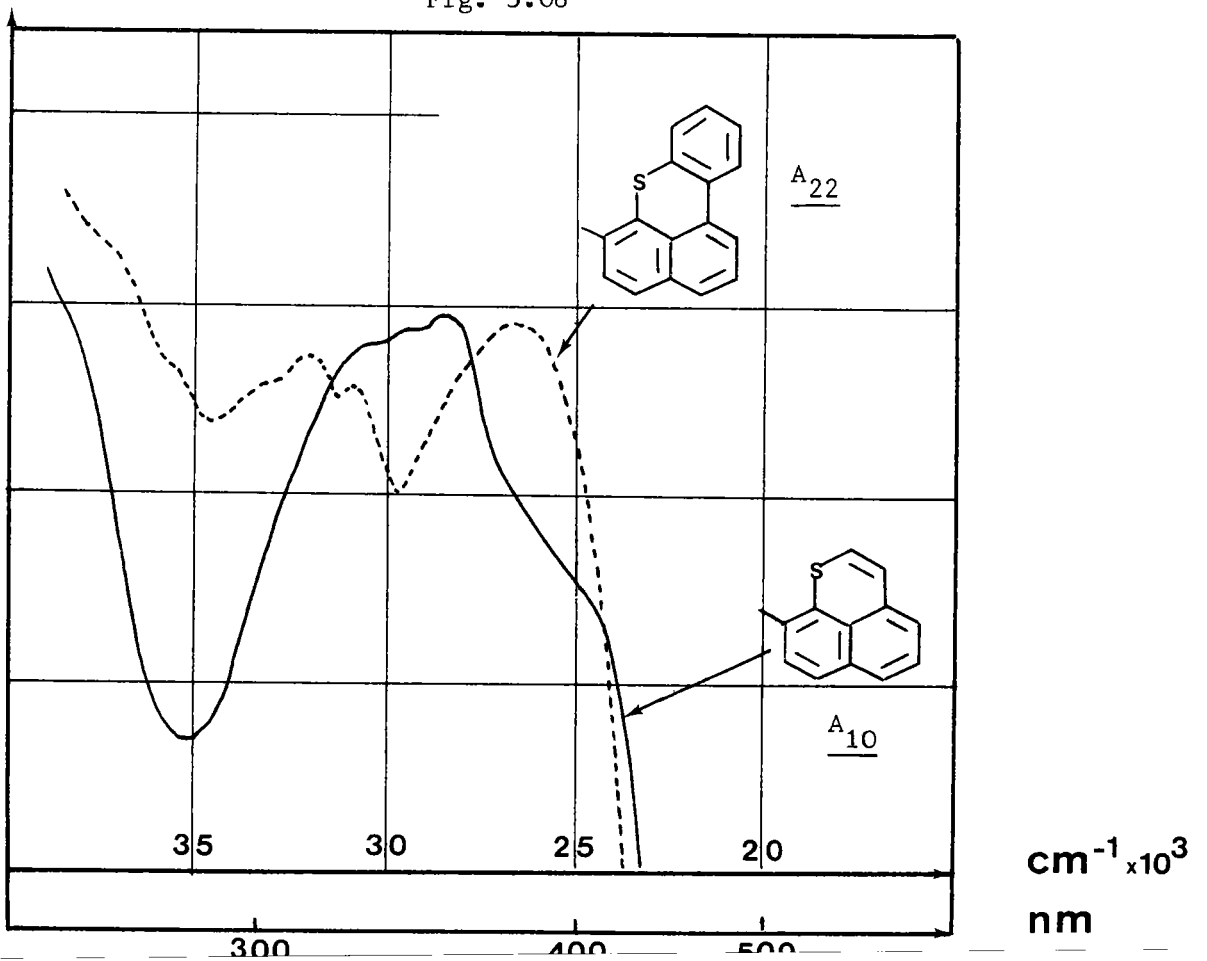


Fig. 3.08



3.2 Résultats expérimentaux : spectres d'absorption U.V.

- a) Pléiadiène et dérivés de la naphto/1,2-bc/thinne (A₁₉, A₂

et A₁₅, A₁₈)

Le pléiadiène se caractérise dans le domaine des grandes longueurs d'onde par un système de deux bandes, l'un à 17800 cm^{-1} ($\log \epsilon = 2$), l'autre à 27800 cm^{-1} ($\log \epsilon = 4$) (57).

Dans le même domaine de longueur d'onde, on distingue, parmi les dérivés du thiaphénalène, deux types de spectres :

- les uns (ceux des composés A₁₉ et A₂₁, fig. 3.02) présentent une large bande à 27800 cm^{-1} ($\log \epsilon = 4$) avec un épaulement vers 25000 cm^{-1} ($\log \epsilon = 3,4$)

- dans les autres (ceux des composés A₁₅ et A₁₈, fig. 3.03) l'épaulement vers 24400 cm^{-1} est beaucoup plus marqué, ce qui laisserait supposer l'existence de deux transitions distinctes dont les bandes se chevaucheraient.

- b) Dérivés de la benzo/b/thiéno/3,4-bc/thinne (B₈ et B₁₂)

Leurs spectres (fig. 3.04) se caractérisent par une large bande centrée à 26000 cm^{-1} ($\log \epsilon = 3,5$) comportant un léger épaulement à 24400 cm^{-1} ($\log \epsilon \approx 3,2$) et par un système de bandes respectivement situées à 29000 , 30300 , 31600 cm^{-1} .

- c) Benzo/3,4/pléiadiène 1, ses isologues sulfuré A₂₂ et

oxygéné 26

Le benzo/k, 1/xanthène 26 (64) figure ici à titre comparatif.

Ces spectres (fig. 3.06) sont beaucoup plus complexes tout en présentant entre eux une analogie certaine.

Chacun comporte trois systèmes de bandes distinctes situées respectivement :

- le premier, entre 23800 cm^{-1} et 29400 cm^{-1} ($\log \epsilon \simeq 4$) : I
- le deuxième, entre 31200 cm^{-1} et 35700 cm^{-1} ($\log \epsilon \simeq 3,8$) : II
- et le troisième entre 37000 cm^{-1} et 43500 cm^{-1} ($\log \epsilon \simeq 4,5$) : III

d) Composé hétérocyclique B₁₅ (fig. 3.05)

Dans le cas de B₁₅, on observe en outre, deux bandes supplémentaires respectivement situées à 29000 et 30300 cm^{-1} . L'invariance de ce système dans toute la série des benzo/ b thiéno/ 3,4-bc thiinnes semblerait prouver qu'il est une des caractéristiques du noyau benzo/ b thiophénique péricondensé.

Remarques :

La comparaison des spectres du pléiadiène et du benzo/ 3,4 pléiadiène 1 (Fig. 3.07) révèle un fort déplacement hypochrome de la 1ère bande (17800 cm^{-1} pour le premier, environ 25000 cm^{-1} dans le cas de 1).

Nous ne retrouvons pas ce phénomène lorsque l'on compare le spectre de l'un des dérivés méthylés de la naphto/ 1,8-bc thiinne (isologues du pléiadiène) à celui de la méthyl-6 benzo/ e naphto/ 1,8-bc thiinne A₂₂ (isologue de 1) (fig. 3.08).

Devant l'impossibilité d'interpréter par un simple raisonnement analogique les spectres électroniques expérimentaux précédemment décrits, nous avons entrepris l'étude théorique au moyen de la méthode de Pariser-Parr-Pople.

Dans un premier temps, nous limiterons notre exposé au seul benzo/ 3,4 pléiadiène 1. Cette molécule, qui ne comporte que des atomes de carbone, est beaucoup plus simple à traiter à l'aide des méthodes de la chimie quantique, car elle évite la difficulté du choix de paramètres relatifs.

Dans un dernier temps, nous étendrons notre étude aux systèmes hétérocycliques à un seul hétéroatome.

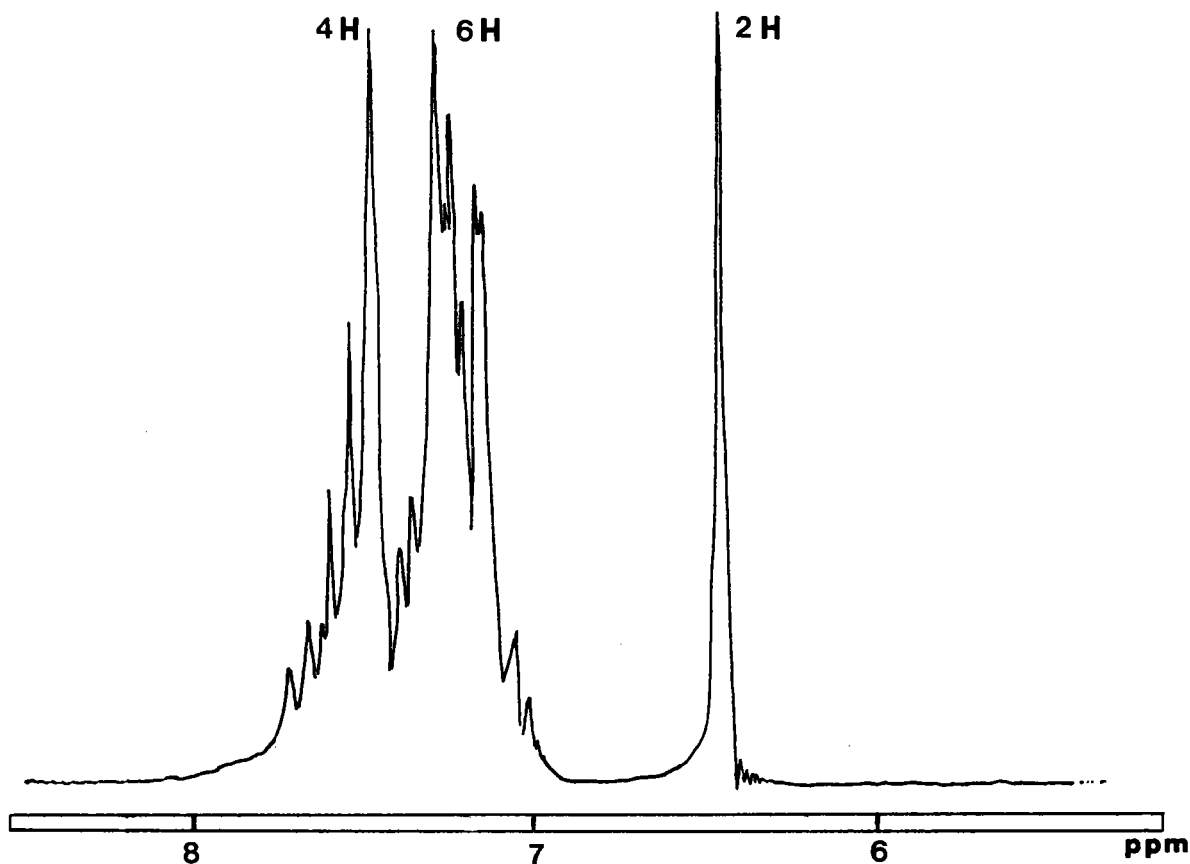
3.3 Données préliminaires

3.3.1 Structure géométrique des composés étudiés

a) Benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène

Plusieurs résultats expérimentaux conduisent à admettre la non planéité de cette molécule. En effet, son spectre de RMN présente, outre deux massifs de signaux respectivement centrés à 7,2 ppm (6H) et 7,5 ppm (4H) un singlet à 6,45 ppm (2H) attribué aux protons H₇ et H₈.

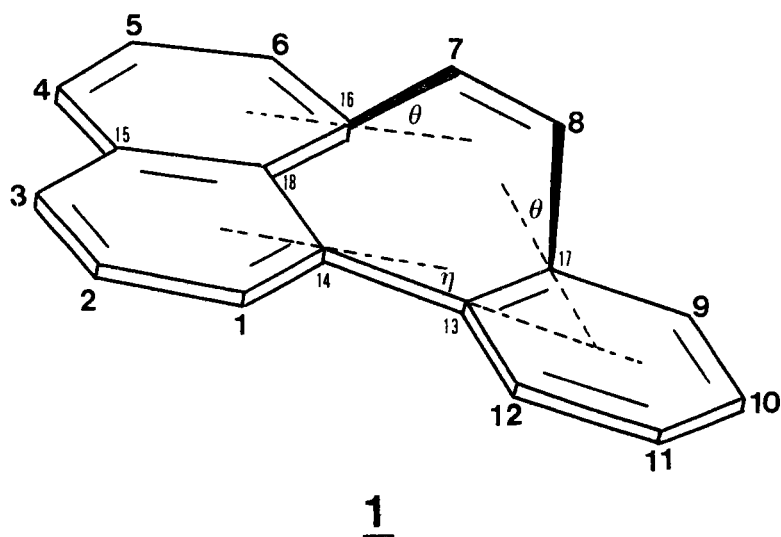
Cette dernière valeur du déplacement chimique est en faveur de la nature éthylénique de la liaison 7-8 et confirme les résultats de nos essais de réactivité vis à vis du tétr oxyde d'osmium (cf chapitre II).



Il est donc très vraisemblable que la liaison 7-8 se situe en dehors du plan moyen de la molécule afin de compenser en partie la tension due au cycle à 7 chaînons.

De plus, comme l'indiquent les modèles (fig. 3.09) le noyau

Fig. 3.09



L'angle θ a pu être ainsi estimé comme voisin de 30° . Par contre l'angle η ne doit pas dépasser 10° .

Bien entendu ces considérations qualitatives mériteraient d'être confirmées par diffraction des rayons X.

b) Composés hétérocycliques isologues

En raison de la longueur de la liaison C-S, le benzo[k, 1]thioxanthène ne doit pas être tout à fait plan. En effet les modèles de Dreiding indiquent une légère torsion de cycle.

Toutefois, Rayez (93) a montré que l'influence de la longueur de la liaison C-S n'affectait que très peu les résultats numériques des spectres théoriques des thiazines.

C'est la raison pour laquelle, bien que ne disposant pas de déterminations expérimentales précises, nous avons considéré le benzo[k, 1]thioxanthène et le benzo[k, 1]xanthène comme des molécules planes.

Exceptée la liaison C-S ($1,74 \text{ \AA}$) toutes les liaisons, y compris les liaisons C-O seront prises également à $1,4 \text{ \AA}$.

3.3.2 Choix des paramètres

a) Paramètres du modèle de Hückel de base

Bien que cela ne soit pas nécessaire, les orbitales de Hückel sont généralement prises comme point de départ d'un calcul de fonctions d'onde Pariser Parr Pople. Si la méthode de Hückel a l'inconvénient de ne pas faire intervenir les répulsions électroniques, elle permet néanmoins de donner une bonne image des orbitales moléculaires et de leurs symétries éventuelles. De plus, étant donné sa grande commodité d'emploi, elle permet, au moyen de calculs de perturbation très simples, de décrire qualitativement un grand nombre de phénomènes.

Nous avons retenu les paramètres ci-après :

$\alpha_C = \alpha$ étant l'intégrale coulombienne relative à une orbitale atomique $2p\pi$ du carbone et $\beta_{CC} = \beta$ l'intégrale d'échange entre deux orbitales $2p\pi$ du benzène, nous avons pris pour l'oxygène et le soufre, dont la contribution électronique est de deux électrons $2p\pi$, les paramètres classiques suivants :

$$\begin{array}{l} \text{oxygène} \quad \alpha_O = \alpha + 2,5 \\ \quad \quad \quad \beta_{C-O} = \beta \cdot 0,6 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{soufre} \quad \alpha_S = \alpha + 1,8 \\ \quad \quad \quad \beta_{C-S} = \beta \cdot 0,5 \end{array}$$

(on ne tient pas compte de la contribution des orbitales d.).

Les paramètres de 1 ont été pris en fonctions de la géométrie probable de cette molécule. Compte tenu de la relation classique $\beta_{C-C} = \beta \cos \theta$

(94), où θ est l'angle dièdre entre deux orbitales $2p\pi$ voisines, la valeur des intégrales d'échange des liaisons C_8-C_{17} et C_7-C_{16} serait de 0,85 pour un angle θ d'environ 30° (fig. 3.09). Cette valeur a été arrondie à 0,8.

b) Choix des paramètres de la méthode de Pariser Parr Pople, avec interaction de configurations (I.C.).

La méthode semi empirique de Pariser Parr Pople, techniquement mieux élaborée, fait intervenir explicitement les répulsions interélectroniques. Cette méthode ne sera pas exposée dans ce mémoire. Les principales références traitant de ce sujet sont indiquées dans la bibliographie (95, 96, 97, 98).

Cette méthode nécessite l'introduction de plusieurs paramètres que nous redéfinissons brièvement :

W_p = potentiel d'ionisation de chaque atome dans son état de valence.

γ_{pp} = intégrales monocentriques biélectroniques. Elles sont assimilables, selon Pariser, à la différence entre l'énergie d'ionisation de l'atome p dans l'état de valence considéré et l'affinité électronique de ce même atome, dans le même état de valence.

β_{pq}^c = intégrales de coeur. Elles sont totalement empiriques et dépendent essentiellement du type et de la longueur de la liaison envisagée entre les atomes p et q et très peu du reste de la molécule. β_{pq}^c est nul si les atomes ne sont pas chimiquement liés.

γ_{pq} = intégrales bicentriques. Elles peuvent être calculées par différentes méthodes. Nous avons retenu celle préconisée par Mataga (99).

Les valeurs des paramètres utilisées sont rassemblées ci-dessous :

	W_p (ev)	γ (ev)	β_{pq}^c (ev)
N	-14,63	12,27	-2,58
O	-35,50	21,55	-2,10
C	-11,22	10,53	-2,39
S	-20,00	10,84	-1,63

Les trois premières séries de valeurs (N,O,C) sont introduites directement dans le programme mis au point par Bessis et Chalvet.

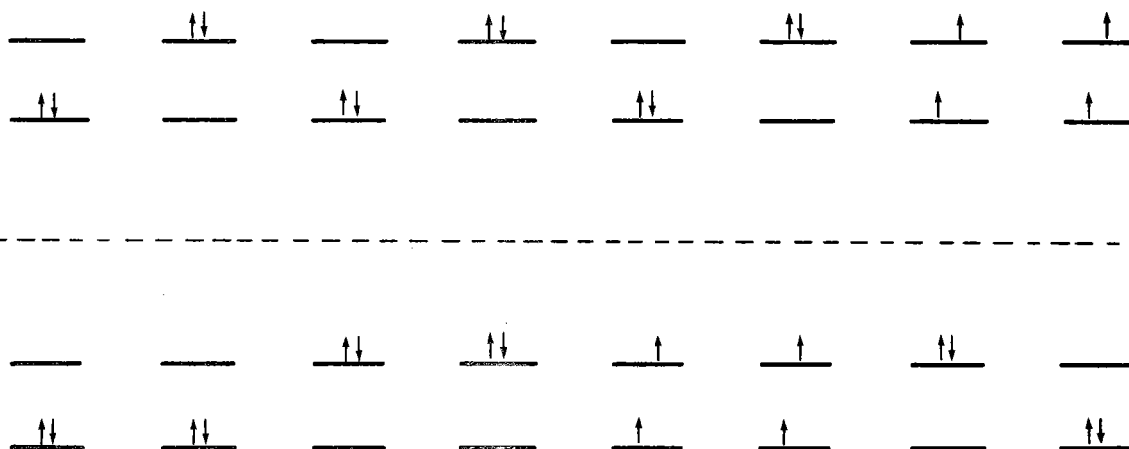
Les paramètres du soufre sont très voisins de ceux mis au point par Fabian et Zahradnik (100) et diffèrent peu de ceux utilisés par Rayez et Chalvet (93) pour la série des thiazines.

