

# CYCLISATION INTRAMOLECULAIRE DES ACIDES NAPHTYL METHYL-2 PENTENE-4 OIQUES ET DES BIS(CARBOXY-2 PENTENE-4) YL BENZENES PREPARATION D'ANTHRACENES ET DE PHENANTHRENES POLYSUBSTITUES\*

A. REGNAULT† et P. CANONNE

Département de Chimie, Université Laval, Quebec, Quebec, Canada

(Received in France 3 August 1968; Received in the UK for publication 13 January 1969)

**Résumé**—La cyclisation des acides naphthylmethyl-2 pentène-4 oïques par les acides protoniques conduit à des acides tétrahydrophénanthrénecarboxyliques qui sont par la suite transformés en phénanthrènes substitués.

La cyclisation des bis(carboxy-2 pentène-4) benzènes se révèle être une nouvelle méthode rapide de synthèse de polyméthylantracènes et phénanthrènes; les différents aspects de cette cyclisation font l'objet d'une discussion.

L'examen détaillé des spectres de RMN des anthracènes et des phénanthrènes confirme leurs structures.

**Abstract**—The cyclization of 2-naphthylmethylpent-4-en-1-oic acids by protonic acids yields tetrahydrophenanthrenecarboxylic acids. A new and convenient method of synthesizing polymethylantracenes and -phenanthrenes has been developed. Some aspects of these cyclizations are also discussed. A detailed analysis of the NMR spectra of these anthracenes and phenanthrenes confirms the assignments.

DANS les deux premiers mémoires de cette série<sup>1,2</sup> nous avons étudié la cyclisation des acides benzyl-2-pentène-4 oïques et décrit succinctement la cyclisation des bis (carboxy-2 pentène-4) benzènes. Nous présentons maintenant une étude similaire sur la cyclisation des acides naphthyl-méthyl-2 pentène-4 oïques† et des bis (carboxy-2 pentène-4) benzènes qui sont deux méthodes rapides de synthèse d'anthracènes et de phénanthrènes polysubstitués, difficilement accessibles par d'autres méthodes.

Les acides naphthyl-méthyl-2 pentène-4 oïques **4a**, **4b**, **4c**, et les diacides **4d**, **4e**, **4f**, **4g**, ont été préparés par condensation de l'allylmalonate d'éthyle sodé sur les halogénures appropriés.

Le bromométhyl-2 méthyl-3 naphthalène **1c** fut obtenu par bromation du diméthyl-2,3 naphthalène au moyen d'un équivalent de NBS. La chloration par SOCl<sub>2</sub> de l'(hydroxy-1 éthyl)-2 naphthalène, obtenu par réduction de l'acétyl-2 naphthalène, fournit le (chloro-1 éthyl)-2 naphthalène **1b**. La chloration du mésitylène par SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(3) donne le bishlorométhyl-1,3 méthyl-5 benzène **1g**. La bromation du mésitylène par la NBS s'est révélée être une meilleure méthode de préparation de ce bishalogéno-méthylbenzène **1g**.

Les condensations maloniques ont été effectuées selon canonne<sup>1</sup>, exception faite

\* Cette publication représente une partie du mémoire soumis par A. Regnault à l'Ecole des Gradués de l'Université Laval, en vue de l'obtention du Doctorat.

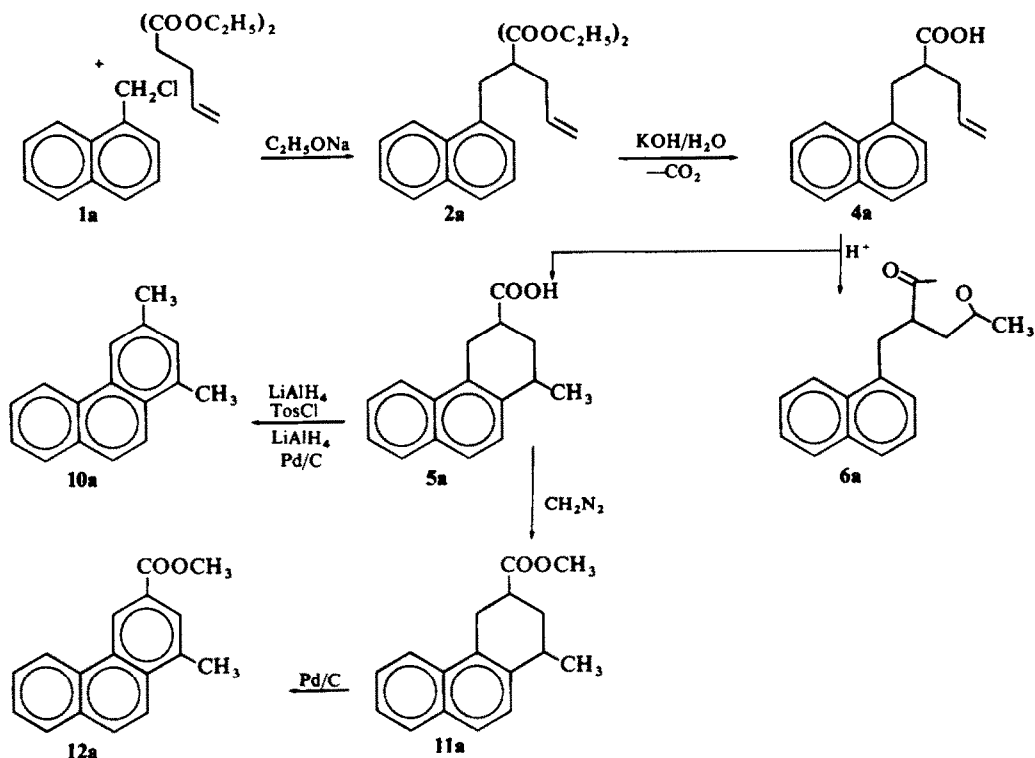
† Boursier du Conseil des Arts du Canada.

‡ Ce présent travail a fait l'objet d'une communication au 35e congrès de l'A.C.F.A.S. (novembre 1967).

pour le chlorure secondaire Ib qui a nécessité l'emploi de *t*-butylate de sodium (schéma 1 et 2). Lors des doubles condensations maloniques on opère avec un excès de 50% d'allylmalonate d'éthyle sodé par rapport au bishalogénure (schéma 3).

La cyclisation des acides naphthyl-méthyl-2 pentène-4 oïques (4a, 4b, 4c) par les

SCHÉMA 1.