En ce qui concerne 1, afin de tenir compte de la géométrie de la molécule, la valeur de β_{pq}^c des liaisons 7-16 et 8-17 a été ajustée à 2,00 ev pour tenir compte de la non planéité (selon le procédé utilisé dans le paragraphe précédent nous avons $2,39 \cdot \cos 30^\circ = 2.06$).

Enfin les travaux de Rayez (93) nous ont suggéré d'utiliser une base d'interaction de configuration aussi étendue que possible comprenant 16 configurations monoexcitées et huit biexcitées.

Les premières (monoexcitées) ont été construites à partir des quatre niveaux occupés de plus haute énergie et des quatre niveaux vides les plus bas. L'écart énergétique maximum ne dépasse pas 8 ev.

Les huit configurations biexcitées font intervenir uniquement les deux derniers niveaux occupés et les deux premiers niveaux vides.



Ce choix de configurations aurait l'avantage de conserver dans les hydrocarbures alternants des charges unitaires pour tous les états excités. Ce résultat est d'ailleurs conforme à ce que donne la technique de l'interaction de configuration complète. Dans les molécules non alternantes substituées ou hétéroatomiques, ce choix a l'avantage d'introduire dans les états excités des transferts de charge raisonnables et surtout comparables avec ceux qui donnerait une interaction de configuration complète (101).

3.4 Etude théorique du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphthalène 1

3.4.1 Résultats du calcul PPP

Avec le choix des paramètres indiqués précédemment, l'indice de la liaison C₇-C₈ calculé par la méthode PPP est de 0,893.

Pour la même liaison, la méthode de Hückel conduit à la valeur de 0,864 ($\beta_{7-16} = \beta_{8-17} = 0,8\beta$) (cf fig. 3.10).

Si l'on estime que l'indice de liaison est un intermédiaire pour l'étude de la délocalisation (102) dans la série des hydrocarbures non saturés, on remarque que le calcul reflète bien le caractère éthylénique de la liaison 7-8 faiblement délocalisée avec le reste de la molécule.

En ce qui concerne le spectre électronique, le calcul PPP prévoit deux bandes dont une située à 29016 cm⁻¹ de force d'oscillateur (fo = 0,48) et l'autre à 26.345 cm⁻¹ d'intensité beaucoup plus faible (fo = 0,06). (Des calculs effectués par J. Michl avec des paramètres différents donnent des résultats similaires*).

Tableau 3.10

Spectre calculé de 1

\bar{V} (cm ⁻¹)	26345	29016	33317	36737	38240	40143	42793	43482	44576
force (fo) oscillateur	0.06	0.48	0.03	0.23	0.07	0.22	0.41	0.17	0.85
θ° polarisation	37	81	-12	81	31	70	42	-15	37
\bar{V} (cm ⁻¹)*	26487	29124	31642	34913	39040	40511	39800	42125	44173
force (fo) oscillateur	0.09	0.47	0.03	0.21	0.03	0.38	0.02	1.04	0.70
θ° polarisation	43	79	-26	77	52	63	40,5	-13,50	30

* J. Michl, résultats non publiés, communication privée.

PPP variation de β avec la longueur de la liaison d'une manière autocohérente.

$$\beta_{pq} = - 2.318 \exp [- 0,335 (P_{pq} - 2/3)]$$

$$W_p = 11,42 \text{ ev} \quad \beta_{pq} = -2,318 \text{ ev}$$

Par comparaison avec le spectre expérimental, la bande forte peut être attribuée au massif ayant son maximum d'absorption à 27500 cm^{-1} appelé précédemment I (fig. 3.06).

Beaucoup plus délicate est l'attribution de la bande faible à 26345 cm^{-1} . Dans le spectre expérimental elle semble se manifester sous la forme d'un épaulement apparaissant entre 25000 et 24500 cm^{-1} .

Cette bande faible, si elle existe, serait presque entièrement cachée sous la bande de forte intensité ($\bar{\nu}_{\text{max}} = 27500 \text{ cm}^{-1}$).

Devant cette ambiguïté et avant de pouvoir aller plus avant dans l'interprétation des spectres, il nous a paru nécessaire d'entreprendre une étude complémentaire faisant appel à des méthodes spectrographiques telles que la fluorescence et les spectres d'absorption à basse température.

3.4.2 Etude spectrale complémentaire du benzo[4,5]cyclohepta
[1,2,3-de]naphthalène

a) Spectre UV à basse température (fig. 3.13)

A 77°K, le spectre d'absorption UV a une structure fine beaucoup plus marquée qui confirme l'analyse primitive. L'épaulement, qui dans le spectre à 298°K est situé à 25000 cm⁻¹, est plus net et se décompose en deux épaulements distants d'environ 1500 cm⁻¹.

On observe en outre un déplacement bathochrome des bandes situées vers le visible, d'environ 800 cm⁻¹.

Cependant, l'analyse de ces spectres suscite quelques observations. En effet, en ce qui concerne le premier massif, deux possibilités existent au seul vu des résultats expérimentaux.

Possibilité 1

Les maximums et épaulements qui constituent ce massif sont les composantes vibroniques d'une seule et même transition S₁, qui se décomposerait de la façon suivante :

cm ⁻¹ (à 77°K)	
{ 23500 (épaulement) 25000 (épaulement) 27000 28000 29300 (épaulement)	$\Delta\bar{\nu} = 1500 \quad (0 - 1) = (0 - 0) + \bar{\nu}_0$
	$\Delta\bar{\nu} = \underline{2000}^* \quad (0 - 2) = (0 - 0) + 2\bar{\nu}_0$
	$\Delta\bar{\nu} = 1200 \quad (0 - 3) = (0 - 0) + 3\bar{\nu}_0$
	$\Delta\bar{\nu} = 1100 \quad (0 - 4) = (0 - 0) + 4\bar{\nu}_0$

avec $\bar{\nu}_0 = 1400 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$

Possibilité n° 2

L'ensemble considéré se décompose en deux transitions bien distinctes :

$$S_1 \begin{cases} \text{cm}^{-1} \\ 23500 \text{ (épaulement)} & (0 - 0) \\ 25000 \text{ (épaulement)} & \Delta \bar{\nu} = 1500 \quad (0 - 1) = (0 - 0) + \bar{\nu}_1 \end{cases}$$

avec, $\bar{\nu}_1 = 1500 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$

$$S_2 \begin{cases} \text{cm}^{-1} \\ 27000 \\ 28200 & \Delta \bar{\nu} = 1200 \quad (0 - 1) = (0 - 0) + \bar{\nu}_2 \\ 29300 & \Delta \bar{\nu} = 1100 \quad (0 - 2) = (0 - 0) + 2 \bar{\nu}_2 \end{cases}$$

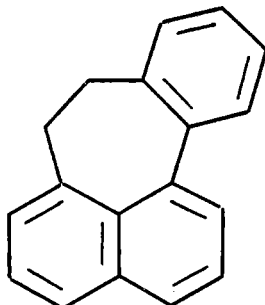
avec $\bar{\nu}_2 = 1150 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$

Des deux possibilités, la deuxième semble déjà la plus probable. En effet, dans la première, outre l'écart anormal de fréquence (2000 cm^{-1} *) observé entre la 2ème et 3ème bande, on remarque aussi un écart en ϵ de 8×10^{-3} . Cette dernière valeur bien que possible semble considérable pour deux composantes vibroniques d'une seule et même transition.

L'utilisation des spectres d'excitation et de fluorescence a permis de lever cette indétermination.

b) Spectre d'excitation et spectre de fluorescence

Les premiers spectres de fluorescence effectués sur un échantillon "analytiquement pur", ont mis en évidence un phénomène de double fluorescence, l'une à 20000 cm^{-1} , l'autre à 26300 cm^{-1} . En fait nous avons pu montrer que cette dernière était due à la présence, de traces d'un produit fortement fluorescent. Celui-ci a pu être identifié comme étant le dihydro-7,8 benzo-[4,5]cyclohepta [1,2,3-de]naphtalène, 22.



22

Sa présence s'explique du fait que le benzo[3,4]pléiadiène 1 en est issu par déshydrogénation et que les deux produits, ont des R_F très voisins (chromatoplaque).

L'échantillon considéré a été repurifié par chromatographies sur plaques successives suivies de recristallisations.

Après ce traitement, les spectres de fluorescence et d'excitation de fluorescence à 20000 cm^{-1} ont donné les résultats suivants :

- la fluorescence de l'impureté à 26800 cm^{-1} est réduite considérablement. D'autre part, le spectre d'excitation de fluorescence à cette même fréquence donne une idée du spectre d'absorption parasite. Il est d'ailleurs très semblable à celui du produit dihydrogéné 22, ce qui a permis son identification. (fig. 3.12).

- la fluorescence à 20000 cm^{-1} est bien celle du benzo[3,4]pléiadiène 1. En effet, l'intensité de l'émission n'a pas varié après purification et le spectre d'excitation de fluorescence (298°K) à cette même fréquence est de plus superposable au spectre d'absorption, du moins dans le domaine des grandes longueurs d'onde (fig. 3.11).

fig. 3.11

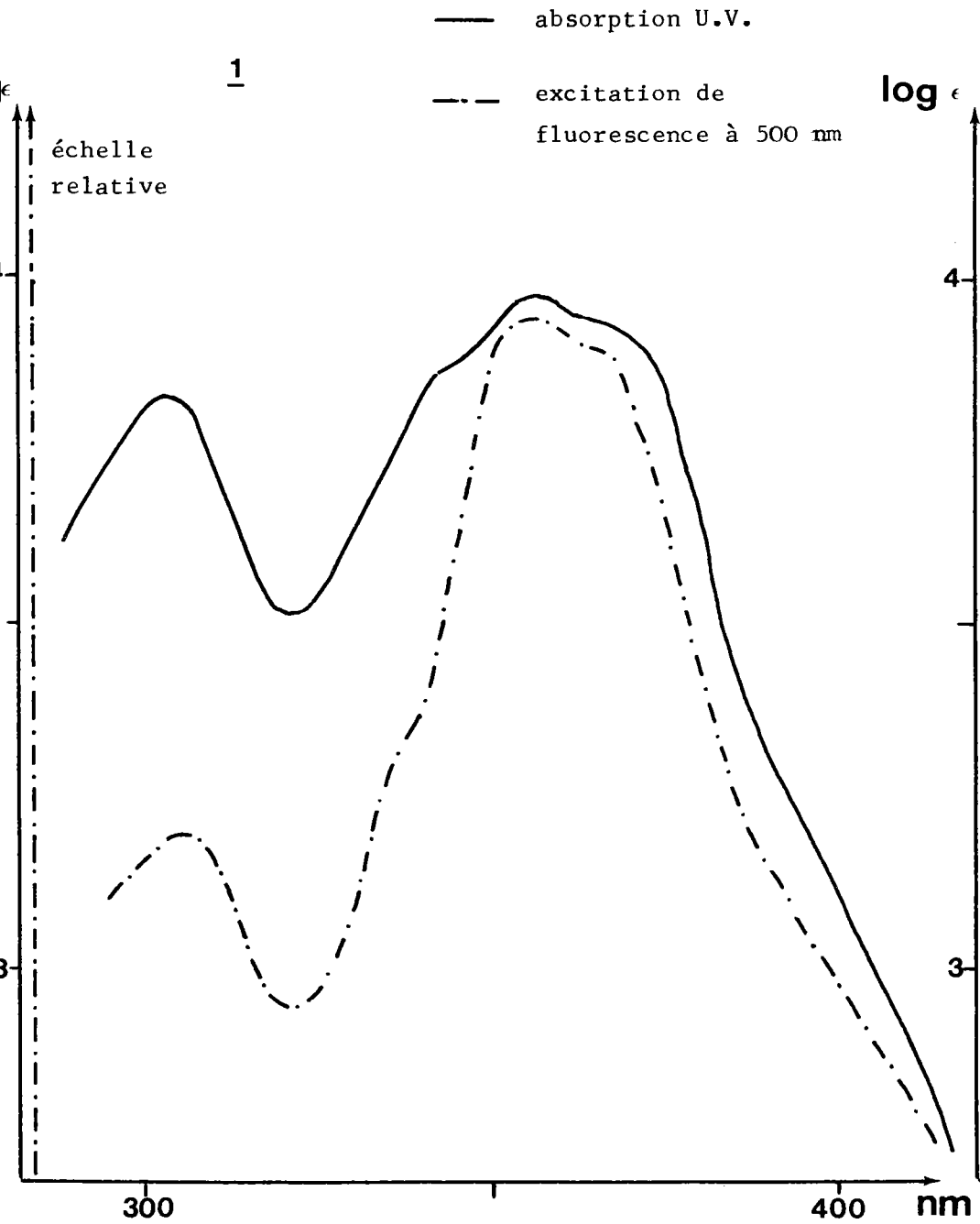


fig. 3.12

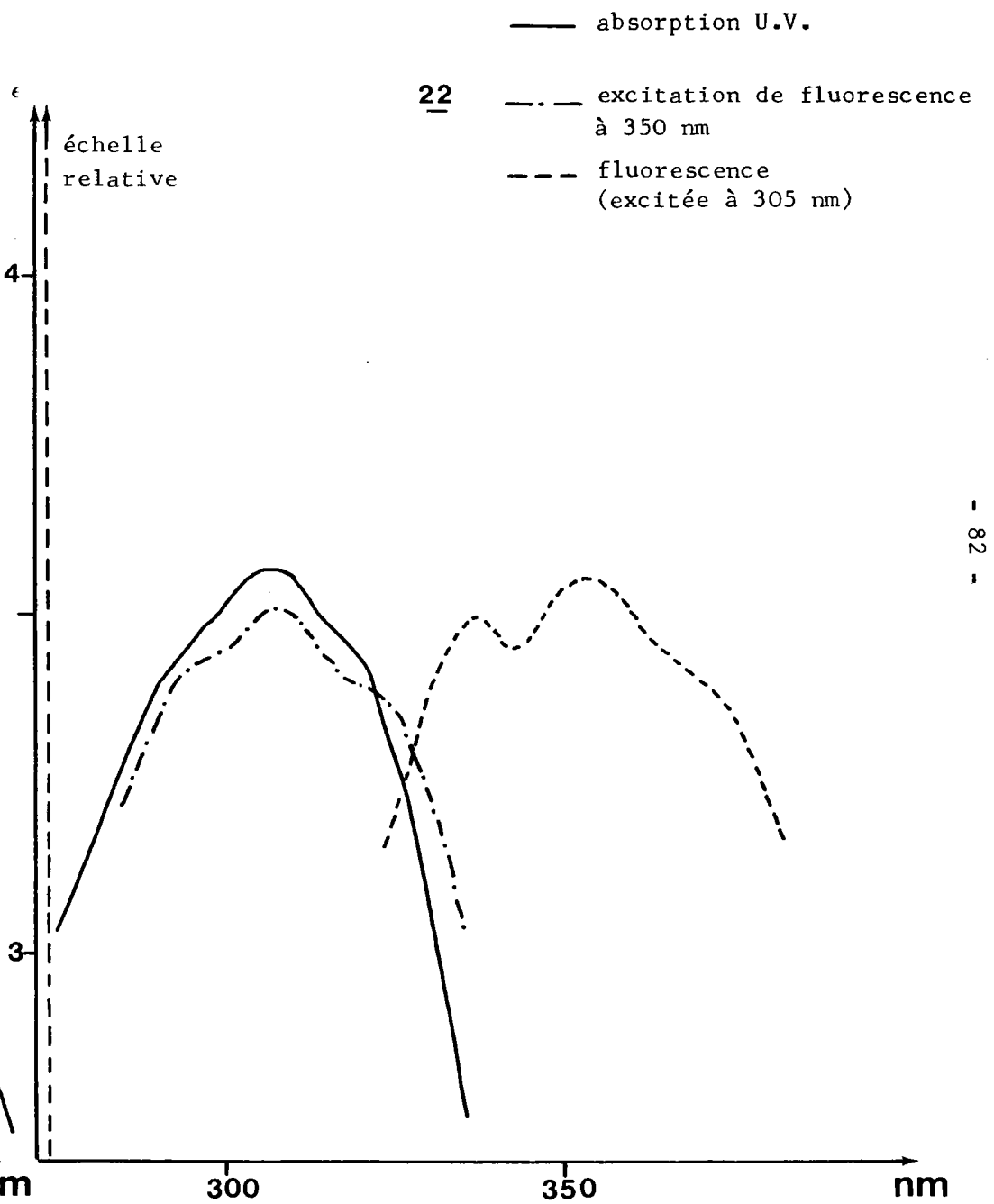
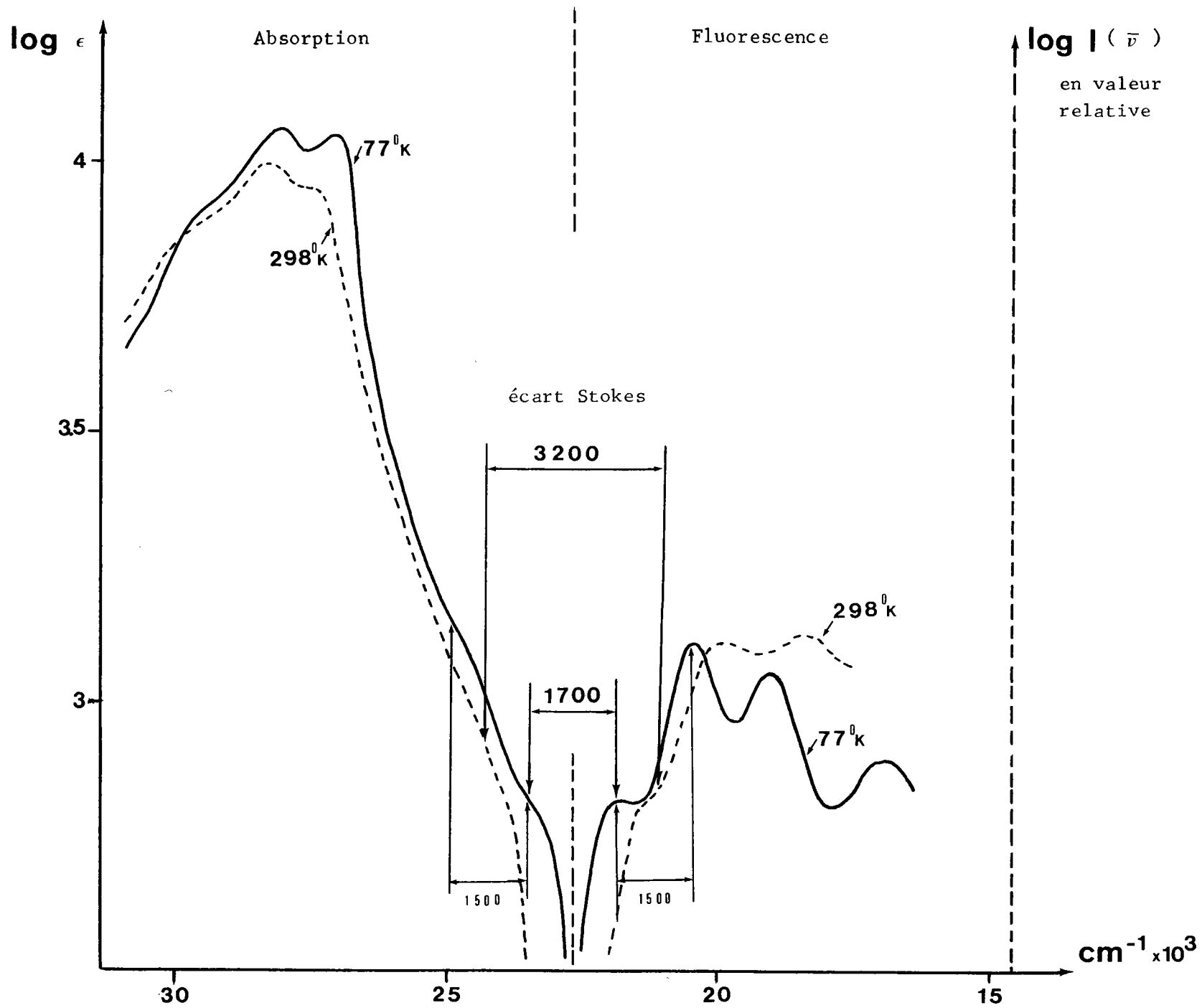


Fig. 3.13



Le spectre de fluorescence à 77°K a, lui aussi, une structure fine plus nette. D'autre part, cette fluorescence en matrice rigide (EPA à 77°K)¹ est déplacée d'environ 1000 cm⁻¹ vers les grandes fréquences par rapport à la fluorescence en milieu fluide dans le même solvant. Ceci pourrait être l'indication d'une réduction des possibilités de relaxation du premier état excité en matrice rigide.