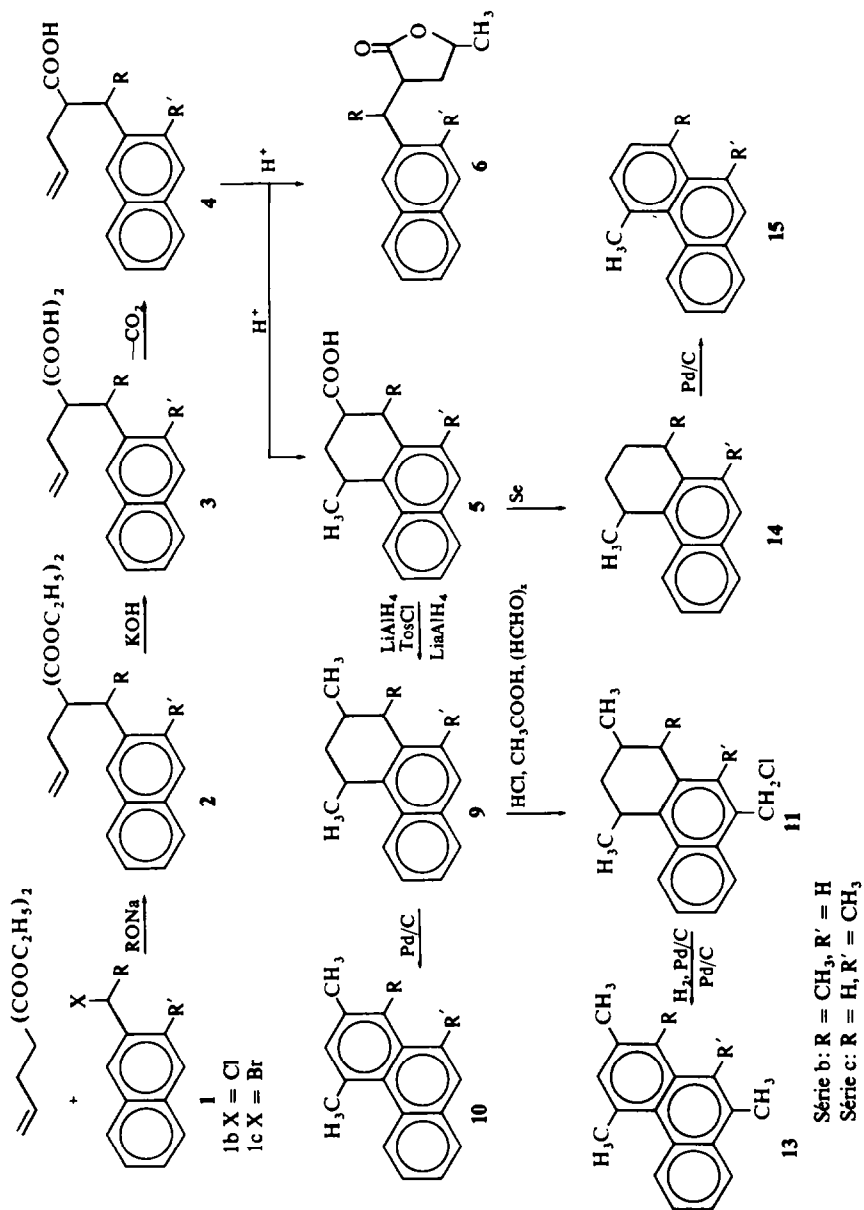


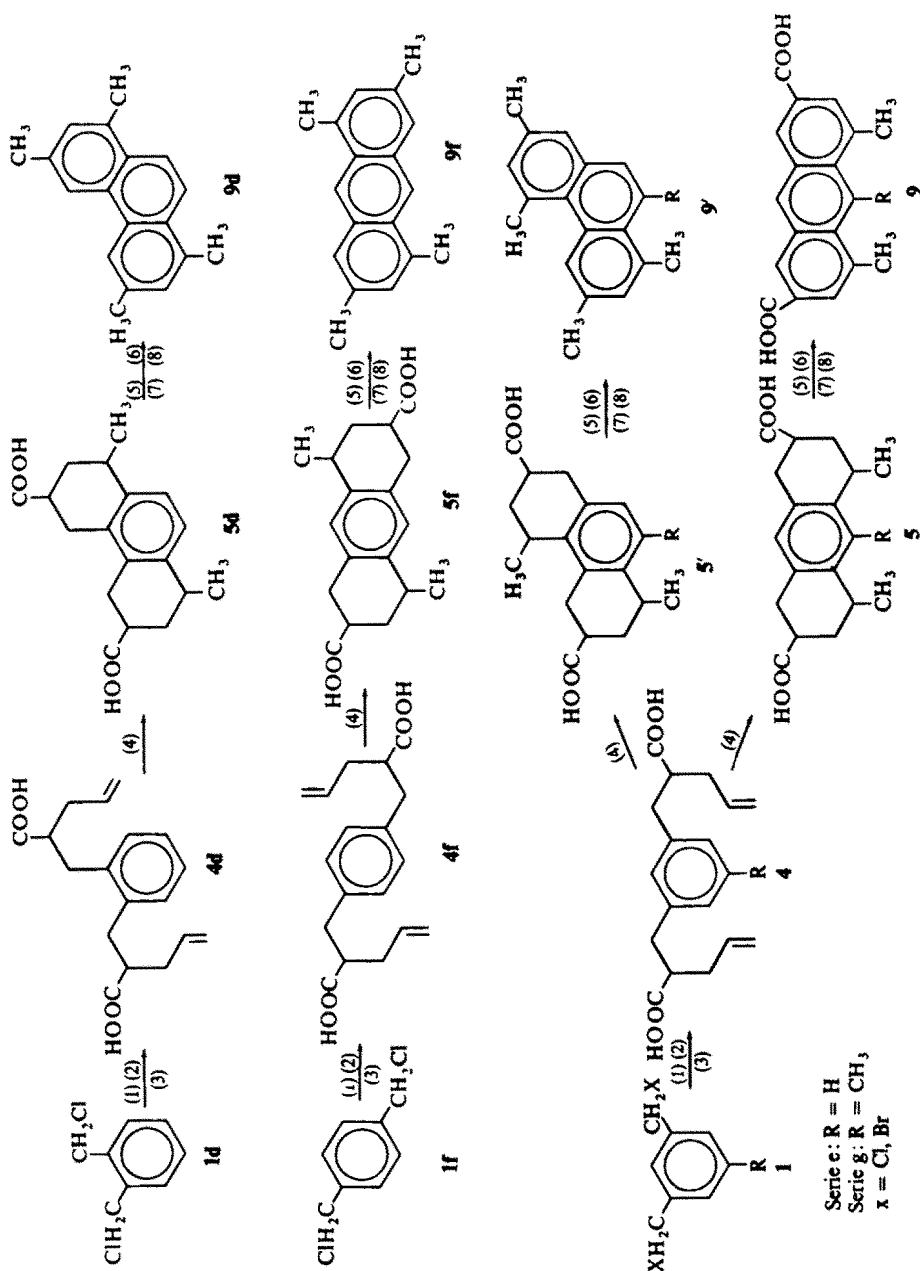
acides protoniques conduit à un mélange d' $\alpha$ -[naphthyl-méthyl]- $\gamma$ -valérolactone (6a, 6b, 6c) et d'acide tétrahydrophénanthrénecarboxylique (5a, 5b, 5c) en proportions variables suivant la nature du catalyseur et du substrat. La cyclisation de l'acide 4a par le mélange  $H_2SO_4-H_3PO_4$  avait déjà été effectuée par Darzens, qui avait obtenu un mélange d'acide 5a et de lactone 6a, sans mentionner de rendement.<sup>4</sup>

Les acides 5a, 5b, 5c sont transformés en méthyltétrahydrophénanthrènes (9a, 9b, 9c) par réduction du groupement carboxyle en méthyle, selon (1) (schéma 1 et 2). Les tétrahydrophénanthrènes sont aromatisés en présence de Pd/C. Nous avons ainsi préparé les diméthyl-1,3 triméthyl-1,2,4 et triméthyl-2,4,10 phénanthrènes (10a, 10b, 10c).

La décarboxylation de l'acide 5c par chauffage à 300° en présence de sélénium conduit à un mélange de diméthyl-4,10 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène et de diméthyl-4,10 phénanthrène; l'aromatisation du mélange est complétée par un bref chauffage sur Pd/C. La chlorométhylation du triméthyl-2,4,10 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène selon<sup>5</sup> conduit au dérivé 11c chlorométhylé en position 9. La réduction catalytique de 11c, et l'aromatisation de 12c donne le tétraméthyl-2,4,9,10 phénanthrène 13c.

SCHÉMA 2.



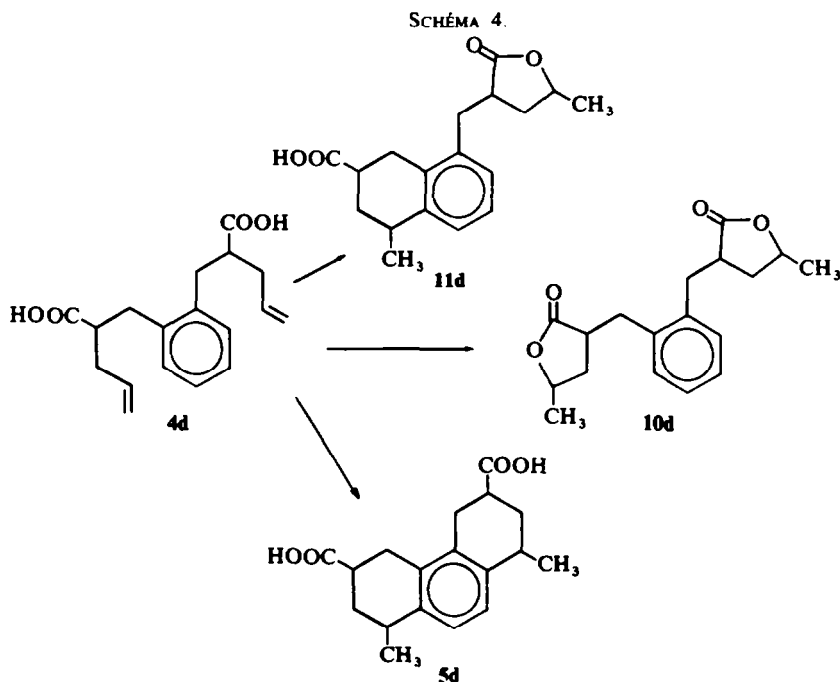


3. (1) Allylmalonate d'éthyle sodé, éthanol; (2) KOH, H<sub>2</sub>O; (3) —CO<sub>2</sub>; (4) AlCl<sub>3</sub>; (5) LiAlH<sub>4</sub>; (6) TosCl; (7) LiAlH<sub>4</sub>; (8) Pd/C.

L'aromatisation de l'ester méthylique de l'acide **5a** a permis d'obtenir son homologue entièrement aromatisé **12a**, voie d'accès à une série de phénanthrènes possédant un groupement réactionnel en position 3, position difficilement accessible par les autres méthodes.

Les bis (carboxy-2 pentène-4) benzènes **4d**, **4e**, **4f** et **4g** ont été cyclisés par le chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone (schéma 3) avec de bons rendements (92 à 95%). Les acides **4d**, **4e**, et **4f** ont donné naissance respectivement aux diméthyl-1,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,8 phénanthrènedicarboxylique-3,6 (**5d**) diméthyl-4,5 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracènedicarboxylique-2,7 (**5e**) et diméthyl-4,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracènedicarboxylique-2,6 (**5f**). La cyclisation de l'acide **4g** a fourni un mélange d'acides triméthyl-4,3,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracènedicarboxylique-2,7 **5g** et du présumé acide triméthyl-4,8,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrènedicarboxylique-2,6 partiellement séparés par cristallisation fractionnée dans l'acide acétique (schéma 3).

La cyclisation de l'acide **4d** par le mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$  conduit à un mélange d'acide **5d**, d'une dilactone et d'une acide-lactone (schéma 4). La dilactone présente dans l'infra-rouge une forte absorption à  $1778\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des  $\gamma$ -olides saturés tandis que l'acide-lactone montre deux fortes absorptions d'égale intensité à  $1710\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  acide) et à  $1778\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  lactone); les spectres de RMN de ces deux composés sont cohérents avec les structures proposées.



Les acides octahydrophénanthrène- et anthracènedicarboxyliques sont transformés en octahydrophénanthrènes et anthracènes correspondants par réduction des deux groupements acides en méthyles.

Nous avons ainsi obtenu le tétraméthyl-1,3,6,8 phénanthrène, les tétraméthyl-

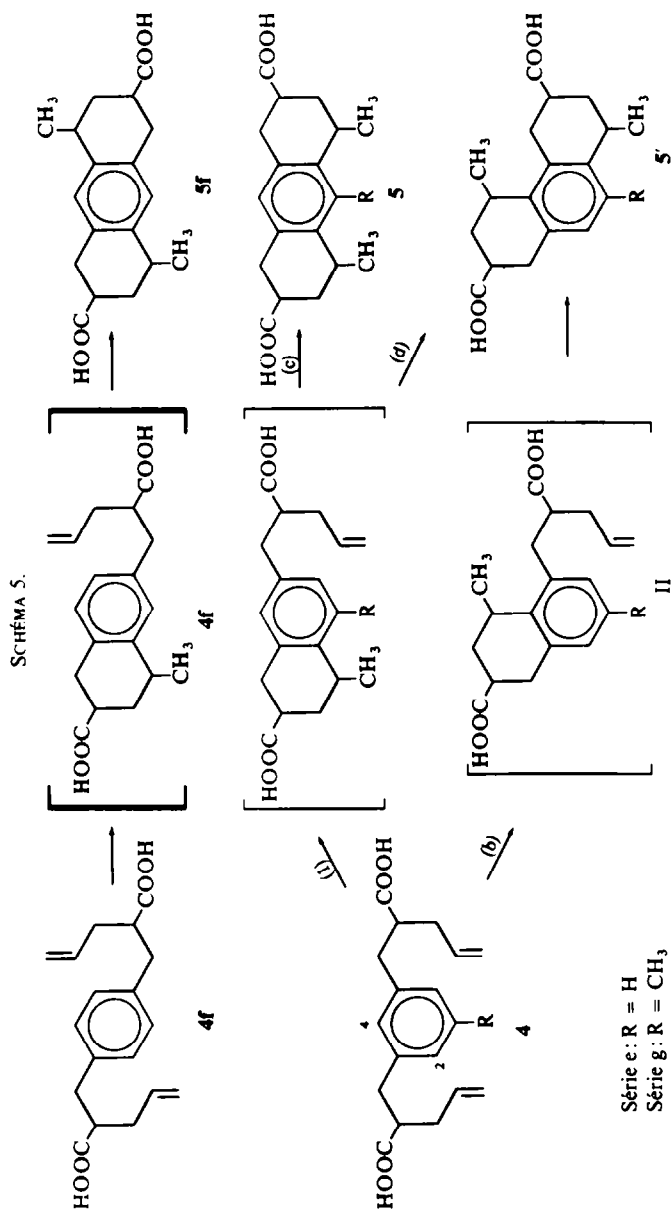
1,3,6,8, tétraméthyl-1,3,5,7 et pentaméthyl-1,3,6,8,9 anthracènes. La décarboxylation du sel de potassium de l'acide **5d** conduit au diméthyl-1,8 phénanthrène.