Nous avons réuni sur une même figure (fig. 3.13), les spectres d'absorption et de fluorescence à 298°K et 77°K, en nous arrangeant pour normaliser les profils² de façon à mettre en évidence la relation de miroir par rapport à la transition (0 - 0). Cette dernière étant absente, l'ensemble est normalisé afin de conserver l'effet de symétrie.

L'ensemble de ces résultats nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1°) la fréquence de vibration observée en fluorescence à 77°K est de 1450 cm⁻¹ ± 50. Cette valeur coïncide avec l'écart des deux premiers épaulements du spectre d'absorption à la même température.

Etant donné que le spectre de fluorescence est obligatoirement l'image de la première transition, et que d'autre part, le profil du spectre de fluorescence ne ressemble pas à l'ensemble des premières bandes (comprises entre 32000 et 22000 cm⁻¹) du spectre d'absorption, la possibilité n° 2 envisagée plus haut est confirmée.

La transition prévue par les calculs théoriques existe. Elle est plus ou moins camouflée par la deuxième transition d'intensité plus forte (permise)

2°) L'écart Stokes qui est d'environ 3200 cm⁻¹ à 298°K (valeur relativement importante) est réduit de moitié, soit 1700 cm⁻¹, à 77°K. Ceci, joint au fait que la transition (0 - 0) de S₁ ne soit pas la bande dominante ni en absorption, ni en fluorescence, pourrait être à l'actif d'une transition interdite rendue permise par interaction vibrationnelle ou par changement de géométrie entre l'état fondamental et l'état excité.

1 EPA: éther-5, isopentane-5, alcool-2. (partie expérimentale)

2 Il n'existe en effet aucune relation quantitative entre le coefficient d'extinction moléculaire ϵ et le nombre de photons émis f (ν) détecté par le photomultiplicateur (rendement inconnu inférieur à 1).

3.4.3 Interprétation des résultats

a) Analyse du diagramme énergétique

Cette analyse est résumée par le tableau (fig. 3.14). Celui-ci se divise en trois parties bien distinctes :

- Dans la colonne I, nous avons reporté les différents niveaux électroniques (ϵ_i en ev de la méthode PPP) responsables des transitions de plus basse énergie du spectre électronique.

- En regard de ces niveaux figurent les schémas symbolisant les orbitales moléculaires correspondantes. (La méthode de Hückel conduisant au même classement des niveaux avec les orbitales moléculaires de même nature, nous ne les avons pas fait figurer ici).

- La colonne II représente les écarts d'énergie ($\Delta E_{\pi i \rightarrow j}$) des différents états avant interaction de configuration. Il faut remarquer que l'état correspondant à la transition 9-11 est d'énergie plus basse que celui correspondant à la transition 9 \rightarrow 10, bien que ϵ_{10} soit d'énergie plus basse que ϵ_{11} .

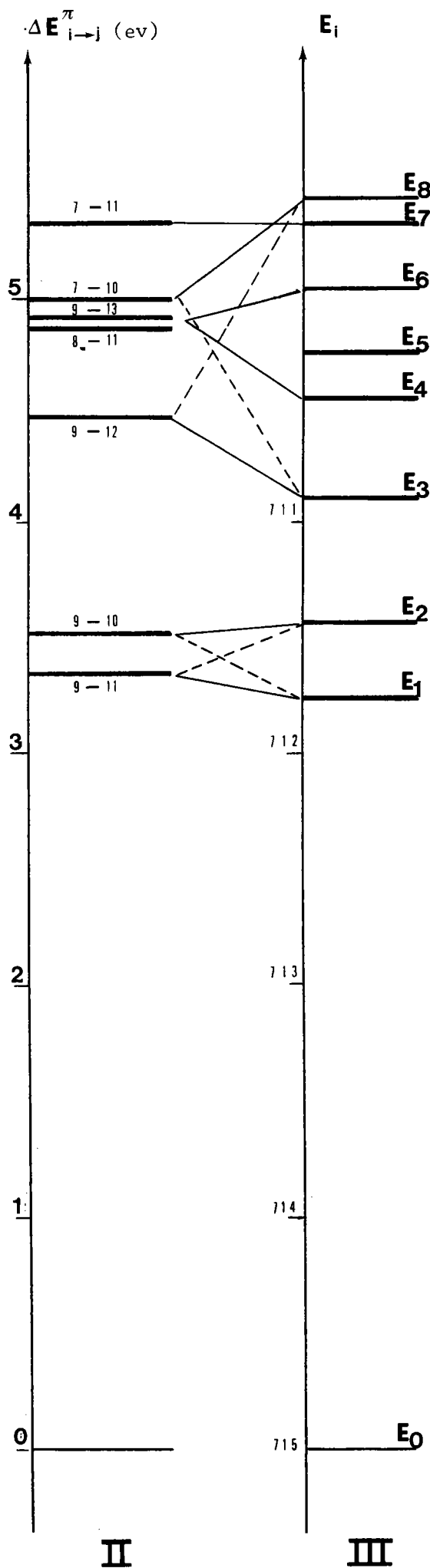
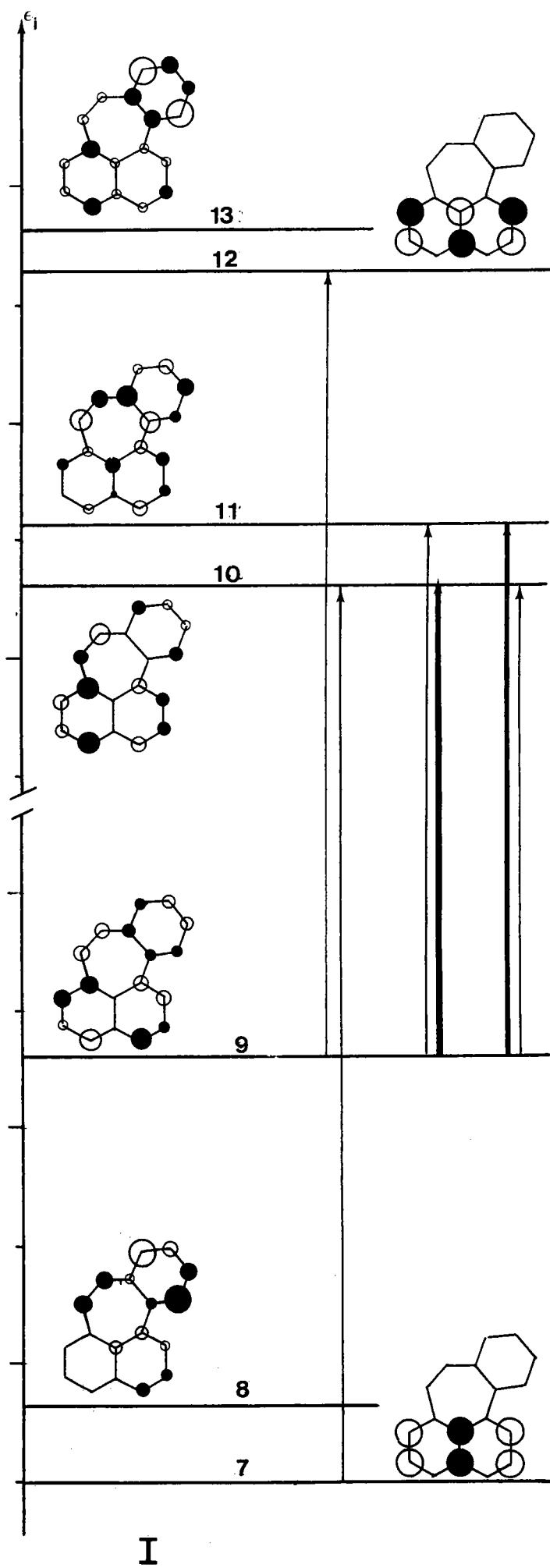
- La colonne III matérialise l'effet de l'interaction de configuration sur ces différents états électroniques. Nous conviendrons d'appeler E_0 , l'état fondamental et $E_1, E_2, E_3 \dots$ etc, les différents états excités dans l'ordre croissant donné par le calcul.

On remarque alors que l'interaction de configuration ne modifie pas les positions relatives des états $\Delta E_{9 \rightarrow 10}$ et $\Delta E_{9 \rightarrow 11}$. On notera de plus, que les états E_1 et E_2 ont pour origine, un mixage des états $\Delta E_{9 \rightarrow 10}$ et $\Delta E_{9 \rightarrow 11}$ soit schématiquement :

E_1	70 % (9 \rightarrow 11)	30 % (9 \rightarrow 10)
E_2	30 % (9 \rightarrow 11)	70 % (9 \rightarrow 10)

En première approximation, on peut dire que l'état E_1 a pour origine la transition 9 \rightarrow 11 et E_2 la transition 9 \rightarrow 10.

Tableau 3.14



b) Tentative d'interprétation de l'origine des différents états électroniques du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène 1

Pour tenter de comprendre l'origine des premiers états excités de cette molécule 1, nous allons dans un premier temps appliquer un calcul de perturbation tel que celui proposé par la méthode LCMO, (103) (94).

Un tel calcul doit permettre de retrouver une distribution approchée des orbitales moléculaires de 1 en la considérant comme formée de l'union de deux systèmes A et B plus simples.

Dans un deuxième temps nous comparerons les résultats obtenus en gardant l'un des motifs (A) constant et en faisant varier l'autre (B).

Parmi les différents choix possibles pour A et B, celui qui s'avère le plus propice à l'application de la méthode LCMO, consiste à considérer le benzo[k, 1]pléiadiène comme résultant de l'union du naphtalène (A) et du styrène (B).

Dans un tel calcul n'interviennent que les orbitales qui possèdent des coefficients non nuls sur les atomes entre lesquels s'établissent les liaisons, soit respectivement les atomes 1 et 8 du naphtalène et les atomes 2 et 8 du styrène.

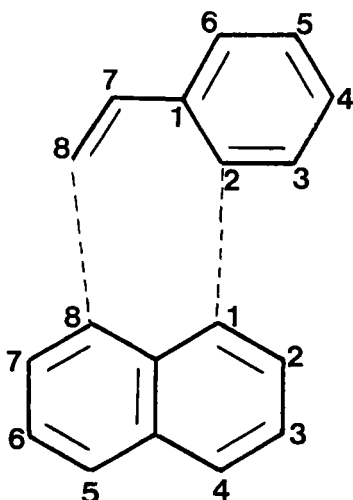
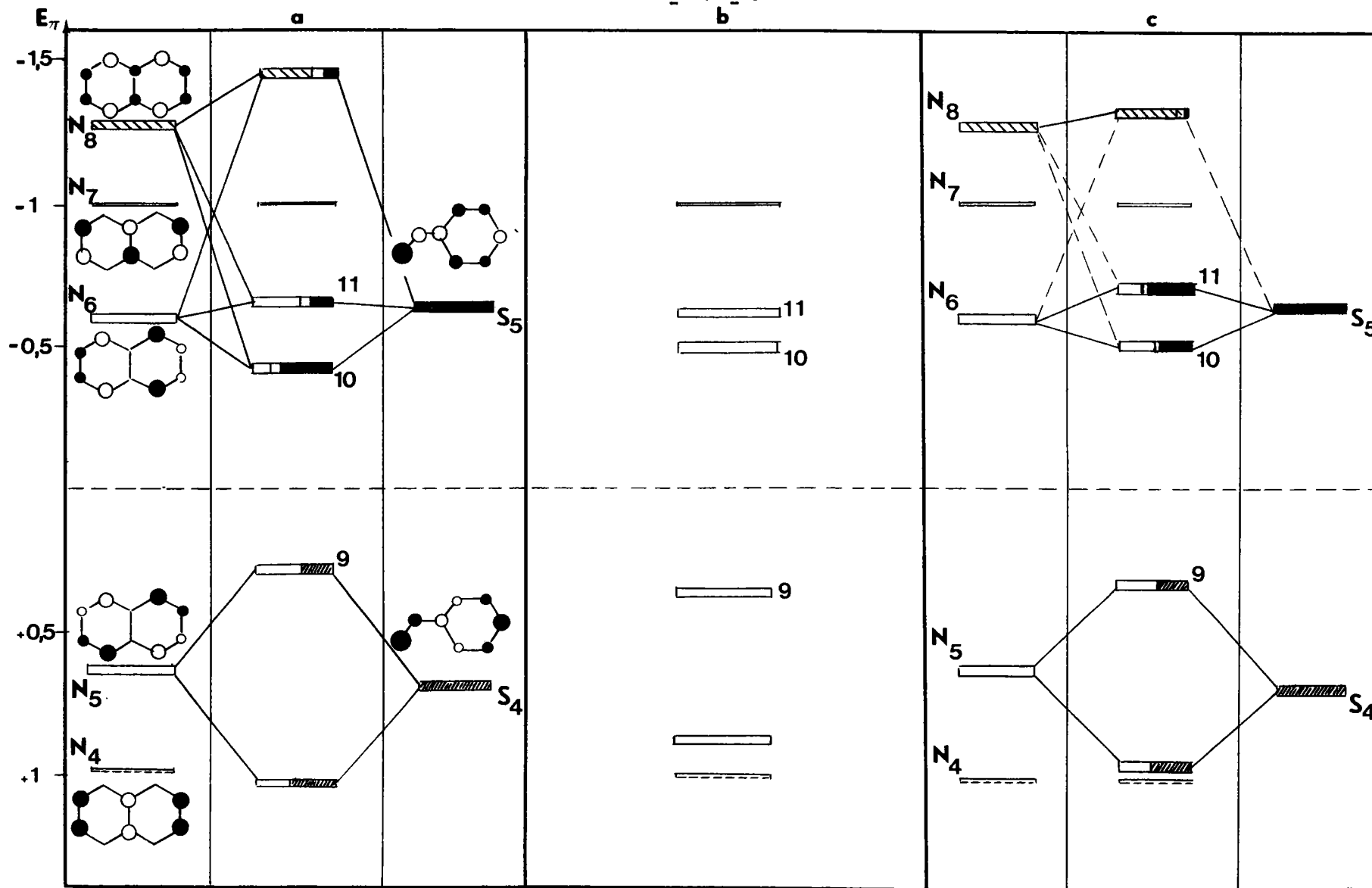


Tableau 3.15

Calcul du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène 1
(ou benzo[3,4]pléiadiène)



Parmi les orbitales moléculaires du naphtalène et du styrène qui répondent à cette condition nous avons retenu celles ayant les valeurs d'énergie suivantes, ceci, pour limiter notre étude aux états excités de plus basse énergie et ne tenir compte que des perturbations les plus importantes.

		$N_8 : \epsilon_8 = \alpha - 1,303\beta$
<u>Naphtalène</u> :	1ère et 3ème orbitales vacante	$N_6 : \epsilon_6 = \alpha - 0,618\beta$
	dernière orbitale occupée	$N_5 : \epsilon_5 = \alpha + 0,618\beta$
<u>Styrène</u> :	première orbitale vacante	$S_5 : \epsilon_5 = \alpha - 0,662\beta$
	dernière orbitale occupée	$S_4 : \epsilon_4 = \alpha + 0,662\beta$

Les niveaux établis après interaction ont été reportés sur le tableau 3.15 (a). Pour chaque orbitale, ainsi calculée, nous avons fait figurer graphiquement sur le niveau correspondant le poids des orbitales dont elles sont issues. A titre comparatif nous avons reporté les niveaux obtenus par la méthode de Hückel ($\beta_{7-16} = \beta_{8-17} = 0,8\beta$).

Il faut noter que l'écart relatif entre les orbitales 10 et 11 a pour origine les positions respectives des orbitales du styrène et du naphtalène et enfin la valeur des termes de perturbations de ces dernières.

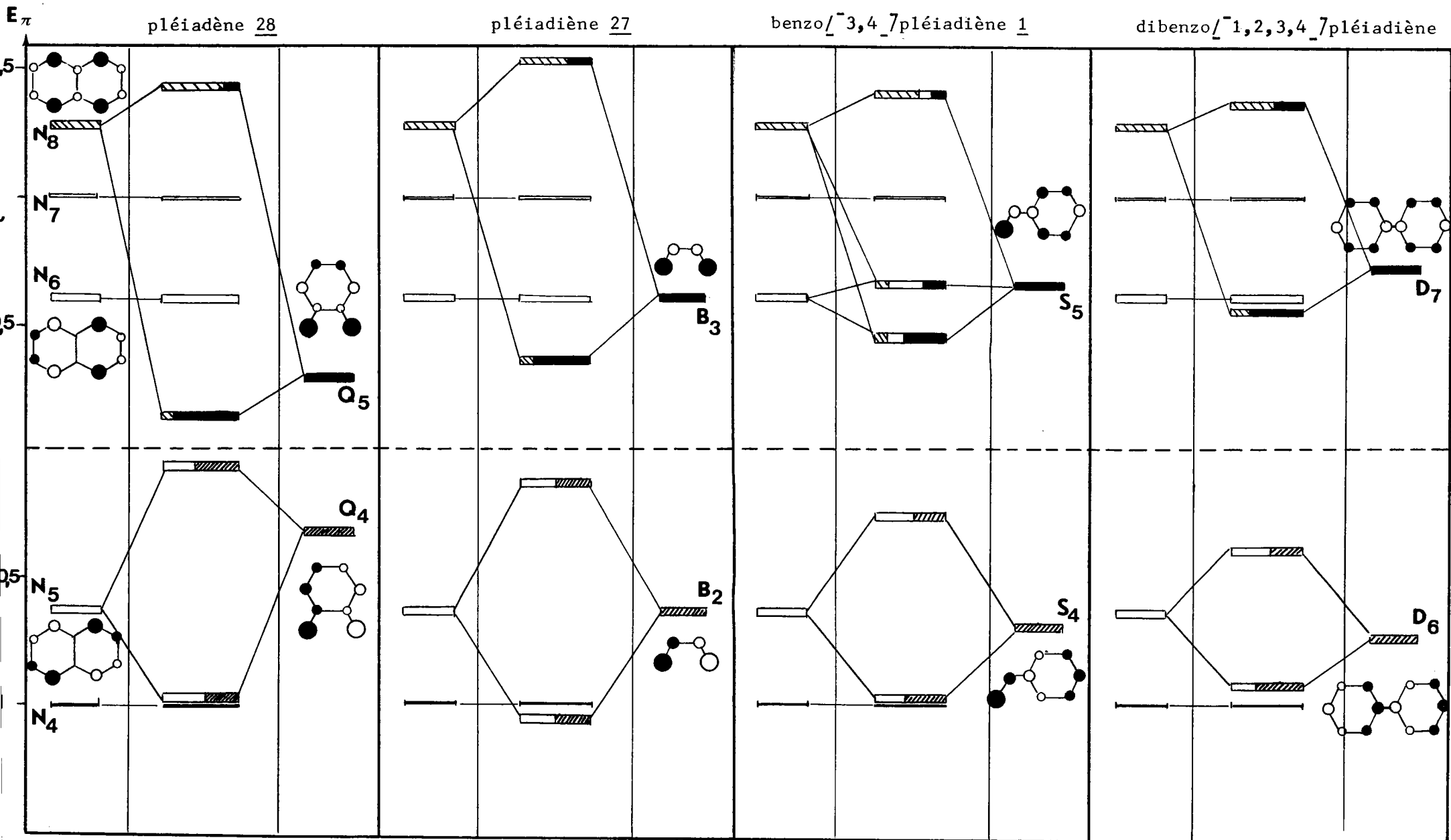
Ainsi, si l'on diminue ce terme, l'interaction des niveaux N_6 du naphtalène et S_5 du styrène devient prépondérante et la distribution se trouve modifiée (tableau 3.15 (c)).

c) Extension de la méthode

En appliquant la même technique de perturbation, si l'on garde le motif A constant (naphtalène) et si l'on fait varier le motif B (orthoquinodiméthane, butadiène, diphényle) nous avons pu étudier une série de molécules apparentées dont le motif commun est le pléiadiène.