La cyclisation des acides naphtyl-méthyl-2 pentène-4 oïques par les acides protoniques montre une certaine analogie de comportement avec celle des acides benzyl-2 pentène-4 oïques étudiée dans un précédent mémoire.<sup>1</sup> Cependant nous avons remarqué une grande différence de comportement vis-à-vis du chlorure d'aluminium qui nous a donné des résultats non satisfaisants, dans le cas présent. Par ailleurs, nous avons noté la formation exclusive de tétrahydrophénanthrène au détriment du tétrahydroanthracène lorsque l'alternative était permise (acide **4b**). Ces résultats concernant l'alcoylation intramoléculaire des acides, **4a**, **4b**, **4c**, sont en accord avec ceux relatifs à l'acylation intramoléculaire des acides (naphtyl-2) $\gamma$  butyriques<sup>13</sup>; dans les deux cas la position  $\alpha$  se révèle plus réactive que la position  $\beta$  vis-à-vis d'un réactif électrophile. L'action du chlorure d'aluminium sur les bis carboxy-2 pentène-4) benzènes conduit à la carbocyclisation sans lactonisation; mais la cyclisation de l'acide **4d** par les acides protoniques fournit un mélange de dilactone **10d**, d'acide-lactone **11d** et d'acide **5d** (schéma 4). L'obtention simultanée de ces trois composés dans le même milieu réactionnel nous permet d'affirmer que la réaction des deux chaînes oléfiniques est indépendante. En effet les deux doubles liaisons sont assez éloignées pour que la réaction de l'une n'influence pas l'autre (cyclisation ou lactonisation). Si le choix de l'alternative cyclisation-lactonisation est libre, par contre celui de la position de cyclisation n'est pas libre. En effet la nature des produits de cyclisation des deux chaînes dépend de l'orientation de la première alcoylation sur le noyau benzénique et de celle de la seconde alcoylation sur la tétraline, résultant de la première cyclisation. Il faut aussi considérer les interactions stériques qui peuvent orienter les cyclisations, principalement la seconde, vers la formation préférentielle ou exclusive du système octahydroanthracène au détriment du système octahydrophénanthrène.

La cyclisation de l'acide **4d** (schéma 3) ne peut qu'aboutir à la formation d'octahydrophénanthrène tandis que celles des acides **4e**, **4f**, **4g**, offre théoriquement l'alternative octahydroanthracène ou octahydrophénanthrène.

L'orientation de la première cyclisation de l'acide **4f** (schéma V) ne présente qu'une seule possibilité en raison de la symétrie de la molécule: intermédiaire **4f'**, (non isolé). L'orientation de la première cyclisation de l'acide **4e** (schéma 5) revient à considérer le problème de l'alcoylation du *m*-xylène laquelle s'effectue dans tous les cas en position 4, ce qui élimine l'alternative (b). Par contre, dans le cas de l'acide **4g**, nous nous trouvons, dès la première alcoylation, devant deux possibilités; la position 2 (alternative (a)) et la position 4 (alternative (b)) du noyau benzénique sont susceptibles d'être concurremment alocylées ayant, toutes deux, des densités électroniques et des environnements semblables (schéma 6).

Le problème de l'orientation de la seconde cyclisation se ramène à celui de l'alcoylation de la tétraline. Lorsque l'agent alcoylant est relativement petit, l'alcoylation s'effectue en position 5 et 6, mais lorsqu'il devient plus volumineux, elle a uniquement lieu en position 6. La chlorométhylation de la tétraline conduit à deux isomères: les chlorométhyl-5-et chlorométhyl-6 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalènes dans les proportions respectives de 33 et 67%.<sup>14, 15</sup> Plusieurs auteurs ont montré que la cycloalcoylation du benzène<sup>16</sup> et de la tétraline<sup>17</sup> par le dichloro-1,4 butane donne un mélange de *sym*-octahydroanthracène (majoritaire) et de *sym*-octahydrophénanthrène; des résultats semblables furent obtenus en utilisant le tétrahydrofuranne



comme agent d'alcoylation.<sup>18</sup> La cycloalcoylation du benzène et de la tétraline par un dihalogénure bisecondaire<sup>19</sup> ou bitertiaire<sup>19, 20</sup> ou par un  $\gamma$ -diol bitertiaire<sup>21</sup> fournit exclusivement du *sym*-octahydroanthracène; en effet, en raison du fort encombrement stérique présenté par ces agents alcoylants, seules les positions 6 et 7 de la tétraline sont affectées par l'alcoylation et dans aucun cas la formation de *sym*-octahydrophénanthrène n'a été rapportée.

Il est admis que l'alcoylation d'un substrat aromatique par un composé bifonctionnel conduit à la formation intermédiaire d'un composé monofonctionnel arylsubstitué qui subit à son tour une alcoylation intramoléculaire pour former un nouveau cycle. Barclay mit en évidence<sup>22</sup> l'identité des réactions procédant par cyclisation intramoléculaire de composés monofonctionnels arylsubstitués ou par alcoylation de composés aromatiques par des dérivés bifonctionnels.

Dans le cas de la cyclisation des acides **4e**, et **4f** nous n'avons trouvé que l'acide octahydroanthracènegarboxylique; cependant nous ne pouvons pas exclure totalement l'éventualité de la formation d'une faible quantité d'acide octahydrophénanthrènegarboxylique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'alcoylation de la tétraline par un carbocation secondaire.<sup>19</sup> Par contre, la cyclisation de l'acide **4g** a donné un acide octahydroanthracènegarboxylique mélangé à un présumé acide octahydrophénanthrène carboxylique. Nous avons vu que, dès la première alcoylation, les deux propositions s'avéraient réalisables. La cycloalcoylation du produit intermédiaire I (non isolé) (schéma 5), résultant de l'alternative (a) peut conduire à la formation simultanée d'acide octahydroanthracènegarboxylique (alternative (c)) et d'acide octahydrophénanthrènegarboxylique (alternative (d)); l'intermédiaire II (non isolé) résultant de l'alternative (b) ne peut se cycliser qu'en acide octahydrophénanthrènegarboxylique. Toutes ces combinaisons ne conduisent qu'à la formation d'un seul acide anthracènegarboxylique et d'un seul acide phénanthrènegarboxylique. Dans le cas de la cyclisation des acides **4c** et **4f** nous avons seulement isolé les tétraméthylanthracènes correspondants, par réduction des groupements acides en méthyles et aromatisation. Après le même traitement, les produits de cyclisation de l'acide **4g** ont conduit au pentaméthyl-1,3,6,8,9 anthracène mélangé à un autre hydrocarbure, présent en faible quantité, et qui pourrait être le pentaméthyl-1,3,5,7,10 phénanthrène.

Les spectres de RMN des hydrocarbures aromatiques ont été pris à plusieurs concentrations dans le CCl<sub>4</sub> et les valeurs des déplacements chimiques des méthyles extrapolées à dilution infinie et comparées avec celles publiées antérieurement par Durand *et coll.*<sup>23</sup> d'une part et Cornu *et coll.*<sup>24</sup> d'autre part.

### Polyméthylphénanthrènes

*Etude des méthyls.* Les déplacements chimiques de 20 phénanthrènes sont donnés dans le Tableau 1.

L'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes: La substitution d'un autre noyau influence peu ou pas la valeur des déplacements chimiques des méthyles du noyau considéré. Les valeurs des déplacements chimiques des méthyles des diméthyl-1,8, diméthyl-2,5, diméthyl-2,7, diméthyl-2,9, diméthyl-3,6 diméthyl-3,9, diméthyl-4,10, diméthyl-9,10 phénanthrènes sont identiques ou très voisines ( $\pm 2$  Hz) de celles mentionnées pour les monométhylphénanthrènes; par exemple on retrouve

TABLEAU 1. VALEUR DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES MÉTHYLES DANS LES POLYMETHYLPHENANTHRENES\*

Phénanthrènes	Position des méthyles										Références
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Méthyl-1	(165) (165)										23, 24
Méthyl-2		(152) (154)									23, 24
Méthyl-3			(158) (157)								23, 24
Méthyl-4				(188)							24
Méthyl-9									(166) (163)		23, 24
Diméthyl-1,3	162		154								
Diméthyl-1-8	165							165			
Diméthyl-2,3		(148)	(152)								24
Diméthyl-2,5		(152)			(186)						24
Diméthyl-2,7		(152)					(152)				24
Diméthyl-2,9		(151)							(163)		23
Diméthyl-3,6			(158)			(158)					24
Diméthyl-3,9			(156)						(163)		23
Diméthyl-4,5				(160)	(160)						24
Diméthyl-4,10				188						163	
Diméthyl-9,10									(164)	(164)	24
Triméthyl-1,2,4	157	149		183							
Triméthyl-2,4,10		153		186						162	
Tétraméthyl-1,3,6,8	162		154			154		162			
Tétraméthyl-2,4,9,10		153		186					162	162	

\* Les déplacements chimiques sont exprimés en Hz et extrapolés à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone.

le méthyle 2 et le méthyle 5 du diméthyl-2,5 phénanthrène respectivement à la position du méthyl-2 phénanthrène et du méthyl-5 phénanthrène. Les signaux respectifs des méthyles 1 et 8, 3 et 6, du tétraméthyl-1,3,6,8 phénanthrène-1,3,6,8 phénanthrène sortent aux mêmes positions que les signaux méthyle 1 et méthyle 3 du diméthyl-1,3 phénanthrène. Un blindage de 28 Hz du signal méthyle du diméthyl-4,5 phénanthrène par rapport au méthyl-4 phénanthrène est occasionné par la déformation de la molécule.<sup>24</sup>

L'introduction de plusieurs méthyles sur un même noyau entraîne un blindage faible mais décelable de leurs signaux de résonance par rapport aux valeurs relevées pour les monométhylphénanthrènes correspondants. Le blindage est de 3-4 Hz dans le diméthyl-1,3 phénanthrène et de 4-6 Hz dans le diméthyl-2,3 phénanthrène. Pour les triméthyl-2,4,10 et tétraméthyl-2,4,9,10 phénanthrènes, aucune variation n'apparaît dans les déplacements chimiques des méthyles 2 et 4. De plus fortes variations affectent le triméthyl-1,2,4 phénanthrène: elles sont de 7 Hz pour le méthyle 1, de 3-5 Hz pour le méthyle 2 et de 5 Hz pour le méthyle 4. Enfin dans le méthyle-9 et le triméthyl-2,4,10 phénanthrène d'une part, le diméthyl-,10 et le tétraméthyl-2,4,9,10 phénanthrène d'autre part, l'introduction d'un méthyle en position 10 (ou 9) ne perturbe pratiquement pas le déplacement chimique du méthyle 9 (ou 10) déjà présent dans la molécule.

*Etude de massif aromatique.* Le massif aromatique qui apparaît dans la région 430–530 Hz est, dans la plupart des cas, très complexe, résultant de la superposition de plusieurs systèmes.\*

*Tétraméthyl-1,3,6,8-phénanthrène* en raison de la symétrie et du degré de substitution élevé de la molécule, tous les signaux des protons aromatiques de ce phénanthrène sont facilement attribuables: les protons 2 et 7 apparaissent à 429 Hz et les protons 4 et 3, à 496 Hz: le dédoublement des pics de résonance des protons 2 et 4 ( $J_{2,4} = 1.8$  Hz)<sup>24</sup> n'a pas été mis en évidence, néanmoins ces pics sont élargis à la base (4 Hz à mi-hauteur). Les protons 9 et 18, ayant même environnement, sortent à 465 Hz en un signal unique et étroit (spectre dégénéré).

*Diméthyl-1,8-phénanthrène.* Un seul signal unique et 7 étroit à 478 Hz correspond aux protons 9 et 10,† le reste du massif aromatique reflète l'existence d'un système ABX (protons 2,3 et 4 d'une part et 7,6 et 5 d'autre part).

*Diméthyl-1,3-phénanthrène.* Les protons 2 et 4 ont les mêmes déplacements chimiques (430 et 496 Hz) que les protons correspondants du tétraméthyl-1,3,6,8-phénanthrène; le couplage des autres protons se manifeste sous la forme superposée de deux systèmes: AB (protons 9 et 10), et ABCX (protons 5,6,7 et 8).

*Triméthyl-1,2,4-phénanthrène.* Le proton 3 se détache à 428 Hz, en avant du massif aromatique, identique à celui du phénanthrène précédent: superposition d'un système AB et d'un système ABCX.

*Tétraméthyl-2,4,9,10-phénanthrène.* Les pics de résonance des protons 1 et 3 se montrent respectivement à 456 et 427 Hz; le couplage de ces protons n'a pas été mis en évidence ( $J_{1,3} = 1.8$  Hz).<sup>24</sup> Le couplage des protons 3,6,7 et 8 donne trois groupes de raies: le premier à 434–456 Hz, le second à 466–488 Hz et le troisième à 504–522 Hz. Une telle disposition indique l'existence d'un système ABMX: Cornu et coll. avaient signalé la présence d'un tel système pour les protons du diméthyl-9,10-phénanthrène et pour les protons 3,6,7 et 8 du méthyl-9-phénanthrène.

*Triméthyl-2,4,10-phénanthrène.* Son spectre consiste en la superposition des trois signaux uniques des protons 1,3 et 9 et d'un système ABCX (protons 5,6,7 et 8). Le proton 3 se trouve à 429 Hz mais les signaux des protons 1 et 9 sont intégrés au massif; par élimination des raies appartenant au système ABCX, deux signaux apparaissant à 441 et 455 Hz sont attribués respectivement aux protons 1 et 9.

### Polyméthylantracènes

Si les spectres RMN des phénanthrènes ont fait l'objet d'études approfondies, par contre peu de travaux concernant les spectres RMN des méthylantracènes ont été publiés; nous avons seulement trouvé des résultats fragmentaires donnant les déplacements chimiques de quelques méthyles et protons aromatiques.<sup>23</sup>

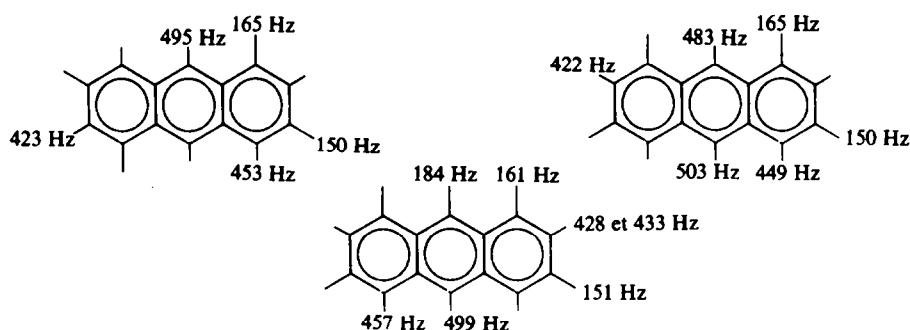
*Tétraméthyl-1,3,5,7-anthracène.* Ce spectre facilement interprétable permet de déchiffrer les spectres des autres anthracènes. Les méthyles 1 et 5 apparaissent à 165 Hz et les méthyles 3 et 7, à 150 Hz, sous forme de singulets étroits‡ (schéma 6).