Tableau 3.16

Résultats de la méthode LCMO



En gardant le même symbolisme, le tableau 3.16 met nettement en évidence l'homogénéité des résultats concernant le pléiadène, le pléiadiène et le dibenzopléiadiène.

- le plus haut niveau occupé implique dans tous les cas la contribution de l'orbitale N_5 du naphthalène.
- la première orbitale vacante résulte de la combinaison de l'orbitale N_8 et de la première orbitale excitée du motif avec nette prédominance de cette dernière.
- la deuxième orbitale vacante a principalement pour origine l'orbitale N_6 du naphthalène. En effet pour des raisons de symétrie, il n'y a pas d'interaction entre cette dernière et la première orbitale vacante du motif B ($\sum C_{A_i} \cdot C_{B_j} \cdot \beta = 0$).

Ce phénomène n'apparaît plus aussi clairement dans le cas du benzo[3,4]pléiadiène 1. En effet, le motif B (styrène), n'étant plus symétrique, les orbitales vacantes N_6 du naphthalène et S_5 du styrène interagissent ($\sum C_{A_i} \cdot C_{B_j} \cdot \beta \neq 0$). Ceci différencie donc 1, des autres termes de la série, et de ce fait l'interprétation des résultats s'avère beaucoup plus délicate.

Cependant, il semblerait que le premier état excité du benzo[3,4]pléiadiène aurait surtout pour origine la promotion d'un électron de la dernière orbitale occupée vers une orbitale à caractère styrénique. Avec les paramètres utilisés, le calcul PPP conduirait après interaction de configuration à une solution similaire.

Les interactions étant en réalité plus complexes, il est donc difficile de tirer une conclusion définitive.

Cette méthode a néanmoins l'avantage de visualiser l'évolution des principales orbitales de cette série de molécules. Elle permet, en outre, de retrouver d'une façon simple l'une des conclusions publiées en 1952 par Pullmann et coll. (56) et que l'on peut résumer ainsi : si l'on ne tient compte que de la plus lointaine bande d'absorption, le classement des pléiadiènes par ordre de fréquence croissante est le suivant.

Pléiadène > pléiadiène > benzo[3,4]pléiadiène > dibenzo[1,2,3,4]pléiadiène

3.5 Etude des analogues hétérocycliques de 1

Benzo[*k*, 1₇]xanthène et benzo[*k*, 1₇]thioxanthène (26, A₂₂)

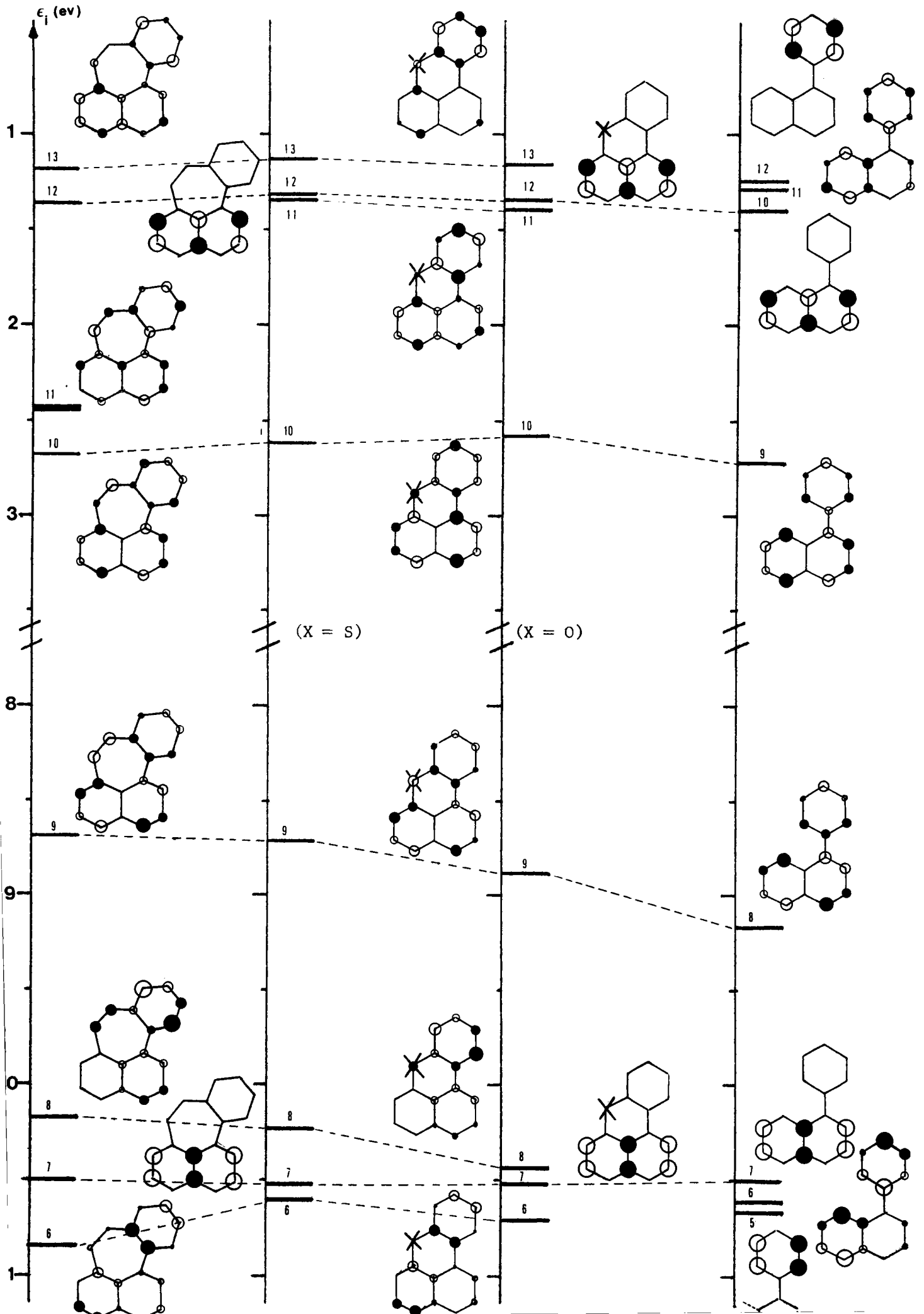
Nous avons reporté ci-dessous les spectres électroniques de A₂₂ et 26 calculés par la méthode Pariser-Parr-Pople.

A ₂₂ (X = S)	$\bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}}$ calc	26879	31845	33446	36023	38578	41493	43146	45638
	F. oscillateur	0.43	0.05	0.06	0.10	0.31	0.10	0.94	0.69
	Polarisation approximative	85°	-52°	16°15	81°	43°	39°	4°,30	90°
26 (X = O)	$\bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}}$ calc	30459	33540	36366	38096	41871	42977	45020	49331
	F. oscillateur	0.55	0.03	0.01	0.03	0.10	0.03	1.48	0.65
	Polarisation	85°	-40°	79°	64°	51°	70°	1°	80°

Une analyse de ces résultats montre que la première transition de ces composés est permise (f.o. $\simeq 0,5$). Ceci serait une des différences les plus marquées existant entre 1 et ses analogues sulfurés et oxygénés. En effet, si l'on réunit sur un même tableau leurs diagrammes énergétiques joint à celui du phényl naphthalène (Tableau 3.17) on remarque que l'écart d'énergie entre les niveaux excités 10 et 11 du benzo[*k*, 1₇]pléiadiène est beaucoup plus faible que celui des niveaux correspondants des trois autres composés (0,26 ev contre 1,33 ev en moyenne).

Dans ces trois cas, il ne peut donc y avoir d'interaction entre les deux premiers niveaux excités. La transition $E_0 \rightarrow E_1$ des benzo[*k*, 1₇]xanthène et benzo[*k*, 1₇]thioxanthène est presque pure (configuration $9 \rightarrow 10$ à 90 %). Il en est de même pour le phényl naphthalène.

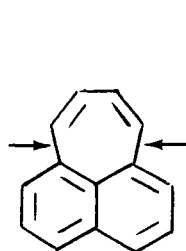
Ainsi, les deux composés hétérocycliques sont de ce point de vue, plus proches du phényl naphthalène que du benzo[*k*, 1₇]pléiadiène.



3.6 Etude comparée de quelques systèmes péricondensés

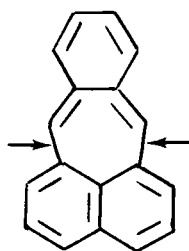
A ce stade de notre travail, il était donc intéressant de situer le benzo/[4,5]cyclohepta [1,2,3-de]naphtalène et ses isologues parmi les composés péricondensés dont les résultats expérimentaux et théoriques étaient déjà connus dans la bibliographie. Figurent notamment le pléiadène 28(105), le pléiadiène 27(57, 104) et le thiaphenalène(34).

Néanmoins, afin de pouvoir comprendre l'évolution des premières bandes, nous avons été amenés à effectuer avec les paramètres précédemment définis, les calculs PPP de ces molécules ainsi que celui du dibenzo/[1,2,3,4]pléiadiène 29. Si la valeur du β_{pq}^C des liaisons indiquées par des flèches est prise égale à 2,00 ev, il en résulte (par rapport au calcul où $\beta_{pq}^C = 2,39$ ev) un déplacement des transitions calculées vers les fortes énergies.



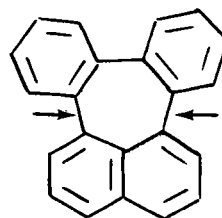
pléiadiène

27



pléiadène

28



dibenzo/[1,2,3,4]pléiadiène

29

L'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques sont reportés sur le tableau 3.18. Pour chaque composé, les bandes expérimentales, compte tenu des structures vibrationnelles éventuelles, figurent dans la partie supérieure, tandis que les transitions calculées sont reportées en dessous. (Les références des résultats expérimentaux autres que les nôtres sont indiquées).

Tableau 3.18

30 000	25000	20000	15000	Réf.	Composés
				(88)	phényl-naphtalène
				(64)	benzo-xanthène <u>26</u>
					benzo-thioxanthène
				(34)	naphto-thiinne et dérivés
					dibenzo-pléiadiène <u>29</u>
				(*)	benzo-pléiadiène <u>1</u>
				(57)	pléiadiène <u>27</u>
				(104)	
				(105)	pléiadène <u>28</u>
				(105)	

Nous pouvons classer ces composés péricondensés en deux séries distinctes:

-La première série comprend les composés hétérocycliques qui, nous l'avons vu précédemment, se comporteraient plutôt comme des phényl-1 naphthalènes polarisés transversalement. Plus la conjugaison de l'hétéroatome en position -8 (péri) du naphthalène est grande, plus la bande de type "p"* (angle de polarisation transversal) est située vers les basses fréquences. Nous retrouvons classiquement l'ordre de conjugaison : soufre > oxygène.

En ce qui concerne le thiaphénalène, nous avons constaté expérimentalement une variation relativement nette de l'épaulement située à 25000 cm^{-1} lorsque la position des substituants varie. Ceci semble confirmer les résultats du calcul PPP (34) qui indiquent clairement que le premier massif ($24000 \text{ cm}^{-1} - 32000 \text{ cm}^{-1}$) représente en fait deux transitions distinctes. D'autre part, nous retrouvons par le calcul l'invariance de la transition de plus basse énergie constatée expérimentalement (cf figure 3.08) lorsque l'on compare les dérivés méthylés du thiaphénalène et du benzo [k,l] thioxanthène.

-La deuxième série comprend les pléiadiènes. Elle se distingue de la précédente, par la présence d'un système de deux bandes (I et II) dans le domaine du visible et du proche-visible (10000 cm^{-1} à 30000 cm^{-1}).

La fréquence de l'une (II) ($\nu \approx 27000 \text{ cm}^{-1}$) varie peu d'un pléiadiène à l'autre. Son angle de polarisation transversal par rapport au naphthalène et sa force d'oscillateur comparée au coefficient d'extinction moléculaire expérimental (10^4) montre que cette bande est comparable à la bande "p" du naphthalène.

La fréquence expérimentale de l'autre (I) varie de 11500 cm^{-1} pour le pléiadiène (105) à 24500 cm^{-1} pour le benzo [3,4] pléiadiène 1. Cette bande est caractéristique de cette série. Son coefficient d'extinction moléculaire a , dans chaque cas, a une valeur comprise entre 10^3 et $2 \cdot 10^2$. Son angle de polarisation calculé est nul (polarisation longitudinale par rapport au noyau naphthalénique) pour les pléiadiènes de symétrie C_{2v} . Il est compris entre 30° et 40° dans le cas du benzo [3,4] pléiadiène. Cette dernière valeur est la conséquence de la dissymétrie de la molécule et du mélange de configurations du premier état excité.

* Selon la nomenclature de Clar.

3.7 Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous n'avons pas cherché à retrouver exactement les résultats expérimentaux, mais plutôt à comprendre leur évolution au sein d'une même série.

Aussi, le benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène 1, s'il s'intègre logiquement dans la série des pléiadiènes, n'en possède pas moins sa caractéristique propre.

Les deux premières transitions ($E_0 \rightarrow E_1$) et ($E_0 \rightarrow E_2$) de ce composé ont la particularité d'être le résultat d'un mélange de configuration qui s'explique par la proximité des deux premiers niveaux excités.

Les calculs permettent de prévoir un phénomène identique pour le dibenzopléiadiène, non encore synthétisé à notre connaissance. Pour cette molécule, l'écart existant entre les transitions théoriques ($E_0 \rightarrow E_1$) et ($E_0 \rightarrow E_2$) est encore plus faible (tableau 3.18). Les bandes expérimentales correspondantes devraient être alors complètement superposées.

D'autre part, le principal élément d'analogie entre les pléiadiènes 27 et 1 et leurs analogues sulfurés (naphto[1,8-bc]thiine et benzo[k, 1]thioxanthène) réside dans la faible variation de la première transition de forte intensité ($27000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$). Puisque cette dernière semble être dans chaque cas une transition de type naphtalénique (polarisation transverse par rapport au noyau naphtalénique), ceci tendrait à prouver qu'un atome de S en péri entraîne une conjugaison transverse équivalente à celle que provoquerait une double liaison. Ce point particulier justifierait les paramètres utilisés pour le soufre sur la seule base des orbitales s et p.

Néanmoins toute autre analogie spectrale demeure sinon fortuite, du moins difficilement explicable, et ceci révèle les limites de la notion d'isostérie.

4ème Partie

Partie Expérimentale

Plan

- 4.1 Techniques générales utilisées
- 4.2 Synthèses en série péricondensée
 - 4.2.1 Avant propos
 - 4.2.2 Synthèse des thiols
 - 4.2.3 Condensation des thiols
 - 4.2.4 Cyclodéshydratation des acides
 - 4.2.5 Cyclisation en péri par la méthode de Friedel et Crafts
 - 4.2.6 Purification des cétones
 - 4.2.7 Cyclisations comparées et simultanées
 - Réactions compétitives
 - 4.2.8 Réduction des cétones suivie de déshydratation
 - 4.2.9 Cyclodéshydratation des cétones par l'APP
 - 4.2.10 Déshydrogénation de A₂₁ et de B₁₄
 - 4.2.11 Hydrodésulfuration de A₂₂
 - 4.2.12 Synthèse univoque du phényl -1 méthyl-7 naphthalène
- 4.3 Essai de synthèse du benzo [4,5]cyclohepta [1,2,3-de 7]naphthalène: Voie A
 - 4.3.1 Essai d'obtention de l'octahydro-7,8,8a,9,10,11,12,12a benzo [4,5]cyclohepta [1,2,3-de 7]naphthalène 6
 - 4.3.2 Essai d'obtention de la (méthyl-2 naphtyl-1)-2 cyclohexanone 2b
- 4.4 Synthèse du benzo [4,5]cyclohepta [1,2,3-de 7]naphthalène : Voie B
 - 4.4.1 Synthèse de l'alcool 16
 - 4.4.2 Synthèse de l'hydrocarbure 21
 - 4.4.3 Déshydrogénation de l'hydrocarbure 21
 - 4.4.4 Action de Br₂ sur 1
 - 4.4.5 Action de l'acide osmique sur 1

4.1 Techniques générales utilisées

4.1.1 Méthodes de synthèse

Seules les méthodes présentant un caractère particulier seront développées. Les techniques classiques ne seront décrites que dans la mesure où nous y avons apporté une modification significative. Par exemple, le terme "traitements usuels" désigne les opérations suivantes : extraction par un solvant approprié, lavage à l'eau, à l'acide chlorhydrique ou à la soude selon les cas, séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant.

4.1.2 Séparations par chromatographies

a) chromatographie en phase vapeur

L'appareil utilisé est du type Aerograph Autoprep A700 à catharomètre, le gaz vecteur étant l'hélium.

La phase stationnaire la plus souvent utilisée a été SE 52 (30%).

b) chromatographie sur colonne d'alumine

La phase stationnaire est de l'alumine d'activité I (Merck) à raison d'environ 50g pour 1g de substance dissoute dans le minimum de benzène.

L'élution est effectuée classiquement par des mélanges de solvants de polarité croissante.

c) chromatographie en couche mince (C.C.M) analytique ou préparative

On utilise, suivant les cas soit du gel de silice selon Stahl (Merck), soit du Kieselgel PF 254 (Merck). Le solvant de développement a été dans la plupart des cas un mélange de cyclohexane (ou d'éther de pétrole) et d'acétate d'éthyle dans les proportions suivantes :

c - ac (9/1)

c - ac (9,5/0,5)

c - ac (9,5/0,5)

Les cas particuliers sont précisés.

4.1.3 Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées.

Les points de fusion sont déterminés au moyen de la platine de Kofler munie d'une loupe binoculaire ou, dans certains cas (points de fusion instantanée), sur banc chauffant Kofler.

4.1.4 Les analyses centésimales ont été effectuées soit au laboratoire sur l'appareil C.H.N d'Hewlett Packard, soit par les soins du service central de Microanalyse du CNRS.

4.1.5 Abréviations utilisées

a) Solvants

a - alcool
a-aq - alcool aqueux
b - benzène
e - éther de pétrole
b-e - benzène - éther de pétrole
c - cyclohexane
h - hexane
ac - acétate d'éthyle
ch - chloroforme

b) Dérivés caractéristiques

D.N.P.H - dinitro-2,4 phénylhydrazone

T.N.F. - complexe avec la trinitro-2,4,7 fluorénone

4.1.6 Les déterminations spectrographiques ont été effectuées dans les conditions suivantes :

Spectres Infrarouges :

- Sur appareil Beckmann I.R. 5A, en solution dans le CS_2 , avec la concentration usuelle de 100 mg par ml (épaisseur de la cuve : 0,1 mm).
- Sur appareil Perkin-Elmer I.R. 457 en utilisant la technique du pastillage.

Spectres Ultraviolets :

- Sur appareil Beckmann DB en solution dans l'éthanol à 95 %.