\* Les valeurs des déplacements chimiques des protons aromatiques sont indiquées pour une concentration de 0.435 mole/l de  $\text{CCl}_4$ .

† En raison de la faible solubilité de ce phénanthrène dans le  $\text{CCl}_4$ , l'étude du massif aromatique a été faite sur un spectre pris dans  $\text{CDCl}_3$ .

‡ Les valeurs des déplacements chimiques des méthyles et des protons ont été extrapolées à dilution infinie dans le  $\text{CCl}_4$ .

SCHÉMA 6.



Les protons 9 et 10 sortent à 495 Hz, légèrement blindés par rapport à la position qu'ils occupent dans l'anthracène (501 Hz). On note pour les protons 2 et 6 un déplacement chimique de 423 Hz et pour les protons 4 et 8, de 453 Hz; les pics de résonance de ces protons sont élargis à la base (4 Hz à mi-hauteur) ce qui laisse supposer l'existence d'un couplage entre les protons 2 et 4.

*Tétraméthyl-1,3,6,8 anthracène.* Les méthyles ont des déplacements chimiques identiques à ceux du tétraméthyl-1,3,5,7 anthracène. Les signaux des protons aromatiques, situés à 422, 449, 483 et 503 Hz, sont dans le rapport d'intensité 2:2:1:1; on attribue le premier signal aux protons 2 et 7, le second aux protons 4 et 5. Le signal à 503 Hz correspond au proton 10 qui possède un environnement semblable à celui du proton 9 de l'anthracène (501 Hz). Par élimination on affecte au proton 9 le signal à 483 Hz; ce fort blindage peut être expliqué par la présence des deux méthyles situés en position 1 et 8.

*Pentaméthyl-1,3,6,8,9 anthracène.* La valeur des déplacements chimiques des méthyles 3 et 6 (151 Hz) n'a pratiquement pas variée par rapport à celle des méthyles correspondants (150 Hz) des deux précédents anthracènes; l'interaction des trois méthyles 1,8 et 9 entraîne un blindage de 4 Hz des méthyles 1 et 8 (161 Hz) lorsqu'on compare la valeur de leur déplacements chimiques avec celle des méthyles 1 et 8 du tétraméthyl-1,3,6,8 anthracène (165 Hz). Enfin le méthyle 9 sort à 184 Hz (méthyl-9 du diméthyl-9,10 anthracène: 184 Hz). On remarque quatre signaux de protons aromatiques à 428, 433, 457 et 499 Hz, dans le rapport d'intensité 1:1:1:2:1. Par analogie avec les déplacements chimiques précédemment notés, on donne aux protons 4 et 3, le signal à 457 Hz, au proton 10 le signal à 499 Hz et aux protons 2 et 7 les signaux 428 et 433 Hz.

#### Spectres ultraviolets des anthracènes

La littérature<sup>25-27</sup> attribue à l'effet de la substitution, le déplacement bathochrome que subit la bande  $\beta$  (transition  $^1B_b \leftarrow ^1A$ ) de l'anthracène laquelle se trouve déplacée de 254 m $\mu$  à 262 m $\mu$  dans les polyméthylantracènes que nous avons étudié (Tableau 2). La distorsion moléculaire résultant de l'interaction stérique des trois p $\pi$  entraîne un abaissement remarquable du coefficient d'extinction moléculaire de l'autre partie du spectre (transition)  $^1L_a \leftarrow ^1A$  composée de cinq sous-bandes correspondant à la polarisation transversale de la molécule.

TABLEAU 2.

Anthracènes*	Tétraméthyl-1,3,5,7		Tétraméthyl-1,3,6,8		Pentaméthyl-1,3,6,8,9	
	$\lambda$ $\mu$	$\epsilon$	$\lambda$ $\mu$	$\epsilon$	$\lambda$ $\mu$	$\epsilon$
	262	225400	261	168400	262	60600
	352	5680	347	4980	343	560
	367	5890	364	6420	359	460
	387	6060	383	5170	394	180

\* En solution dans le cyclohexane.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infra-rouges ont été pris sur un spectrophotomètre Beckman, modèle IR-4 à double faisceau, les spectres UV, sur un spectrophotomètre Bausch et Lomb, modèle 505. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été déterminés sur un spectromètre Varian, modèle A-68, dans le tétrachlorure de carbone sauf indication contraire. La distance des signaux de tétraméthylsilane et du benzène (solution à 2% dans le  $\text{CCl}_4$ ) a été trouvée égale à 436 Hz; toutes les mesures de déplacements chimiques se trouvent entachées d'une erreur de  $\pm 1$  Hz. Les points de fusion ont été déterminés dans des tubes capillaires sur un appareil Thomas-Hoover et ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été pris à chaque étape; en raison de la grande similitude entre les composés des différentes séries nous avons remarqué dans tous les cas les absorptions suivantes ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\text{C}=\text{O}$  (ester malonique)  $\sim 1740$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}=\text{O}$  acide malonique  $\sim 1720$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}=\text{O}$  (acide IV)  $\sim 1710$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}=\text{O}$  (lactone)  $\sim 1188, 1778$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{OH}$  (alcool)  $\sim 1058, 3350$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2-\text{OSO}_2-$  (tosylate)  $\sim 1178, 1360$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}=\text{O}$  (ester méthylique)  $\sim 1745$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}=\text{CH}_2$  (Allyle)  $\sim 1650$   $\text{cm}^{-1}$ . La résonance magnétique nucléaire nous a permis de déterminer précisément les conditions expérimentales optimales dans le cas des cyclisations et aromatisations.

### Halogenométhyles\* 1

**1-(Chloro-1 éthyl)-2 naphthalène 1b.** A une suspension de 6.5 g (1.17 mole) de  $\text{LiAlH}_4$  dans 100 ml d'éther anhydre on ajoute une solution de 76 g (0.52 mole) d'acétyl-2 naphthalène dans 500 ml d'éther anhydre, puis on chauffe à reflux 1 h. et détruit l'excès de  $\text{LiAlH}_4$  par l'acétate d'éthyle et l'eau. Après filtration des hydroxydes on sèche sur  $\text{MgSO}_4$  on évapore l'éther, et recristallise dans l'éthanol: 74 g d'(hydroxy-1 éthyl)-2 naphthalène,  $F = 72-73^\circ$  (éthanol), litt. (28)  $F = 72-74^\circ$ .

A une solution de 74 g (0.50 mole) de cet alcool dans 250 ml d'éther anhydre, on ajoute à  $0^\circ$  1 ml de pyridine et 72 g (0.60 mole) de  $\text{SOCl}_2$ . On chauffe 1 h à reflux, détruit l'excès de réactif par de l'eau glacée; la solution étherée de chlorure 1b est lavée à l'eau, avec une solution aqueuse de bicarbonate et de nouveau à l'eau. Après évaporation de l'éther, on le recristallise dans l'éther de pétrole ( $EG\ 60-90^\circ$ ): 76 g (92%),  $F = 65-66^\circ$ , litt. (28)  $F = 67^\circ$ .

**Brométhyl-2 méthyl-3 naphthalène 1c.** On porte à reflux pendant 2-3 h une mélange de 300 ml de  $\text{CCl}_4$ , 42 g (0.27 mole) de diméthyl-2,3 naphthalène, 42 g (0.24 mole) de NBS et 200 mg de peroxyde de benzoyle. On filtre la succinimide, évapore le solvant et recristallise deux fois dans un mélange éther de pétrole (Eb  $66-70^\circ$ )-éthanol (75:25): 40 g de bromure 1c,  $F = 101-102^\circ$ , litt. (30)  $F = 103-105^\circ$ .

**Bischlorométhyl-1,3 méthyl-5, benzène 1g.** La chloration du mésitylène selon<sup>3</sup> par un équivalent de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  donne 6-8% de chlorure 1d: Eb  $78-80^\circ$  sous 0.2 mm Hg,  $F = 41^\circ$  (éthanol), litt. 31  $F = 41.5^\circ$ . Son spectre de RMN montre un signal méthyle à 131 Hz, un signal méthylène à 260 Hz et deux signaux de protons aromatiques à 410 et 420 Hz, dans le rapport 3:4:2:1.

**Bisbromométhyl-1,3 méthyl-5 benzène 1g'.** (a) Bromation du mésitylène: On porte à reflux pendant  $\frac{1}{2}$  h un mélange de 60 g (0.50 mole) de mésitylène (préalablement distillé sur sodium), 200 ml de  $\text{CCl}_4$ , 89 g (0.50 mole) de NBS (préalablement séchée sous vide pendant 24 h et en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 200 mg de peroxyde de benzoyle et 200 mg d'azobisisobutyronitrile (tous deux fraîchement recristallisés), puis on ajoute autant de catalyseur et maintient le reflux pendant une autre  $\frac{1}{2}$  h. On filtre la succinimide, distille le  $\text{CCl}_4$  et fractionne sous pression réduite. On recueille 15 g de mésitylène non réagi et 57 g de bromométhyl-1 diméthyl-3,5 benzène (Eb  $56-58^\circ$  sous 0.2 Hg,  $F = 37^\circ$ , litt.<sup>32</sup>  $F = 37^\circ$ ). Le résidu (22 g) est recristallisé

\* Les halogénures 1a, 1d, 1c, et 1f proviennent de Aldrich Chem. Co.

dans l'éthanol et on recueille 17.5 g de bromure **1g'**:  $F = 60^\circ$ , litt.<sup>33</sup>  $F = 60^\circ$ . Les spectres de RMN des halogénures **1g** et **1g'** sont identiques.

(b) Bromation du bromométhyl-1 diméthyl-3,5 benzène: On procède selon le mode opératoire précédent en utilisant 53 g (0.265 mole) de bromométhyl-1 diméthyl-3,5 benzène fraîchement distillé, 47 g (0.265 mole) de NBS, 500 mg de peroxyde de benzoyle et 500 mg d'azobisisobutyronitrile. Après réaction et traitement habituel, on élimine par distillation 13 g de bromométhyl-1 diméthyl-3,5 benzène, non réagi. Le résidu solide (63 g) est recristallisé dans l'éthanol; 40 g de bromure **1g'**,  $F = 60^\circ$ .

### Ester maloniques 2

*Mode opératoire A.* Dans un ballon tricol de 2 l. équipé d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à décanter et d'une agitation mécanique, on dissout 11.5 g (0.50 atome gramme) de sodium dans 500 ml d'éthanol absolu, ramène la température à  $40-45^\circ$  et ajoute 110 g (0.50 mole) d'allylmalonate d'éthyle, puis 88 g (0.50 mole) de chlorométhyl-1 naphthalène en solution dans 100 ml d'éthanol absolu. On porte ensuite à reflux pendant une nuit (16 h en moyenne), distille l'éthanol et solubilise le chlorure de sodium dans 200 ml d'eau. Le milieu réactionnel est extrait 3 fois à l'éther; les extraits étherés sont lavés à l'eau et séchés sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant on fractionne sous pression réduite.

*Mode opératoire B.* On remplace l'éthanol par le *t*-butanol et suit le mode opératoire A.

*Mode opératoire C.* On suit le mode opératoire A, mais après l'addition de l'halogénure on laisse réagir à température ambiante.

*Mode opératoire D.* Selon le mode opératoire A, on effectue une condensation malonique entre 0.30 mole d'allylmalonate d'éthyle sodé et 0.10 mole de bishalogénométhylbenzène (Tableau 3).

TABLEAU 3. PREPARATIONS DES ESTERS MALONIQUES

Esters maloniques (2)	Eb(°) (mm Hg)	F(°)	No. de oper.	Rdt. %
Allyl (naphtyl-1 méthylmalonate d'éthyle ( <b>2a</b> ))	166-168° (0.3)		A	76
Allyl (naphtyl-2) 1 éthylmalonate d'éthyle ( <b>2b</b> )	156-158° (0.1)		B	70
Allyl (méthyl-3 naphtyl-2)-méthyl malonate d'éthyle ( <b>2c</b> )	156-158° (0.1)		C	75
Bis (dicarbéthoxy-2,2-pentène-4)-1,2 benzène ( <b>2d</b> )	176-178° (0.04)	49-50°	D	75
Bis (dicarbéthoxy-2,2-pentène-4)-1,3 benzène ( <b>2e</b> )	184-186° (0.15)		D	76
Bis (dicarbéthoxy-2,2-pentène-4)-1,4 benzène ( <b>2f</b> )		104-105°	D	70
Bis (dicarbéthoxy-2,2-pentène-4)-1,3 méthyl-5 benzène ( <b>2g</b> )	178-180° (0.07)		D	72

### Acides maloniques 3

*Mode opératoire A.* On porte pendant 16 h au bain-marie et sous vigoureuse agitation mécanique, un mélange de 68 g (0.20 mole) d'ester **2a**, 200 ml d'eau et 67 g (1.20 mole) de potasse en pastille. Après refroidissement les produits neutres sont extraits à l'éther et l'acide malonique, **3a**, libéré de son sel de potassium par acidification avec HCl, est recueilli par extraction à l'éther. Acide malonique **3a**: liquide visqueux incristallisable.

*Mode opératoire B.* Il ne diffère du mode opératoire A que par l'emploi d'une quantité de potasse et d'eau double par rapport à celle d'ester. Il s'applique à l'hydrolyse des esters **2d**, **2e**, **2f**, **2g**.

Acide malonique **3d**:  $F = 100-135^\circ$ , se décarboxyle vers  $160^\circ$ .

Acide malonique **3e**:  $F = 191-192^\circ$ , avec décarboxylation.

Acide malonique **3f**:  $F = 194-195^\circ$ , avec décarboxylation.

Acide malonique **3g**:  $F = 212-214^\circ$ , avec décarboxylation.

*Mode opératoire C.* Employé pour l'hydrolyse des esters **2b** et **2c**. Il ne diffère du mode opératoire A que par le remplacement des 200 ml d'eau par 200 ml d'éthanol aqueux à 50%.