Spectres de Résonance Magnétique Nucléaire*

- Sur appareil Perkin-Elmer R 12, en solution dans CCl_4 ou $CDCl_3$ à une concentration voisine de 1 mole/litre, avec le T.M.S. comme référence interne.

Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm. Nous avons utilisé les abréviations suivantes : d (doublet), t (triplet), m (massif), J (constante de couplage) exprimées en Hertz.

Spectres de fluorescence et d'excitation

- Sur spectrofluorimètre Jobin Yvon du laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium.

A basse température (77°K), le solvant est l'E.P.A. (éther-5, isopentane-5, éthanol-2).

Spectres de Masse

Sur appareil Thomson, du laboratoire de Spectrographie de Masse de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

* Dans les représentations schématiques utilisées p. 27 et p. 40, les massifs complexes sont représentés par des triangles dont la base correspond à la largeur des massifs. Les chiffres indiqués représentent le nombre des protons concernés.

4.2 Synthèses en série péricondensée

4.2.1 Avant propos

Les voies d'accès aux composés péricondensés, étudiés dans la première partie, tant en série naphthalénique que benzo/̄b̄/thiophénique, sont, à quelques exceptions près, identiques.

Nous nous bornerons donc à ne donner qu'un exemple pour chaque méthode de synthèse.

4.2.2 Synthèse des thiols A_1, A_{13}, B_1

a) Synthèse du méthyl-2 thiol-1 naphthalène A_1

Ce thiol est obtenu de façon classique par action directe du soufre (1 at/g) sur 1 mole de bromo-1 méthyl-2 naphthalène magnésium à -5° dans l'éther anhydre. Après une heure de chauffage sous reflux, puis traitements usuels, on isole par distillation sous pression réduite (14 mm Hg) le thiol avec un rendement variant de 30 à 40 %.

Le rendement de cette réaction est amélioré (60%) si au cours de la formation du magnésien précité, on ajoute de temps à autre des portions de 5ml de T.H.F. anhydre afin de maintenir le milieu réactionnel limpide.

b) Synthèse du diméthyl-2,3 thiol-1 naphthalène A_{13}

Il a été obtenu par la même méthode avec un rendement de 20 % à partir du diméthyl-2,3 bromo-1 naphthalène A_{12} .

c) Synthèse du méthyl-2 thiol-3 benzo/̄b̄/thiophène B_1

1 mole de méthyl-2 bromo-3 benzo/̄b̄/thiophène, préparé selon (20), dissous dans 500 ml d'éther anhydre, sont ajoutés goutte à goutte à un excès de magnésium (1,4 mole) recouvert d'éther anhydre. Après une heure de chauffage sous reflux, le mélange est refroidi à 20° .

Ayant remarqué que l'utilisation d'une quantité stoechiométrique de soufre s'accompagnait de formation importante de disulfure, nous avons systématiquement opéré de la façon suivante : un atome g. de soufre est ajouté par petites fractions de façon à maintenir un léger reflux. Lorsque le reflux spontané cesse, on stoppe l'addition de soufre (il reste alors sur la quantité environ 0,1 à 0,2 at.g. de soufre) l'éther est chassé doucement (2 heures) sur bain marie à 60° jusqu'à l'obtention d'une huile visqueuse. On ajoute 150 ml de benzène sec, et on maintient 2h la température à 80°. Après décomposition et traitements usuels, on recueille par distillation sous pression réduite B₁ avec un rendement variant de 50 à 60%.

Tableau 4.01

Thiols

Composé	Formule	Eb/mm	F°	Aspect		C%	H%	S%
<u>A₁</u>	C ₁₁ H ₁₀ S 174,25	167/17		liquide jaune clair d ₄ ²³ =1,140 n _D ²¹ = 1,666	calc. tr.	75,84 76,16	5,79 5,76	
<u>B₁</u>	C ₉ H ₈ S ₂ 180,31	174/15		cristaux jaune pâle e-b	calc. tr.	60,00 60,95	4,48 4,52	
<u>A₁₂</u>	C ₁₂ H ₁₁ Br 235,12		66	cristaux incolores b-e	calc. tr.	61,29 61,10	4,71 4,81	
<u>A₁₃</u>	C ₁₂ H ₁₂ S 188,29	122/0,1	50	cristaux jaune pâle a	calc. tr.	76,57 76,31	6,43 6,45	17,00 16,93

4.2.3 Condensation des thiols

a) Avec des acides halogénés

0,1 mole de thiol A₁ ou B₁ est dissoute à chaud dans un excès de soude à 20%. On ajoute 0,11 mole d'acide halogéné (acide bromacétique, acide β -bromo propionique, acide γ -bromobutyrique) dissous dans une solution de 0,11 mole de Na₂CO₃ dans environ 200 ml d'eau.

Après 1 heure de reflux, le mélange est acidifié. Après extraction suivie des traitements usuels, on isole par distillation sous pression réduite A₂ A₃ A₄ A₇ et B₂ B₃ B₄ avec un rendement moyen de 80 %.

b) Avec des cétones α -halogénées

On ajoute goutte à goutte la cétone α -halogénée à une solution chaude de 0,1 mole de thiol dissous dans un excès de soude à 20%. La réaction est immédiate et une huile visqueuse se dépose rapidement. Après extraction de cette dernière et traitements usuels, les cétones A₁₄ A₁₆ A₁₇ A₂₀ et B₁₁ B₁₃ sont isolées par distillation sous pression réduite. Les produits de déshydrohalogénéation, en faible quantité, sont facilement éliminés au cours de la distillation.

Le rendement moyen est de 80% en série naphthalénique. Il est par contre de 30 à 40 % en série benzo[b]thiophénique.

Tableau 4.02

Acides ω-(méthyl-2 naphtyl-1 thio-1) alcanofiques

Composé	Formule	Eb/mm	F°	Aspect		C%	H%	N%
<u>A₂</u>	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ S 232,29	204/2	95	cristaux incolores e-b	calc. tr.	67,23 67,79	5,21 5,39	
amide	C ₁₃ H ₁₃ ONS 231,31		134	cristaux incolores e-b	calc. tr.	67,52 67,60	5,67 5,60	6,06 5,83
<u>A₇</u>	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S 246,31	210/2	131	cristaux incolores e-b	calc. tr.	68,28 68,06	5,73 5,71	
amide	C ₁₄ H ₁₅ ONS 245,33		171	cristaux incolores e-b	calc. tr.	68,55 68,45	6,16 6,07	
<u>A₃</u>	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S ⁵ 246,32		98	cristaux incolores e-b	calc. tr.	68,28 68,29	5,73 5,70	
amide	C ₁₄ H ₁₅ ONS 245,31		79	cristaux incolores e-b	calc. tr.	68,55 68,67	6,16 6,23	
<u>A₄</u>	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ S 260,34		58,5	cristaux incolores e-b	calc. tr.	69,21 69,56	6,20 6,12	
amide	C ₁₅ H ₁₇ ONS 239,36		114,5	cristaux incolores e-b	calc. tr.	69,48 69,44	6,16 6,74	5,40 5,15

Tableau 4.03

Acides ω-(méthyl-2 benzo[b]thiényl-3 thio-3) alcanoïques

Composé	Formule	Eb/mm	F°	Aspect		C%	H%	N%
<u>B₂</u>	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ S ₂ 238,33	205/1	84	cristaux incolores b-e	calc. tr.	55,46 55,64	4,23 4,14	
amide	C ₁₁ H ₁₁ ONS ₂ 287,35		154,5	cristaux incolores b-e	calc. tr.	55,69 55,63	4,67 4,57	5,91 5,87
<u>B₃</u>	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ S ₂ 252,36	215/1	114	cristaux incolores b-e	calc. tr.	57,14 57,20	4,80 4,76	
amide	C ₁₂ H ₁₃ ONS ₂ 251,37		75-76	cristaux incolores b-e	calc. tr.	57,37 57,70	5,22 5,26	5,58 5,30
<u>B₄</u>	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ S ₂ 266,37		55	cristaux incolores b-e	calc. tr.	58,64 58,52	5,30 5,39	

Tableau 4.04
(méthyl-2 naphtyl-1 thio-1) alcanones

Composé	Formule	Eb/mm	F°	Aspect		C%	H%	S%
<u>A₁₆</u>	C ₁₄ H ₁₄ OS 230	172/1,5		liquide jaune clair n ²⁰ _D = 1,633 d ²⁰ = 1,148	calc. tr.	73,02 73,17	6,13 6,02	13,90 13,53
DNPH	C ₂₀ H ₁₈ O ₄ N ₄ S 410,44		227	cristaux orangés a	calc. tr. calc. tr.	58,53 58,42	4,42 4,42	 N% 13,63 13,57
<u>A₁₇</u>	C ₁₅ H ₁₆ OS 244,35	189 /2 162 /0,5		liquide jaune clair n ²⁰ _D = 1,6220 d ²⁰ ₄ = 1,133	calc. tr.	73,73 74,41	6,60 6,57	
DNPH	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ N ₄ S 424,47		176	cristaux rouge- orangé a	calc. tr. calc. tr.	59,43 59,81	4,75 4,75	 N% 13,20 13,14
<u>A₂₁</u>	C ₁₇ H ₁₈ OS 270,38	200 /0,1	74	paillettes incolores a-aq	calc. tr.	75,53 74,63	6,71 6,74	11,84 12,12
DNPH	C ₂₃ H ₂₂ O ₄ N ₄ S 450,50		175	cristaux orangés a	calc. tr. calc. tr.	61,32 61,30	4,92 5,05	 N% 12,44 12,43
<u>A₁₄</u>	C ₁₅ H ₁₆ OS 244,28	140 142 /0,1		liquide jaune pâle		non analytiquement pur		

Tableau 4.05

(méthyl-2 benzothiényl-3 thio-3) alcanones

Composé	Formule	Eb/mm	F °	Aspect		C%	H%	N%
<u>B₁₁</u>	C ₁₃ H ₁₄ OS ₂ 250,37	210/1		liquide jaune n _D = 1,6198	calc. tr.	62,39 62,06	5,64 5,46	
DNPH	C ₁₉ H ₁₈ O ₄ S ₂ N ₄ 430,50		155	cristaux orangés a	calc. tr.	53,02 53,63	4,22 4,34	13,02 13,24
<u>B₁₄</u>	C ₁₅ H ₁₆ OS ₂ 276,40	225/1	73	cristaux incolores a	calc. tr.	65,21 65,51	5,84 5,90	
DNPH	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ S ₂ N ₄ 456,54		178	cristaux jaunes orangés a	calc. tr.	55,26 55,63	4,42 4,54	12,28 11,90

4.2.4 Cyclodéshydratation des acides

a) Au moyen de l'A.P.P.

La méthode consiste à ajouter 0,1 mole d'acide, finement pulvérisé, à 10 fois son poids d'A.P.P. maintenu à température constante (en général 90°). Les temps de réaction (30 mn à 1 heure) sont suivis d'après la coloration du mélange qui ne doit pas noircir. En ce qui concerne A₂ et A₇, des températures de 100-110° pour A₂ et de 135° pour A₇ ont été nécessaires pour avoir des rendements voisins de 30 %.

Après hydrolyse en milieu neutre, traitements usuels et distillation, on obtient les cétones cyclisées A₅, A₆, A₈ et B₅, B₆ avec des rendements acceptables (cf tableau 1.04).

b) Au moyen de l'acide fluorhydrique anhydre

Les acides (0,01 mole) finement pulvérisés sont ajoutés à 10 ml d'HF anhydre préalablement refroidi à 0°. Le mélange est ensuite homogénéisé par agitation magnétique, puis laissé reposé à 0° pendant des temps variables (30 mn - 2 heures - 24 heures). Certains essais ont été effectués à 20°C.

Le mélange coloré est ensuite versé avec précaution dans 100ml d'eau glacée en évitant les projections dangereuses.

Le temps réactionnel optimal est compris entre 30 et 120 mn. Au delà, le pourcentage de résines augmente.

Après extraction et traitements usuels, on isole les produits de la réaction (essentiellement A₅ et A₆) par microdistillation suivie de chromatographie sur couche mince.

4.2.5 Cyclisation en péri par la méthode de Friedel-Crafts

a) Préparation des chlorures d'acides

Les chlorures correspondant aux acides A₂, A₃, A₄, A₇, et B₂, B₃, B₄ sont obtenus directement par chauffage sous reflux dans un large excès (2 mole pour 1 mole) de SOCl₂ (1 heure). L'excès de chlorure de thionyle est chassé sous pression réduite jusqu'à poids constant. La réaction est généralement quantitative - les chlorures n'ont jamais été distillés (peu stables) et sont directement mis en réaction.

b) Cyclisation en présence d'AlCl₃

Dans un tricol refroidi à 0° contenant 0,1 mole de chlorure d'acide dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂, on ajoute par petites portions 0,12 mole d'AlCl₃ pulvérisé et maintenu à l'abri de l'humidité.

Après addition totale, le mélange agité est laissé 1 heure à 0°. Après décomposition sur glace + HCl et traitements usuels, la distillation sous pression réduite (2 mm/Hg) permet de séparer les cétones des résines qui les accompagnent ; les rendements sont variables (cf. Tableau 1.03).

Les essais analogues effectués en prenant comme solvant le CS₂ ou le benzène, donnent de moins bons résultats.

c) Cyclisation en présence de SnCl₄

La cyclisation est menée dans des conditions analogues (solvant CH₂Cl₂). SnCl₄ (0,12 mole) est ajouté goutte à goutte à 0°. Puis le mélange est chauffé sous reflux pendant 2 heures. Les résultats sont variables en série naphthalénique et inexistants en série benzo/`b`/thiophénique.

d) Cyclisation en présence de BF_3

La méthode utilisée est directement dérivée de la précédente. On ajoute goutte à goutte à 20° un excès de complexe BF_3 -éther (1,5 mole pour 1 mole). Le mélange est porté 4 heures au reflux. Après décomposition et traitements usuels, on recueille en grande partie les acides de départ. Les rendements en cétone cyclisée sont quasi nuls en série benzo[b]thiophénique et très faibles ($< 5\%$) en série naphtalénique.

e) Cyclisation en présence de ZnCl_2

Cette méthode a été mise au point par Protiva et Coll. (40) : l'acide ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) est chauffé 1 heure sous reflux dans une solution de 1 ml d'anhydride acétique et de 3 ml d'acide acétique en présence de 555 mg (0,004 mole) de ZnCl_2 . Le mélange est ensuite dilué dans 50 ml d'eau. Après extraction et traitements usuels, le résidu (très oxydable) est chromatographié. Cette méthode donne de très faibles rendements et, de ce fait, a été abandonnée.

4.2.6 Purification des cétones \underline{A}_5 , \underline{A}_6 , \underline{A}_8 et \underline{B}_5 , \underline{B}_6 obtenues dans les paragraphes 4.2.4 et 4.2.5.

Le brut de distillation ($Eb_2 = 190-200^\circ$) est pesé. Si le spectre IR révèle encore la présence de traces soit d'acide de départ, soit de chlorure d'acide, le brut de distillation est à nouveau dissous dans l'éther, puis lavé à la soude. En ce qui concerne \underline{A}_5 et \underline{B}_5 le brut de distillation est directement chromatographié. Deux lavages sont en général nécessaires. Après neutralisation et séchage sur sulfate, l'éther est évaporé. Le résidu est pesé, puis recristallisé.

Dans certains cas 500 mg ou 250 mg de brut de distillation sont dissous dans 1 ml à 2 ml de chloroforme puis chromatographiés sur couche mince. Après développement, prélèvement des taches, élution par le chloroforme chaud, filtration du gel de silice et enfin évaporation du solvant, on recueille la cétone cyclisée pure. Celle-ci est pesée et le rendement est calculé à partir de ce poids.

4.2.7 Méthodes de cyclisations comparées et simultanées

Les réactions sont conduites simultanément, mais séparément, avec le même matériel et les mêmes réactifs :

- chlorure de thionyle pur (Merck) redistillé une fois
- AlCl_3 en cristaux (Merck) finement broyés en atmosphère anhydre juste avant l'emploi
- SnCl_4 pur (Prolabo)
- chlorure de méthylène pour analyse (Merck) contenant 0,3 % d'éthanol. Ce solvant est traité sous reflux par le chlorure de benzoyle, puis rectifié 2 fois sur colonne de 1m50. Il reste alors 0,02 à 0,04 % d'éthanol.
- *dans une fiole jaugée de 100 ml on ajoute environ 300 mg, pesés exactement, de para nitrotoluène (référence interne non réactive). On complète à 100 ml avec CH_2Cl_2 . Ceci constitue le solvant de ces réactions.

a) Analyse par R.M.N.

On ajoute à $3 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide, 2,5 ml de SOCl_2 , le mélange est porté à reflux pendant 30 mn exactement. L'excès de chlorure de thionyle est évaporé jusqu'à poids constant. Ce dernier correspond toujours à $(2,97 \pm 0,03) 10^{-3}$ mole de chlorure d'acide. On ajoute alors exactement 20 ml du solvant précédemment décrit*. Lorsque la température est stabilisée à 0° par exemple, et l'agitation constante, on ajoute d'un coup $2,9 \times 10^{-3}$ mole d' AlCl_3 . La température s'élève de 2 à 3° et se stabilise à 0° au bout de 3 minutes.

Au bout du temps réactionnel choisi (par ex. 30 mn), le mélange est versé d'un coup dans 100 ml d'eau glacée, les opérations d'extraction et les divers lavages sont rigoureusement les mêmes chaque fois. Plusieurs essais témoins nous ont permis de déterminer la perte de charge moyenne évaluée à $\approx 10\%$.

Après évaporation du solvant jusqu'à poids constant, le résidu est directement analysé par RMN.

Le processus est identique lorsque la réaction est conduite en présence d'une solution de SnCl_4 dans CH_2Cl_2 , de concentration connue.

Les essais effectués avec CH_2Cl_2 contenant 0,3 % d'éthanol ont donné des résultats similaires. Il suffit de retrancher, à la fin, le pourcentage d'ester éthylique formé déterminé par RMN. Ceci revient à considérer que la concentration initiale en chlorure d'acide est dans tous les cas plus faible.

b) Essai de réactions compétitives

351 mg d'acide \underline{A}_2 ($1,5 \times 10^{-3}$ mole) et 360 mg d'acide \underline{B}_2 ($1,5 \times 10^{-3}$ mole) sont traités à reflux pendant 30 mn par 2,5 ml de SOCl_2 (excès). Après élimination complète de ce dernier, on ajoute 20 ml de CH_2Cl_2 . Lorsque la température (0°) s'est stabilisée, on ajoute un défaut d' AlCl_3 pulvérisé ($2,36 \times 10^{-3}$ mole). La suite des opérations est identique au paragraphe précédent.

c) Analyse par spectroscopie U.V.

A $5 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide, on ajoute 10 ml de SOCl_2 . Le mélange est porté 1 heure à reflux. L'excès de chlorure de thionyle est évaporé jusqu'à poids constant. Le chlorure d'acide résiduel est dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 purifié. La solution est transvasée dans une fiole jaugée de 100 ml. On complète à 100 ml avec CH_2Cl_2 .

20 ml de solution (5×10^{-2} M en chlorure d'acide) sont maintenus sous agitation dans un bain de glace. Lorsque l'équilibre de température est atteint on ajoute 160 mg d' AlCl_3 (20 % d'excès). Au bout de 30s environ, la solution devient limpide et se colore rapidement.

Des prises d'essai de 0,05 ml sont prélevées et décomposées dans 0,1 ml d'eau. Au mélange on ajoute exactement 5 ml d'alcool à 95° de façon à obtenir une solution homogène. Cette dernière est diluée 5 fois (2 ml dans 10 ml) puis analysée par spectroscopie UV.

La concentration de cétone formée à l'instant t est calculée connaissant le coefficient d'extinction moléculaire à une longueur d'onde donnée.

\underline{A}_5	$\lambda = 380 \text{ nm}$	$\log \epsilon = 3,38$
\underline{B}_5	$\lambda = 338 \text{ nm}$	$\log \epsilon = 3,36$
\underline{A}_6	$\lambda = 330 \text{ nm}$	$\log \epsilon = 3,76$
\underline{B}_6	$\lambda = 320 \text{ nm}$	$\log \epsilon = 3,7$

4.2.8. Réduction des cétones A₅, A₆, A₈ et B₅ par NaBH₄,

suivie de déshydratation

Nous avons opéré selon la technique classique. 0,01 mole de cétone dissoute dans 100 ml de méthanol absolu, est traitée à 0° par 0,01 mole de NaBH₄ (excès) fraîchement dissout dans la soude 0,2N. Après 15 minutes de reflux, le méthanol est chassé sous pression réduite, le résidu est repris par l'eau. Après extraction et traitements usuels, l'alcool obtenu (rendement quantitatif) est directement déshydraté. Deux méthodes ont été utilisées :

- microdistillation directe en présence d'une goutte d'APP.
Le composé est soit recristallisé, soit purifié par chromatographie sur couche mince.
- l'alcool obtenu est dissous dans 50 ml de toluène, le mélange est chauffé en présence d'une trace d'acide para toluène sulfonique dans un ballon muni d'un séparateur à eau surmonté d'un réfrigérant. L'eau éliminée, le toluène est chassé sous vide. Le résidu est recristallisé dans l'alcool.

Tableau 4.06

naphto[1,8-bc]thiocyclénones

naphto[1,8-bc]thiines

naphto[1,8-bc]thiépinnes

Composé	Formule	Eb/mm	F°	Aspect		C%	H%	
<u>A₅</u>	C ₁₃ H ₁₀ OS 214,28		56,5	cristaux jaune doré a	calc. tr.	72,89 72,71	4,71 4,74	
DNPB	C ₁₉ H ₁₄ O ₄ SN ₄ 394,33		274	cristaux orange a	calc. tr.	57,89 57,80	3,58 3,62	N% 14,21 13,87
<u>A₈</u>	C ₁₄ H ₁₂ OS 228,31	192/2		liquide jaune doré a	calc. tr.	73,67 72,57	5,30 5,37	
<u>A₆</u>	C ₁₄ H ₁₂ OS 228,31		116	cristaux incolores a	calc. tr.	68,55 68,67	6,16 6,23	
oxime	C ₁₄ H ₁₃ OSN 243,32		199,5	cristaux incolores a	calc. tr.	69,12 69,27	5,39 5,51	N% 5,76 5,45
<u>A₁₀</u>	C ₁₃ H ₁₀ S 198,28		100	paillettes jaunes orangées a	calc. tr.	78,77 78,35	5,09 5,20	S% 16,14 16,12
TNF	C ₂₆ H ₁₅ O ₇ SN ₃ 513,47		198- 199 inst.	aiguilles noires a	calc. tr.	60,82 60,70	2,95 3,05	N% 8,19 8,18
<u>A₉</u>	C ₁₄ H ₁₂ S 212,31		60	cristaux orangés a	calc. tr.	79,22 79,18	5,70 5,58	
TNF	C ₂₇ H ₁₇ O ₇ SN ₃ 527,59		204,5	aiguilles noires a	calc. tr.	61,50 61,33	3,22 3,28	
<u>A₁₁</u>	C ₁₄ H ₁₂ S 212,31		59	cristaux incolores a	calc. tr.	79,22 79,58	5,70 5,90	

Tableau 4.07

benzothiéno [3,4-bc] thiocyclénones B₅ et B₆
 méthyl-8 [1] benzo[b]thiéno[3,4]thiinne B₈
 2H-méthyl-9 [1] benzo[b]thiéno[3,4]thiépinne B₉

Composé	Formule	F°	Aspect		C%	H%	N%
<u>B₅</u>	C ₁₁ H ₈ OS ₂ 220,34	102	cristaux jaune vert a	calc. tr.	60,00 60,73	3,66 3,72	
DNPH	C ₁₇ H ₁₂ O ₄ S ₂ N ₄ 400,44		cristaux orangés a - b	calc. tr.	51,00 51,15	3,02 3,06	14,00 13,78
<u>B₆</u>	C ₁₂ H ₁₀ OS ₂ 234,33	144	cristaux incolores a	calc. tr.	61,54 61,15	4,30 4,55	
DNPH	C ₁₈ H ₁₄ O ₄ S ₂ N ₄ 414,45	199	cristaux orangés a - b	calc. tr.	52,18 52,14	3,41 3,36	13,52 13,46
<u>B₈</u>	C ₁₁ H ₈ S ₂ 204,30	70	cristaux jaunes brillants a	calc. tr.	64,70 64,50	3,95 3,91	
TNF	C ₂₄ H ₁₃ O ₇ S ₂ N ₃ 519,50	204 inst.	aiguilles noires a - b	calc. tr.	55,48 55,68	2,52 2,78	8,09 7,82
<u>B₉</u>	C ₁₂ H ₁₀ S ₂ 218,33	75,5	cristaux incolores a	calc. tr.	66,05 65,21	4,62 4,27	

Tableau 4.08

Composés secondaires

formés au cours des cyclisations selon Friedel et Crafts

Composés	Formule	F°	Aspect		C%	H%	Spectres de masse
<u>B₁₀</u>	C ₂₆ H ₂₆ O ₂ S ₄ 498,73	84	cristaux incolores a	calc. tr.	62,64 62,10	5,26 5,15	M = 498
<u>B₇</u>	C ₂₁ H ₁₈ OS ₃ 382,54	124	cristaux incolores a	calc. tr.	65,96 66,11	4,75 4,73	M = 382

4.2.9 Cyclodéshydratation des cétones A₁₄, A₁₆, A₁₇, et B₁₁, B₁₃
par l'APP

Dans un ballon à distiller, on introduit l'APP (10 fois le poids de cétone). On adapte alors une ampoule à brome dont la tige inférieure doit plonger dans l'APP que l'on porte préalablement à la température désirée (bain d'huile).

La cétone (0,01 mole) est liquéfiée et maintenue à 100° dans l'ampoule à brome. On fait le vide (0,5 mm Hg) dans le ballon. Au temps t=0, on ajoute régulièrement la cétone de façon à maintenir une réaction assez violente (temps moyen d'addition : 15 à 30s). Le mélange réactionnel est agité par une légère rentrée d'air pendant 1 à 10 minutes suivant les cas, et à une température comprise entre 130° et 170° selon la cétone à cycliser. La réaction est arrêtée en coupant le vide et en refroidissant brutalement le ballon dans un bain d'eau glacée + sel. Le mélange à 80° est décomposé sans délai par de l'eau. Après extraction et traitements usuels, le résidu, distillé sous pression réduite, est purifié de deux façons.

- soit par chromatographie sur couche mince
- soit en le traitant à chaud par une solution alcoolique d'acide picrique. Le complexe noir obtenu est filtré à chaud et lavé plusieurs fois par de l'ammoniaque concentré. L'hydrocarbure résultant est essoré puis recristallisé.

4.2.10 Déshydrogénation de A₂₁ et de B₁₄

Dans un tube à essai surmonté d'un tube en S et contenant un index de benzène, on introduit 200 mg de A₂₁ (ou de B₁₄) et 100 mg de charbon palladié à 5 % désactivé par BaCO₃. Les deux composants sont intimement mélangés.

Le tube est alors porté progressivement à une température voisine de 300° (à l'aide d'un bain métallique). La montée en température est stoppée lorsque le débit gazeux s'accélère (310° pour A₂₁ et 190° pour B₁₄). On maintient ces températures pendant 15 minutes, une prolongation de temps n'apporte pas une amélioration de rendement. Le mélange d'hydrocarbures restant est extrait au soxhlet par le benzène ou le chloroforme. Après évaporation du solvant, le résidu est directement chromatographié sur couche mince. A₂₂ et B₁₅ sont ainsi isolés purs.

4.2.11 Hydrodésulfuration de A₂₂

a) Préparation du nickel de Raney

Il a été préparé selon la méthode de Calas (106) - 10 g d'alliage de Raney sont ajoutés par petites fractions à une solution concentrée de soude (20g/100ml). On maintient une température voisine de 80°. La phase surnageante est décantée et le solide noir est lavé 20 fois à l'eau distillée jusqu'à neutralisation de la phase aqueuse.

b) Traitement de A₂₂ par le nickel de Raney

1 gr de A₂₂, dissous dans 20 fois son poids d'éthanol, est traité à reflux par un excès de nickel (5 g) pendant 6h. Le degré d'avancement de la réaction a été suivi en prélevant des échantillons que l'on analyse par spectrographie UV.

Après filtration du nickel de Raney et évaporation de l'alcool, le résidu est distillé puis chromatographié sur plaque de silice. On obtient 210 mg de phényl-1 méthyl-7 naphtalène dont les caractéristiques physiques sont identiques au produit obtenu par synthèse totale. De plus, de faibles quantités de méthyl-2 fluoranthène ont été isolées par chromatographie sur couche mince.

4.2.12 Synthèse du phényl-1 méthyl-7 naphthalène

A 0,1 mole de bromure de phényl magnésium en solution dans l'éther anhydre, on ajoute, à 0°, 0,1 mole de méthyl-7 tétralone 1, synthétisée selon (55). L'addition terminée, le mélange est chauffé à reflux pendant 1 heure, puis décomposé par le mélange glace + HCl concentré. Après extraction suivie des traitements usuels, l'alcool résultant est distillé sous pression réduite en présence de traces d'acide paratoluène sulfonique. On obtient 10,8 g de dihydro-3,4 méthyl-7 phényl-1 naphthalène. 1 g de ce dernier est déshydrogéné en présence de charbon palladié à 320° pendant 3/4 d'heure. On obtient 0,650g de phényl-1 méthyl-7 naphthalène.

Tableau 4.09

Naphto [1,8-bc] thiinnes

Composé	Formule	F°	Aspect		C%	H%	
<u>A₁₉</u>	C ₁₅ H ₁₄ S 226,32	77	Paillettes jaunes a	calc.	79,62	6,24	S%
				tr.	78,92	6,12	14,14 14,06
TNF de <u>A₁₉</u>	C ₂₈ H ₁₉ O ₇ SN ₃ 541,52	189	aiguilles noires a - b	calc.	62,11	3,51	N%
				tr.	62,09	3,49	7,76 7,84
<u>A₁₈</u>	C ₁₄ H ₁₂ S 212,31		liquide jaune orangé	calc.	79,22	5,70	S%
				tr.	79,25	5,78	15,08 15,03
TNF de <u>A₁₈</u>	C ₂₇ H ₁₇ O ₇ SN ₃ 527,60	193	aiguilles noires a - b	calc.	61,50	3,22	7,96
				tr.	61,23	3,35	7,61
Picrate de <u>A₁₈</u>	C ₂₀ H ₁₅ O ₇ SN ₃ 441,41	195	cristaux brun noir a (absolu)	calc.	54,43	3,43	9,52
				tr.	54,39	3,39	8,98
<u>A₁₅</u>	C ₁₅ H ₁₄ S 226,33	136,5	cristaux jaune doré a	calc.	79,62	6,71	14,14
				tr.	79,77	6,19	14,16
TNF	C ₂₈ H ₁₉ O ₇ SN ₃ 541,52	189,5	cristaux noirs a - b	calc.	62,11	3,54	7,76
				tr.	62,13	3,58	7,79

Tableau 4.10
Naphto [1,8-bc] thiinnes (suite)

Composé	Formule	F°	Aspect		C%	H%	
<u>A₂₁</u>	C ₁₇ H ₁₆ S 252,36	103	aiguilles jaune d'or	calc.	80,92	6,39	12,68
				tr.	81,13	6,35	12,74
TNF de <u>A₂₁</u>	C ₃₀ H ₂₁ O ₇ SN ₃ 567,56	186	cristaux brun noir a	calc.	63,49	3,73	7,41
				tr.	62,75	3,75	7,27
Picrate de <u>A₂₁</u>	C ₂₂ H ₁₉ O ₇ SN ₃ 481,48	192	aiguilles noires a	calc.	57,38	3,98	8,73
				tr.	57,35	3,99	8,81
<u>A₂₂</u>	C ₁₇ H ₁₂ S 248,33	73	cristaux jaune pâle a	calc.	82,24	4,87	12,89
				tr.	82,00	5,16	13,30
Picrate de <u>A₂₂</u>	C ₂₃ H ₁₅ O ₇ SN ₃ 477,39	160	paillettes brun foncé a	calc.	57,87	3,16	8,80
				tr.	58,05	3,09	8,53

Tableau 4.11
Produits de la désulfuration du
benzo [e]naphto [1,8-bc] thiinnes

Composé	Formule	Eb/m	F°	Aspect		C%	H%	N%
<u>A₂₃</u>	C ₁₇ H ₁₄ 218,28	147/ 0,5		liquide jaune clair n _D ²⁰ = 1,6531	calc.	93,53	6,47	(1)
					tr.	93,35	6,52	(2)
<u>A₂₄</u>	C ₁₇ H ₁₂ 216,27		73	cristaux jaune pâle (a)	calc.	94,41	5,59	
					tr.	93,99	5,47	
TNF <u>A₂₄</u>	C ₃₀ H ₁₇ O ₇ N ₃ 531,16		210	cristaux vert pâle (a ab)	calc.	67,79	3,22	7,91
					tr.	68,14	3,13	7,83

(1) Synthèse totale

(2) Révisé

Tableau 4.12

benzo/[b]thiéo [1,8-bc] thiinnes

Composé	Formule	F°	Aspect		C%	H%	N%
<u>B₁₄</u>	C ₁₅ H ₁₄ S ₂ 258,39	85	cristaux jaunes a	calc. tr.	69,75 69,70	5,46 5,46	
TNF de <u>B₁₄</u>	C ₂₈ H ₁₉ O ₇ S ₂ N ₃ 573,59	187	cristaux noirs a	calc. tr.	57,70 58,21	3,32 3,40	7,32 7,05
<u>B₁₂</u>	C ₁₃ H ₁₂ S ₂ 232,36	74	cristaux jaune doré a	calc. tr.	67,23 67,53	5,21 5,12	
TNF de <u>B₁₂</u>	C ₂₆ H ₁₇ S ₂ O ₇ N ₃ 547,55	185	cristaux noirs a	calc. tr.	57,03 57,12	3,13 2,97	7,67 7,63
<u>B₁₅</u>	C ₁₅ H ₁₀ S ₂ 254,37	115,5	paillettes jaunes a	calc. tr.	70,86 71,18	3,96 4,12	
TNF de <u>B₁₅</u>	C ₂₈ H ₁₅ O ₇ S ₂ N ₃ 569,56	216 inst.	cristaux noirs a	calc. tr.	59,04 59,25	2,65 2,70	7,38 7,24

4.3 Essai de synthèse du benzo/[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphthalène : Voie A

4.3.1 Essai d'obtention de l'octahydro-7,8,8a,9,10,11,12,12a benzo/[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphthalène 6 .

1) Acide (naphtyl-1)-2 cyclohexylacétique 4

1ère méthode : Réaction de Réformatsky

Dans les conditions usuelles de la réaction de Réformatsky on obtient, à partir de 112g de 2 et 80g de brom cétate d'éthyle, un mélange de 2 (64) et d'hydroxyester. La déshydratation de ce dernier s'effectue au cours de la distillation (2 mm Hg). Le mélange d'esters insaturés résultant est hydrogéné sous pression (30 atm, 40°C, solvant : alcool) en présence de charbon palladié à 10 %. Après filtration, la solution alcoolique est directement traitée par 0,8 mole de KOH.

Après acidification, on obtient un mélange d'acides (Rdt = 34 %). Le carboxy-méthyl-1 (naphtyl-1)-2 cyclohexane 4 a pu être identifié dans le mélange mais non isolé.

2ème méthode : Réaction de Wittig

a) préparation du diéthyl phosphono-acétate d'éthyle

Dans un ballon à distiller muni d'un réfrigérant descendant, on introduit 30,6 g de triéthylphosphite et 33,4 g de bromacétate d'éthyle. On chauffe pendant 30 minutes (reflux très léger). La température du mélange est ensuite progressivement élevée jusqu'à 250°, puis maintenue à ce niveau pendant 1 heure. Le bromure d'éthyle formé distille doucement. Le liquide restant (couleur orangée) est constitué de diéthyl phosphonoacétate d'éthyle pur [RMN : δ ppm : t : 1,18 (3H) ; t : 1,24 (6H) ; d : 2,73 (2H) [$J_{HP} = 22,4$ cps] ; q : 3,98 (2H) q : 4,11 (4H) 7.

b) Condensation

- 22,4g de diéthyl phosphonoacétate d'éthyle sont ajoutés à une suspension de 2,4 g d'hydrure de sodium dans 100 ml de diméthoxy éthane. Lorsque NaH est dissous, on ajoute 22,4 g de (naphtyl-1)-2 cyclohexanone 2a dissous dans 100 ml de diméthoxyéthane. Le mélange, agité, est maintenu à 30° pendant 6 heures.

Une masse visqueuse s'est alors répartie sur les parois. Le mélange est dilué dans 1 l d'eau et extrait à l'éther. Après traitements usuels, le résidu est distillé (E/2 = 160 - 165°). Le (naphtyl 1-)-2 cyclohexylidène acétate d'éthyle ainsi obtenu, contient 20 % environ de cétone 2 .

Une fraction (1 g) du distillat est saponifiée par la potasse alcoolique. On obtient ainsi l'acide (naphtyl-1)-2 cyclohexylidène acétique (F = 219°).

Le reste est hydrogéné sous pression (40 atm, 40°C, solvant:alcool) pendant 20 minutes. Après filtration, la solution alcoolique est directement traitée par KOH en excès. Après évaporation de l'alcool et acidification, on obtient l'acide 4 pur (F = 160°).

- Si la condensation de 2 (0,1 mole) avec le diéthyl phosphonoacétate d'éthyle (0,1 mole) est conduite en présence d'un excès de NaH (2,8 g) et sous reflux pendant 2 heures, on obtient le mélange des esters insaturés 3a et 3b. L'hydrogénation de ce mélange (40 atm, 70°, 1 heure, solvant : alcool) conduit, après saponification, à une masse visqueuse cristallisant mal. On ajoute de l'éther de pétrole glacé. Les cristaux de 4 restants sont filtrés et recristallisés (F = 156°-158°). Le point de fusion mélangé de deux échantillons différents de 4 ne varie pas (F = 160°).

2) oxo-6-octahydro-1,2,3,4,4a,5,6,12c benzo[c]phénanthrène 5

a) 1ère méthode

A 0,01 mole de 4 on ajoute 20 ml d'HF anhydre. Le mélange est maintenu 2 h à 0°C, puis décomposé sur de la glace. Après extraction à l'éther, on isole 5 sous forme de cristaux incolores (Rdt = 90 %).

b) 2ème méthode

0,01 mole de 4 est titrée par 20 g d'APP à 90°. Le mélange est agité 1 heure à cette température. Après décomposition par l'eau, extraction et lavages alcalins, on isole 5 pur (Rdt 38 %).

3) Benzo[c]phénanthrène

La cétone 5 (0,5 g) est réduite par NaBH_4 dans les conditions usuelles. L'alcool résultant dissous dans le toluène est déshydraté à 110° par une trace d'acide para-toluène sulfonique. Le résidu est traité à 320° par le charbon palladié à 10 %. Après extraction au soxhlet, le résidu est chromatographié et l'on isole aussi 250 mg de benzo[c]phénanthrène.

4.3.2. Essai d'obtention de la (méthyl-2 naphtyl-1)-2 cyclohexanone 2b

a) Les mêmes conditions qui ont permis la synthèse de la (naphtyl-1)-2 cyclohexanone 2a (69) appliquées à la condensation du bromure de méthyl-2 naphtyl-1 magnesium n'ont conduit qu'à un mélange complexe d'où la cétone 2b n'a pu être isolée.

b) (méthyl-2 naphtyl-1)-2 cyclohexanol 6

110 g de bromo-1 méthyl-2 naphthalène, dissous dans 500 ml d'éther anhydre, sont ajoutés goutte à goutte à 7,5 g de lithium en suspension dans 100 ml d'éther anhydre sous atmosphère d'azote. La réaction démarre rapidement et on règle l'addition de bromure de façon à maintenir un léger reflux. En fin de réaction, on chauffe encore pendant 1 heure. Après refroidissement à -10°C , on ajoute 52 g d'époxycyclohexane (107). L'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel revenir à la température ambiante ; on chauffe à reflux sous azote pendant 12 heures. L'éther est évaporé jusqu'à obtention d'un résidu visqueux. Après décomposition sur glace et extraction à l'éther, on isole par distillation 71 g d'alcool 6 pur.

Tableau 4.13

Voie A

Composé	Formule	Eb/mm	F°	Aspect		C%	H%
<u>2a</u>	$C_{16}H_{16}O$ 224,29		82 (83) (10)	cristaux incolores (a)	calc. tr.	85,68 85,44	7,19 6,90
<u>3a</u>	$C_{18}H_{18}O_2$ 266,32		219	cristaux incolores (b-e)	calc. tr.	81,17 81,72	6,81 7,00
<u>4</u>	$C_{18}H_{20}O_2$ 268,32		160	cristaux incolores (b-e)	calc. tr.	80,56 80,86	7,51 7,51
<u>5</u>	$C_{18}H_{18}O$ 250,32		156	cristaux incolores (a)	calc. tr.	86,36 86,04	7,25 7,23
<u>6</u>	$C_{17}H_{20}O$ 240,33	180/1	70	cristaux incolores (b-e)	calc. tr.	84,95 85,23	8,39 8,18

4.4 Synthèse du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]
naphtalène : Voie B

4.4.1 Synthèse de l'alcool 16

a) 1ère méthode

Carbéthoxy méthylidène -5 dihydro-10,11 dibenzo [a, d]
cycloheptène 9.

L'organozincique est préparé à partir de 17g (0,26 mole) de laine de zinc fraîchement activée, environ 0,5 g d'iode, 200 ml d'éther anhydre et 20 g (0,12 mole) de bromacétate d'éthyle.

Après 90 minutes de chauffage sous reflux, la solution d'organozincique est filtrée par transfert sous azote dans un autre ballon. 20,8 g (0,1 mole) de cétone 7 préparée selon (71) dissoute dans le minimum d'éther anhydre sont alors ajoutés. Après un reflux de 2 heures sous agitation, puis hydrolyse et traitements usuels, on obtient l'hydroxy ester 8. Ce dernier est déshydraté par distillation sous pression réduite en 9.

L'hydrogénation de l'ester 9 a été réalisée dans les conditions usuelles (p. atmosphérique, C/Pd à 10 %, solvant : alcool, température ambiante). La fraction de distillation ($E_2 = 194^\circ$) est directement saponifiée par un chauffage de 2 heures dans une solution de potasse alcoolique. On obtient ainsi une huile qui cristallise rapidement. Par recristallisations fractionnées dans le benzène, nous isolons l'acide carboxy méthylidène-5 dibenzo [a, d] cycloheptène 11 non hydrogéné et l'acide carboxy méthyl-5 dibenzo [a, d] cycloheptène 10.

Tableau 4.14

Voie B

	Formules	Eb/ mm	F°	Aspect		C%	H%	N%
<u>8</u>	C ₁₉ H ₂₀ O ₃ 296,35			cristaux incolores (b-e)	calc tr	77,00 76,78	6,80 6,64	
<u>9</u>	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ 278,33	196/2		liquide jaune pâle n _D ^{20°}	calc tr	81,98 82,36	6,52 6,35	
<u>10</u>	C ₁₇ H ₁₆ O ₂ 252,30		162 161 (20)	cristaux incolores (b-e)	calc tr	80,92 80,95	6,39 6,57	
amide de <u>10</u>	C ₁₇ H ₁₇ NO 251,31		142	cristaux incolores (b-e)	calc tr	81,24 81,49	6,82 6,57	5,57
<u>11</u>	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ 250		172 172 (15)	cristaux incolores (b-e)	calc tr	81,58 81,55	5,64 5,78	

b) 2ème méthode

(β -hydroxy-éthyl)-5 dihydro-10,11, 5H dibenzo [a, d] 7
cycloheptène 16 .

32g de 12 , obtenu suivant la méthode préconisée par Léonard et coll. (75), sont dissous dans 800 ml d'éther anhydre. La solution est refroidie à -45° par un mélange acétone carbo-glace. On ajoute 100 ml de butyl-lithium (excès) préalablement refroidi. On laisse revenir à température ambiante en maintenant une faible agitation. L'organo métallique est chauffé ensuite pendant $\frac{1}{4}$ d'heure à reflux, puis de nouveau refroidi à -20°. En maintenant une forte agitation, on ajoute une solution glacée de 9g d'oxyde d'éthylène dissous dans le minimum d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est chauffé une demi-heure à reflux, hydrolysé par la glace acidulée, puis après, traitements usuels, on isole par distillation 15g de β -hydroxy-éthyl-5 dihydro-10,11, 5H dibenzo [a, d] 7 cycloheptène 16 , liquide jaunâtre très visqueux se solidifiant difficilement.

	Formules	Eb/ mm	F°	Aspect		C%	H%
<u>12</u>	C ₁₅ H ₁₄ 194,26	170/2	73 73 (18)	cristaux incolores (a)	calc tr	92,74 92,73	7,26 7,16
<u>16</u>	C ₁₇ H ₁₈ O 238,31		54-55	cristaux incolores (b -c)	calc tr	85,67 85,53	7,61 7,55

c) 3ème méthode

(carboxyméthyl)-5 dihydro 10,11 5H dibenzo [a, d] 7 cycloheptène 10

A 800 ml de xylène anhydre portés à reflux, on ajoute 7,4g de sodium (0,32 mole), que l'on pulvérise. On ajoute doucement 60 g (0,37 mole) de malonate d'éthyle, tout en maintenant une température voisine de 90°. Après dissolution totale, on chauffe 30 minutes sous reflux, puis on laisse revenir à 80°. On ajoute alors 60g de chlorure 14 , dissous dans le minimum de xylène et préparé à partir de la cétone 7 , via l'alcool 13 selon (77), avec un rendement de 95 %.

Après 12 heures de chauffage sous reflux et refroidissement, l'addition goutte à goutte de 50 ml d'eau provoque une réaction violente qui, par la suite, cesse très rapidement. Après hydrolyse et traitements usuels, on recueille 60g de diester 15.

Ce diester (60g) est saponifié par chauffage dans la potasse hydroalcoolique. Après traitements usuels, et décarboxylation au cours de la distillation, on obtient 40 g d'acide 10 (rendement 62 %) déjà décrit.

37 g d'acide 10 dissous dans 700 ml d'éther anhydre sont ajoutés à une suspension de 7,5 g de LiAlH_4 dans l'éther anhydre. On chauffe à reflux jusqu'à ce que la solution soit limpide et incolore. Après hydrolyse et extraction, on recueille 33 g d'alcool 16 précédemment décrit ($F = 55^\circ$) (rendement quantitatif).

	Formules	Eb/ mm	F°	Aspect		C%	H%
<u>14</u>	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}$ 228,71		107 105 (29)	cristaux incolores (b)	calc tr	78,77 78,95	5,73 5,52
<u>15</u>	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 352,41	220/1		liquide jaune visqueux $n_D^{20} = 1,560$	calc tr	74,97 74,43	6,86 6,80

4.4.2 Synthèse de l'hydrocarbure 21

a) (β -bromo-éthyl)-5 dihydro- 10, 11 5H dibenzo / a, d 7

cycloheptène 17

A une solution de 30,8 g d'alcool 16 dissous dans 150 ml d'acide acétique, on ajoute 50 ml d'HBr à 60 %. Le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures, puis dilué par 1l d'eau distillée. Après extraction au benzène et traitements usuels on recueille 36 g de bromure 17 qu'il faut éviter de distiller.

b) (β -cyano-éthyl)-5 dihydro 10,11 5H dibenzo [\bar{a} , d]
cycloheptène 18

On ajoute 8,5 g de cyanure de potassium à 35 g de bromure 17 en solution hydroalcoolique. Après 24h de chauffage sous reflux, et évaporation de l'alcool, le résidu conduit après extraction à 30 g de nitrile 18 (F = 106°).

c) (β -carboxyéthyl)-5 dihydro 10,11 5H dibenzo [\bar{a} , d]
cycloheptène 19

29 g de nitrile 18 sont hydrolysés pendant cinq jours par un excès (10g) de potasse en solution hydroalcoolique. Après évaporation de l'alcool, le résidu est repris à l'eau. Les insolubles sont éliminés par extraction à l'éther. Par acidification on recueille 20 g d'acide 19 (F = 116°)

d) oxo-3 hexahydro-1,2,3,7,8 [$\bar{4}$, 5] cyclohepta [$\bar{1}$,2,3-de]
naphtalène 20

15 g d'acide 19 sont ajoutés à 250 g d'APP à 90°. Le mélange, fortement, agité est porté à 100° et maintenu pendant 45 minutes à cette température. Après décomposition du complexe par de la glace, suivie des traitements usuels, on isole par distillation et recristallisation 10,2 g de cétone 20 pure.

e) tétrahydro-1,7,8 12b benzo [$\bar{4}$, 5] cyclohepta [$\bar{1}$,2,3-de]
naphtalène 21

2,48 g de cétone 20 dissous dans 100 ml d'alcool méthylique sont réduits dans les conditions normales par le borohydrure de sodium. On obtient 2,4 g d'hydroxy-3 hexahydro-1,2,3,7,8 12b benzo [$\bar{4}$, 5] cyclohepta [$\bar{1}$,2,3-de] naphtalène sous forme d'une huile très visqueuse difficilement purifiable. Cet alcool est dissous dans 150 ml de toluène auxquels on ajoute quelques cristaux d'acide paratoluène sulfonique. On chauffe 1 heure à reflux dans un ballon muni d'un séparateur à eau et d'un réfrigérant. Le toluène est ensuite évaporé et le produit résiduel est recristallisé. On obtient 2g de 21 .

4.4.3 Déshydrogénation de l'hydrocarbure 21

a) Méthode A

Les catalyseurs suivants ont été successivement employés :
charbon palladié à 30 %, 10 %, 5 % - charbon palladié à 5 % additionné de BaCO₃.

Dans un tube à tubulure latérale, on introduit sous atmosphère d'azote 250 mg de 21 mélangés à 100 mg de catalyseur. Le mélangeur est chauffé 30 mn à 310° ± 5° au bain métallique. Après refroidissement, on ajoute du chloroforme. La suspension obtenue est filtrée. Le filtrat est réduit par évaporation, puis directement chromatographié sur plaque de silice. On isole uniquement 20 à 40 mg de dihydro-7,8 benzo [4,5] cyclohepta [1,2,3-de] naphthalène 22 (60), le reste étant des résines fluorescentes. Plusieurs essais ont été menés de la même manière à température voisine de 250°.

b) Méthode B

1) 231 mg de 21, 492 mg (0,02 mole) de chloranile et 5 ml de benzène sont chauffés à reflux 1 heure sous atmosphère d'azote. La solution est diluée par 200 ml d'éther de pétrole 30-60°, puis filtrée. Le filtrat évaporé, le résidu est chromatographié sur plaque préparative. Outre l'hydrocarbure de départ 21, on obtient le mélange des hydrocarbures 1 et 22, difficilement séparables lorsque les deux hydrocarbures sont en quantité équivalente. On isole 1 en traitant le résidu, dissous dans l'alcool absolu, par un excès de trinitro-2,4,7 fluorénone. 1 donne lieu à un complexe d'addition noir très peu soluble qui, après recristallisation, est décomposé par élution sur plaque de silice. On isole ainsi 10 mg de 1 (F = 72°).

2) Cette expérience est renouvelée en utilisant le xylène, puis le trichloro-1,2,4 benzène comme solvant.

c) Méthode C

1) 232 mg (0,01 mole) de 21 sont dissous dans 3 ml de benzène anhydre. La solution est chauffée à 80° sous atmosphère d'azote, (reflux doux). On ajoute goutte à goutte une solution chaude de 230 mg (0,01 mole) de dicyanodichlorobenzoquinone (DDQ) dans 4 ml de benzène. Au bout de cinq minutes le mélange réactionnel, décoloré, est dilué par 200 ml d'éther de pétrole. L'hydroquinone formée est filtrée sur buchner.

Le filtrat est lavé par de la soude à 10 % puis par de l'eau. L'éther de pétrole étant évaporé, on recueille 210 mg de 22 presque pur.

2) 232 mg (0,01 mole) sont traités dans les mêmes conditions par 460 mg (0,02 mole) de DDQ dissous dans 8 ml de benzène. Lorsque l'addition est terminée, le mélange est laissé à reflux pendant 20 à 30 minutes jusqu'à décoloration. Le résidu solide, finalement obtenu, est recristallisé dans l'alcool et donne 150 mg de benzo [4,5] cyclohepta [1,2,3-de] naphthalène 1 .

4.4.4 Dibromo-7,8 dihydro-7,8 benzo [4,5] cyclohepta [1,2,3-de] naphthalène 24

A une solution de 57 mg ($1/4000$ mole) de 1 dans l'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte 5 ml d'une solution M/20 de brome dans l'éther anhydre. L'addition est stoppée lorsque la solution devient légèrement rose. Après évaporation de l'éther, le résidu est recristallisé dans l'hexane. On obtient 78 mg de dérivé dibromé pur.

4.4.5 Dihydroxy-7,8 dihydro-7,8 benzo [4,5] cyclohepta [1,2,3-de] naphthalène 25

A une solution de 114 mg (0,02 mole) de 1 dans 3 ml d'éther anhydre, on ajoute 127 mg de tétroxyde d'osmium dissous dans l'éther anhydre. La solution brunit immédiatement et se trouble : les premiers cristaux apparaissent au bout de 30 minutes. On laisse reposer 4 heures et les cristaux d'osmiate formés sont filtrés sur buchner. Rendement = 85 %.

On ajoute aux cristaux d'osmiate 20 ml d'éthanol puis une solution de 3 g de sulfite de sodium dans 10 ml d'eau. Le mélange est chauffé pendant cinq heures à 95° (bain marie). Après filtration et lavage du résidu solide par de l'alcool chaud, on évapore sous vide l'éthanol du filtrat. La solution aqueuse est ensuite extraite au chlorure de méthylène. On obtient ainsi 180 mg d'un résidu vitrifié incolore, s'oxydant à l'air. La chromatographie sur couche mince n'améliore pas son degré de pureté (0,25% d'erreur sur le carbone).

Tableau 4.15

Voie B

Composé	Formules	F°	Aspect		C%	H%	N%
<u>17</u>	$C_{17}H_{17}Br$ 301,22		liquide jaune orangé $n_D = 1,619$	calc. tr.	67,78 67,94	5,69 5,60	
<u>18</u>	$C_{18}H_{17}N$ 247,32	106	cristaux incolores (a)	calc. tr.	87,41 86,82	6,93 6,78	5,66
<u>19</u>	$C_{18}H_{18}O_2$ 266,32	116	cristaux incolores (b-e)	calc. tr.	81,17 81,70	6,81 6,77	
amide de <u>19</u>	$C_{18}H_{19}NO$ 265,34	142,5	cristaux incolores (b-e)	calc. tr.	81,47 81,75	7,22 7,12	5,28 5,30
<u>20</u>	$C_{18}H_{16}O$ 248,31	125	cristaux incolores (a)	calc. tr.	87,06 87,15	6,50 6,50	
oxime de <u>20</u>	$C_{18}H_{17}NO$ 263,32	178	cristaux incolores (a)	calc. tr.	82,10 82,55	6,51 6,46	5,32 5,17
<u>21</u>	$C_{18}H_{16}$ 232,37	90	cristaux incolores (a)	calc. tr.	93,06 93,00	6,94 6,99	
<u>22</u>	$C_{18}H_{14}$ 230,29	105,5 105° (α)	cristaux incolores (a)	calc. tr.	93,87 93,96	6,13 6,15	
<u>1</u>	$C_{18}H_{12}$ 228,28	65	cristaux jaune brillant (a)	calc. tr.	94,70 94,53	5,30 5,30	
TNF de <u>1</u>	$C_{31}H_{17}O_7N_3$ 534,47	140	cristaux brun-noir (a absolu)	calc. tr.	68,51 68,46	3,15 3,26	7,73 7,66
<u>24</u>	$C_{18}H_{12}Br_{12}$	194 inst	cristaux incolores (b-e)	calc. tr.	55,70 55,92	3,11 3,16	
<u>25</u>	$C_{18}H_{14}O_2$		vitreux	non analytiquement pur			

- CONCLUSION -

Par ce travail, nous voudrions apporter notre contribution au problème de l'influence du remplacement d'une double liaison C=C par un hétéroatome tel que le soufre, sur les propriétés des hydrocarbures aromatiques péricondensés.

Nous avons envisagé à la fois le point de vue de la réactivité chimique et celui de la structure électronique par application des méthodes de la chimie quantique. Nos investigations se sont limitées à l'étude de quelques composés péricondensés de la série naphthalénique et de certains de leurs isologues sulfurés.

Dans un premier temps, nous avons réalisé un travail synthétique au cours duquel un certain nombre de composés hétérocycliques nouveaux ont été préparés. C'est ainsi que nous avons mis au point la synthèse des dérivés des naphtho[1,8-bc]thiines et benzo[b]thiéo[3,4-bc]thiines. La sensibilité de ces composés sulfurés à certains réactifs fut la source de nombreuses difficultés.

Nous avons ainsi été amenés à synthétiser le benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphthalène. Ce travail s'est révélé délicat ; les échecs antérieurs relevés dans la bibliographie provenaient en effet de l'instabilité de ce composé dans les conditions de la déshydrogénation par catalyse hétérogène.

Ayant réussi à mettre au point cette dernière étape, nous avons pu ainsi, au terme d'une voie synthétique originale, disposer d'un représentant important de la série des pléiadiènes.

La préparation même des hétérocycles sulfurés nous a permis d'aborder le problème de la réactivité comparée des positions péri en série benzo[b]thiophénique et naphthalénique. Les limitations imposées, par la nature

même du substrat, au choix des réactifs et aux techniques expérimentales, n'ont pas permis de réaliser une étude cinétique rigoureuse. Néanmoins, nous pouvons conclure que lors des cyclisations affectant la position péri, la réactivité du benzo/[b]thiophène est moins prononcée que celle du naphthalène. La différence, si elle est significative, est toutefois relativement peu importante.

Par contre, L. Perrin et D. Cagniant (38) ont montré qu'en série benzo/[b]furannique, les essais de cyclisations en péri, menées dans des conditions comparables aux nôtres se sont soldées par des échecs. Il est intéressant de rapprocher ces résultats donnant une indication de réactivités relatives entre les positions péri du naphthalène, du benzo/[b]thiophène et du benzo/[b]furanne de ceux obtenus par Eaborn (108). Ce dernier, à l'aide des techniques de protodésilylation, a en effet montré la nette différence de réactivité entre les positions -1 (péri) du dibenzothiophène et du dibenzofuranne.*



Le fait d'avoir isolé en série benzo/[b]thiophénique la cétone B_7 et le disulfure B_{10} illustre néanmoins la réactivité préférentielle de la position -3 sur la position -4 du benzo/[b]thiophène, lorsque les conditions géométriques le permettent.

De plus, au cours de nos cyclisations, nous n'avons pas noté d'influence particulière due à l'atome de soufre dans les chaînes carboxyalcoylées.

Toutefois, le remplacement d'un groupement méthylénique par un atome de soufre n'entraîne que de faibles variations dans les propriétés, il n'en est pas de même lorsque ce même atome remplace une double liaison dans un squelette aromatique. C'est le problème de l'isostérie que, pour notre part, nous avons abordé surtout du point de vue de la structure électronique.

*Les chiffres indiqués représentent les vitesses relatives de protodésilylation par rapport au benzène.

A cette fin, nous avons confronté les spectres électroniques expérimentaux de nos composés avec les résultats théoriques obtenus par la méthode de Pariser-Parr-Pople.

En ce qui concerne le benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène, les calculs ont permis de prévoir dans le domaine de fréquences de 30.000 à 20.000 cm^{-1} deux transitions d'inégale intensité.

Par des expériences complémentaires (fluorescence et spectres à basse température), nous avons effectivement pu mettre en évidence une bande camouflée par une autre d'intensité plus forte. Par la présence de ces deux bandes, le benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène s'apparente aux autres pléiadiènes connus. Toutefois, il s'en différencie dans la mesure où ses deux premières transitions ne sont pas pures mais résultent d'un mélange de configurations.

Nous avons tenté, par application de la méthode L.C.M.O. de Dewar, d'établir la filiation de ces deux premières transitions dans la série des pléiadiènes.

Le problème de l'isostérie du soufre a été surtout précisé par l'étude comparée des spectres expérimentaux et théoriques du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène et de son isologue le benzo[k, l]thioxanthène. Mis à part la conjugaison transversale de l'atome de soufre qui apparaît comme sensiblement équivalente à celle d'une double liaison, la différence entre les structures électroniques de ces composés est importante. Nous avons pu montrer que les deux premiers états excités de l'hétérocycle sulfuré (ou oxygéné) s'apparentaient davantage à ceux du phényl-naphtalène qu'à ceux du benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]naphtalène. Il est donc fondamental de remarquer que l'analogie apparente des trois spectres (ceux de 1, 26 et A₂₂) recouvre en fait des phénomènes beaucoup plus complexes que ne le laisse prévoir le simple concept de l'isostérie.

Cette différence de comportement se retrouve en ce qui concerne la stabilité. En effet, dans toute la série des naphto et benzo[b]thiéo thiennes, nous avons noté l'effet stabilisant de l'atome de soufre puisque, à l'opposé, les pléiadiènes sont, à des degrés divers, moins stables.

Ce travail illustre d'une certaine manière l'aide que peut apporter à l'organicien la mise à contribution des méthodes théoriques quantiques, tant dans l'interprétation des résultats expérimentaux que dans l'orientation de certaines recherches.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) V. Balasubramaniyan, Chem. Rev., 66, 567 (1966).
- (2) A.L. Green et D.H. Hey, J. Chem. Soc., 4306 (1954).
- (3) E. Funakubo, J. Tokura et S. Kubo, Coal Tar 1, 233 (1949) ; Chem. Abstr., 47, 2742g (1953).
- (4) L.F. Fieser et F.C. Novello, J. Am. Chem. Soc., 62, 1855 (1940).
- (5) M.F. Ansell et A.M. Berman, J. Chem. Soc., 1792 (1954).
- (6) M.F. Ansell, J. Chem. Soc., 575 (1954).
- (7) G.M. Badger, W. Canuthers et J.W. Cook, J. Chem. Soc., 1768 (1949).
- (8) V. Boekelheide et G.E. Larrabee, J. Am. Chem. Soc., 72, 1240 (1950).
- (9) W. Klyne et R. Robinson, J. Chem. Soc., 1991 (1938).
- (10) W. Knapp, Monatsh. Chem., 71, 440 (1938).
- (11) G.M. Oskengendler et E.P. Gendrikov, Ukrain. Khim. Zhur., 25, 206 (1959) ; Chem. Abstr., 53, 21928h (1959).
- (12) B.D. Tilak, Proc. Ind. Acad. Sci., 33A, 71 (1951).
- (13) J.E. Banfield, W. Davies, B.C. Ennis, S. Middleton et Q.N. Porter, J. Chem. Soc. 2603 (1956).
- (14) H.S. Desai, D.S. Rao et B.D. Tilak, Chem. and Ind., 464 (1957).
- (15) P. Friedländer et N. Woroshzow, Ann. Chem., 388, 1 (1912).
- (16) S. O'Brien et D.C.C. Smith, J. Chem. Soc., 2907 (1963).
- (17) F.G. Borgardt, Thèse 1960, Micr. 60-5957, University Microfilms (Inc. Ann. Arbor, Michigan) Chem. Abstr. 55, 12397a (1961).

- (18) O. Chalvet, R. Daudel et T.F.W. Mc Killop, Tetrahedron, 26, 349 (1970).
- (19) R. Royer, P. Demerseman, J.P. Lechartier et A. Cheutin, Bull. Soc. Chim., 1711 (1962).
- (20) D.G. Hawthorne et Q.N. Porter, Aust.J. Chem., 19, 1909 (1966).
- (21) E. Campaigne et D.R. Knapp, J. Heterocycl. Chem., 7, 107 (1970).
- (22) P. Linda et G. Marino, Tetrahedron, 23, 1739 (1967).
- (23) a) C. Eaborn, J. Chem. Soc., 3148 (1953).
b) C. Eaborn, J. Chem. Soc., 4858 (1956).
- (24) E. Hückel, Z. Physik, 70, 204 (1931).
- (25) A.L.H. Chung et M.J.S. Dewar, J. Chem. Phys., 42, 1765 (1965).
- (26) M.J.S. Dewar et C. de Llano, J. Amer. Chem. Soc., 91, 789 (1969).
- (27) B.A. Hess et L.J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc., 93, 305 (1971).
- (28) G.M. Badger "Aromatic character and Aromaticity", Ed. Cambridge University Press, 1969.
- (29) R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 7, 342 (1939).
- (30) H.C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc., 45, 173 (1949).
- (31) A. Mangini et C. Zauli, J. Chem. Soc., 2210 (1960).
- (32) A. Julg, M. Bonnet et Y. Ozias, Theor. Chim. Acta, 17, 49 (1970).
- (33) a) R. Zahradnik et C. Parkanyi, Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 3016 (1965).
b) R. Zahradnik, Advan. Heterocycl. Chem., 5, 1 (1965). Advan. Heterocycl. Chem.

- (34) J. Fabian, A. Mehlhorn et R. Zahradnik, Theor. Chim. Acta, 12, 247 (1968).
- (35) J.F. Muller, D. Cagniant et P. Cagniant, Bull. Soc. Chim., 4364 (1972).
- (36) B. Iddon et R.M. Scrowston "Advances in Heterocyclic Chemistry", Academic Press. New-York et London, 11, 177 (1970).
- (37) S.F. Bedell, E.C. Spaeth et J.M. Bobbitt, J. Org. Chem., 27, 2026 (1962).
- (38) L. Perrin et D. Cagniant, C.R. Acad. Sci., 273, 1441 (C) (1971).
- (39) a) J. Seyden Perme, Bull. Soc. Chim., 3872 (1968).
- b) G. Duboc, Bull. Soc. Chim., 1768 (1970).
- (40) M. Rajsner, J. Metys, E. Svatek et M. Protiva, Coll. Czech. Chem. Comm., 34, 1015 (1969).
- (41) A. Ricci, D. Balucani et B. Berardo, C.R. Acad. Sci. Paris, 275, 139 (C) (1972).
- (42) a) S. Gronowitz et P. Moses, Acta Chem. Scand., 16, 156 (1962).
- b) S. Gronowitz, U. Ruden et B. Gestblom, Arkiv för Kemi 20, 297 (1963).
- (43) Ya.L. Gold'Farb, S.Z. Taitis et L.I. Bel'Enkii, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. SSR (Eng. Transl.) 1287 (1957).
- (44) Ya.L. Gold'Farb, S.Z. Taitis et L.I. Bel'Enkii, J. Gen. USSR (Eng. Transl.) 29, 3526 (1959).
- (45) G. Muraro, D. Cagniant et P. Cagniant, Bull. Soc. Chim., 343 (1973).
- (46) P. Cagniant et D. Cagniant, Bull. Soc. Chim., 970 (1952).

- (47) a) F.R. Jensen et H.C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3039 (1958).
- b) H.C. Brown, G. Marino et L.M. Stock, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3310 (1959).
- c) G. Muraro et H.C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5929 (1959).
- (48) a) P. Linda et G. Marino, Tetrahedron, 23, 1739 (1967).
- b) P. Linda et G. Marino, J. Chem. Soc., (B), 43 (1970).
- (49) H.C. Brown et F.R. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2291 (1958).
- (50) H.C. Brown et F.R. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2296 (1958).
- (51) G.A. Russel "Competing Reactions " in "Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions", Weissberger ed., Interscience, New-York 2e éd., 1961, p. 344.
- (52) C.C. Cook et F.K. Sutcliffe, Quarterly Reports on Sulfur Chemistry, 3, 361(1968).
- (53) P. Cagniant, D. Cagniant et J.M. Demmer, recherches inédites.
- (54) D. Cagniant, P. Cagniant et J. Trierweiler, Bull. Soc. Chim., 601 (1969).
- (55) P. Cagniant et D. Cagniant, Bull. Soc. Chim., 1448 (1958).
- (56) B. Pullman, A. Pullman, G. Berthier et J. Pontis, J. Chem. Phys., 49, 20 (1952).
- (57) V. Boekelheide et G.V. Vick, J. Amer. Chem. Soc., 78, 653 (1956).
- (58) M.P. Cava et R.H. Schlessinger, Tetrahedron, 21, 3051 (1965).
- (59) J. Michl et J. Kole, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4148 (1970).
- (60) J.T. Craig, Aust. J. Chem., 19, 1927 (1966).
- (61) J.F. Muller, D. Cagniant et P. Cagniant, Tetrahedron Letters, 45 (1972).

- (62) J.T. Craig, K.W. Tan et A.D. Woolhouse, Tetrahedron Letters, 3209 (1971).
- (63) J.T. Craig, M.A. Pitt, K.W. Tan et A.D. Woolhouse, Aust. J. Chem., 25, 837 (1972).
- (64) M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., 70, 495 (1948).
- (65) W.S. Wadsworth et W.D. Emmons, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1733 (1961).
- (66) G.M. Kosolapoff, in "Organophosphorus Compounds", J. Wiley and Sons 1950.
- (67) D. Muller et D. Cagniant, Bull. Soc. Chim., 3349 (1968).
- (68) R.H. Martin, N. Defay et F. Geerts Evrard, Tetrahedron, 20, 1505 (1964).
- (69) M.S. Newman et M.D. Farbman, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1550 (1944).
- (70) J.W. Cook, G.L. Hewett et C.A. Lawrence, J. Chem. Soc., 71 (1936).
- (71) A.C. Cope et S.W. Fenton, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1673 (1951).
- (72) S.O. Winthrop, M.A. Dawis, G.S. Myers, J.G. Gavin, R. Thomas et R. Barber,
J. Org. Chem., 27, 230 (1962).
- (73) A. Siegel et H. Keckeis, Monatsh. Chem., 84, 910 (1953).
- (74) A. Ruwet et M. Renson, Bull. Soc. Chim. Belges (à paraître).
- (75) F. Leonard et A. Gagneux (Geigy Chemical Corp.) U.S. Patent 3,287,409, 1966,
Appl. July 23, 1962.
- (76) W. Treibs et H.J. Klinkhammer, Chem. Ber., 83, 367 (1950).
- (77) C. Vander Stelt, A. Hassjes, H.M. Tersleege et W.Th. Nauta, Rec. Trav. Chem.
Pays-Bas, 84, 1466 (1965).

- (78) P.D. Gardner et W.J. Horton, J. Amer. Chem. Soc., 74, 657 (1952).
- (79) E.A. Braude, A.G. Brook et R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 3569 (1954).
- (80) B.M. Trost, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1847 (1967).
- (81) J.T. Craig et A.D. Woolhouse, Aust. J. Chem., 24, 835 (1971).
- (82) E.A. Braude, L.M. Jackman et R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 3548 (1954).
- (83) R. Criegee, B. Marchand et H. Wormowius, Ann. Chem., 550, 99 (1942).
- (84) G.M. Badger, J. Chem. Soc., 456 (1949).
- (85) E. Heilbronner-Straub, "Hückel Molecular Orbitals", Springer Verlag. 1968.
- (86) S. Ozeki, Chem. Pharm. Bull., 12, 253 (1964) ; Chem. Abstr., 60, 14552h (1964).
- (87) A. Friedel et M. Orchin, "Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds", Wiley 1951.
- (88) D. Cagniant, P. Cagniant et J. Trierweiler, Bull. Soc. Chim. Fr., 601 (1969).
- (89) a) M. Karplus, J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).
b) M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2870 (1963).
- (90) N.S. Baccha et D.H. Williams "Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry", Holden-Day, 1964.
- (91) H.O. House, "Modern Synthetic Reactions", W.A. Benjamin, California 2e éd. 1972.
- (92) M.L. Martin et G.L. Martin, "Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire"
Azoulay, Paris 1971.

- (93) J.C. Rayez. Thèse 3e cycle (724) "Etude des spectres et des sites de protonation des composés thiaziniques" 1969.
- (94) E. Heilbronner et H. Bock "Das HMO-Modell und seine Anwendung" Verlag-Chemie 1968.
- (95) R. Pariser et R.G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466 (1953).
- (96) R. Pariser, et R.G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 767 (1953).
- (97) C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- (98) J.A. Pople, Trans. Farad. Soc., 49, 1375 (1953).
- (99) S. Mataga et N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 511 (1959).
- (100)
a) J. Fabian et R. Zahradnik, J. Chem. Phys., 72, 3975 (1968).
b) J. Fabian, K. Fabian et H. Hartmann, Theor. Chim. Acta, 12, 319 (1968).
- (101) J. Bertran, O. Chalvet et R. Daudel, Theor. Chim. Acta, 14, 1 (1969).
- (102) R. Constantiel, Chem. Phys. Letters, 16, 432 (1972).
- (103) M.J.S. Dewar, Proc. Cambridge Phil. Soc., 45, 639 (1949).
- (104) J. Koutecky, P. Hochman et J. Michl, J. Chem. Phys., 40, 2439 (1964).
- (105) J. Downing, V. Dvorak, J. Kole, A. Manzara et J. Michl, Chem. Phys. Letters, 17, 70 (1972).
- (106) R. Calas, Bull. Soc. Chim., 1391 (1939).
- (107) E. Osterberg, C.S. Marvel et A.B. Adams, in "Organic Syntheses", Wiley New-York, 4e éd. 1945, collective, volume I, p. 185.
- (108) C. Eaborn et J.A. Sperry, J. Chem. Soc., 4921 (1961)

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION..... p. 1

Ière PARTIE

Etude de la cyclisation intramoléculaire en péri
en séries naphtalénique et benzo/[4,5]thiophénique..... p. 10

1.1 Choix des méthodes de synthèse..... p. 11
1.2 Cyclisation des acides..... p. 13
1.3 Cyclodéshydratation des cétones..... p. 34
1.4 Etude spectrographique..... p. 39

IIème PARTIE

Synthèse et étude des propriétés chimiques du benzo/[4,5]
cyclohepta/[1,2,3-de]naphtalène..... p. 43

2.1 Introduction..... p. 44
2.2 Voie A..... p. 45
2.3 Voie B..... p. 47
2.4 Propriétés chimiques. Réactivité..... p. 55
2.5 Etude spectrographique de certains dérivés de 1..... p. 56
2.6 Conclusion..... p. 62

IIIème PARTIE

Etude théorique par application de la méthode de Pariser-Parr-Pople.... p. 63

3.1 Introduction..... p. 64
3.2 Résultats expérimentaux. Spectres d'absorption UV..... p. 69
3.3 Données préliminaires..... p. 71
 3.3.1 Structure géométrique des composés étudiés..... p. 71
 3.3.2 Choix des paramètres..... p. 73
3.4 Etude théorique du benzo/[4,5]cyclohepta/[1,2,3-de]naphtalène 1.. p. 76
 3.4.1 Résultats du calcul PPP..... p. 76
 3.4.2 Etude spectrale complémentaire..... p. 78
 3.4.3 Interprétation des résultats..... p. 84
3.5 Etude des analogues hétérocycliques de 1..... p. 86
3.6 Etude récapitulative de systèmes péricondensés..... p. 93
3.7 Conclusion..... p. 95

IVème PARTIE

Partie Expérimentale..... p. 98

4.2 Synthèses en série péricondensée..... p. 101

 4.2.1 Avant propos..... p. 101

 4.2.2 Synthèse des thiols..... p. 101

 4.2.3 Condensation des thiols..... p. 103

 4.2.4 Cyclodéshydratation des acides..... p. 108

 4.2.5 Cyclisation en péri par la méthode de Friedel et Crafts p. 109

 4.2.6 Purification des cétones..... p. 110

 4.2.7 Cyclisations comparées et simultanées

 Réactions compétitives..... p. 111

 4.2.8 Réduction des cétones suivie de déshydratation..... p. 113

 4.2.9 Cyclodéshydratation des cétones par l'APP..... p. 116

 4.2.10 Déshydrogénation de A₂₁ et de B₁₄..... p. 117

 4.2.11 Hydrodésulfuration de A₂₂..... p. 118

4.3 Essai de synthèse du benzo/4,5/cyclohepta/1,2,3-de/7
naphtalène : voie A..... p. 122

 4.3.1 Essai d'obtention de l'octahydro-7,8,8a,9,10,11,12,12a.
 benzo/4,5/cyclohepta/1,2,3-de/7naphtalène 6..... p. 122

 4.3.2 Essai d'obtention de la (méthyl-2 naphtyl-1)-2
 cyclohexanone 2b..... p. 124

4.4 Synthèse du benzo/4,5/cyclohepta/1,2,3-de/7naphtalène : Voie B.. p. 126

 4.4.1 Synthèse de l'alcool 16..... p. 126

 4.4.2 Synthèse de l'hydrocarbure 21..... p. 129

 4.4.3 Déshydrogénation de l'hydrocarbure 21..... p. 132

 4.4.4 Action de Br₂ sur 1..... p. 133

 4.4.5 Action de l'acide osmique sur 1..... p. 133

CONCLUSION..... P. 135

BIBLIOGRAPHIE..... p. 139

Erratum

- p. 28 B₅ au lieu de B₆ dans la phrase....."prédominance de la cétone A₅
par rapport à la cétone B₆"......
- cétones au lieu d'atomes dans la phrase....."issus directement des
atomes A₆ et B₆".
- p. 40 virgule supprimée :....."d'un singulet correspondant aux trois
 protons d'un groupement méthyle....."
- p. 54 devient p. 56
- p. 55 devient p. 54
- p. 56 devient p. 55
- p. 70 [1,8-bc]thiinne au lieu de [1,2-bc]thiinne
- p. 80 virgule supprimée dans la phrase :....."était due à la présence de
 traces".....
- p. 81 virgule supprimée dans la phrase :....."les deux produits ont des
 R_F très".....
- p. 91 deuxième au lieu de deucième
 styrénique au lieu de styrénnique
- p. 105 Tableau 4.02, la formule de A₃ est : C₁₄H₁₄O₂S
- p. 107 Tableau 4.04 lire A₂₀ au lieu de A₂₁
- p. 108 Tableau 4.05 lire B₁₃ au lieu de B₁₄
- p. 126 Tableau 4.13 lire 2 au lieu de 2a
- p. 132 mélange au lieu de mélangeur
- p. 136 Toutefois, si le remplacement au lieu de....."Toutefois, le
 remplacement".....