Acide malonique **3b**: liquide visqueux incristallisable

Acide malonique **3c**: liquide visqueux incristallisable.

### Acides ethyleniques 4

Ils sont obtenus par décarboxylation des acides maloniques 3 par chauffage aux environs de  $200^\circ$  (ou au-delà de leur  $F$  si celui-ci est supérieur à  $200^\circ$ ) jusqu'à cessation du dégagement de  $CO_2$ .

TABLEAU 4. PREPARATIONS DES ACIDES ÉTHYLÉNIQUES

Acides éthyléniques (4)	Eb (°) (mm Hg)	F (°)	Rdt. %*
Acide (naphtyl-1)méthyl-2 pentène-4 oïque (4a)	168–170° (0.25)	72–73°	80
Acide (naphtyl-2)-1 éthyl-2 pentène-4 oïque (4b)	164–166° (0.2)	110–112°	78
Acide (méthyl-3) naphtyl-2 méthyl-2 pentène-4 oïque (4c)		109–111°	86
Bis (carboxy-2 pentène-4)-1,2 benzène (4d)	194–196° (0.07)		76
Bis (carboxy-2 pentène-4)-1,3 benzène (4e)	206–208° (0.2)		78
Bis (carboxy-2 pentène-4)-1,4 benzène (4f)		118–119°	
Bis (carboxy-2 pentène-4)-1,3 méthyl-5 benzène (4g)	212–214° (0.2)		77

\* Les rendements sont calculés par rapport à la quantité d'ester malonique 2.

Les acides 4a et 4b cristallisent après distillation. Les acides 4d, 4e et 4g sont distillés et ne cristallisent pas. Après décarboxylation les acides 4c et 4f se solidifient et ils sont recristallisés dans le méthanol (Tableau 4).

#### Cyclisation des acides éthyleniques 4

Les rendements ainsi que les constantes physiques des produits de cyclisation sont résumés dans le Tableau 5.

TABLEAU 5. PREPARATIONS DES ACIDES CYCLISÉS

Acides (5)	Mode opér.	Rdt %	F brut	F recr.
Acide méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrènedicarboxylique-3 (5a)	A B	60 35	138–142°	(156–157°)
Acide diméthyl-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrènedicarboxylique-2 (5b)	A B	78 40	104–107°	(117–121°)
Acide diméthyl-4,10 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrènedicarboxylique-2 (5c)	B	55	158–165°	(179–181°)
Acide diméthyl-1,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrènedicarboxylique-3,6 (5d)	C	95	220–225°	(238–242°)
Acide diméthyl-4,5 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracènedicarboxylique-2,7 (5e)	C	95	320°	
Acide diméthyl-4,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracènedicarboxylique-2,6 (5f)	C	95	320°	
Acide triméthyl-4,5,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracènedicarboxylique-2,7 (5g)	D	95	210–215°	

**Procédé A.** A une solution de 3.0 g d'acide 4 dans 15 ml d'acide acétique concentré, maintenue à 50°, on ajoute goutte à goutte 15 g du mélange  $H_2SO_4-H_3PO_4$  (50:50). On agite vigoureusement 3 h à 50°, puis dilue le milieu réactionnel avec 100 ml d'eau glacée et extrait les produits organiques au benzène. On sépare au moyen d'une solution de soude 10%, la lactone 6 de l'acide 5.

Nous avons retenu ce procédé pour la cyclisation des acides 4a et 4b.

**Procédé B.** On porte à reflux pendant 16 h une solution de 2.5 g d'acide 4 dans 25 ml de réactif de Bradsher. On dilue ensuite avec 100 ml d'eau et traite comme dans le cas précédent. Nous avons retenu ce procédé pour la cyclisation de l'acide 4c.

**Procédé C.** Il ne s'applique qu'à la cyclisation des acides 4d, 4e et 4f. A une suspension de 5.35 g (0.04) mole d' $AlCl_3$  dans 50 ml de  $CS_2$ , on ajoute goutte à goutte une solution de 3.02 g (0.01 mole) d'acide 4 dans 50 ml de  $CS_2$ , en maintenant une vigoureuse agitation mécanique. On abandonne 21 h à température ambiante et termine par 3 h de chauffage à reflux. On verse sur un mélange de 200 g de glace pilée et 50 ml d'HCl conc. extrait trois fois à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, extraite au bicarbonate aqueux afin de faire passer l'acide 5 sous forme de son sel de sodium, puis il est reprécipité par addition d'HCl conc.

**Procédé D.** On cyclise 14.2 g (0.045 mole) d'acide 4g selon le mode opératoire c; la seule modification

consiste à chauffer à reflux 3 h après l'addition de l'acide à la suspension de catalyseur. On traite de façon habituelle et obtient 13.5 g d'un composé acide fondant à 125–140° et qui est dissout à l'ébullition dans 200 ml d'acide acétique-eau (80:20). On recueille, à intervalle régulier sur un mois, les fractions suivantes: fraction 1: 1.3 g de F. 240°; fraction 2: 3.0 g de F. 180–195°; fraction 3: 0.9 g F. 170–185°; fraction 4: 1.3 g, F. 162–170°; fraction 5: 0.6 g F. 170–175°; fraction 6: 1.4 g, F. 125–130°; résidu 4.2 g obtenu par évaporation du solvant, F. 120–150°. Les fractions 2 et 3 sont recristallisées une seconde fois dans l'acide acétique dilué et l'on recueille 2.5 g d'acide triméthyl-4,5,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracènedicarboxylique-2,7 (5g) F = 205–210°. La composition des différentes fonctions a été suivie par RMN.

**Procédé E.** On ajoute lentement 60 g du mélange  $H_2SO_4-H_3PO_4$  à 6.04 g (0.02 mole) d'acide **4d** en maintenant la température entre 0 et 5°C ainsi qu'une vigoureuse agitation. Après la fin de l'addition du catalyseur, on porte le mélange à 50° pendant  $\frac{1}{2}$  h, puis ramène de nouveau à 0° et dilue avec 250 ml d'eau glacée. Les produits organiques sont extraits à l'éther, composés neutres et acides sont séparés au moyen d'une solution de soude à 10%.

La phase neutre (1.0 g, 16%) est une huile incolore qui cristallise lentement: dilactone **10d** (F = 101°, méthanol aqueux). On reprend la phase acide (5.0 g) par 50 ml de  $CCl_4$  glacé et l'on recueille en trois fois 1.56 g (26%) d'acide **5d** F = 238–242°. Après évaporation du  $CCl_4$  on obtient un huile jaune pâle (3.44 g, 58%): acide-lactone **11d** (IR  $C=O$  acide: 1710  $cm^{-1}$ ,  $C=O$  lactone: 1778  $cm^{-1}$ ).

## PREPARATION DES POLYMETHYLPHENANTHRENES ET POLYMETHYLANTHRACENES

### Mode opératoire type A

**Diméthyl-1,3 phénanthrène 10a.** L'acide **5a** est réduit, selon (1), en diméthyl-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène **9a**: F = 56–61° (brut), 64–65° (deux cristallisations dans le méthanol), rdt. 66% par rapport à l'acide **5a**. 3.22 g d'hydrocarbure **9a** et 1.00 g de Pd/C à 5% sont portés à 330–340° pendant une heure sous courant d'azote; après chromatographie sur alumine (éluant: éther de pétrole-éther diéthylique 95:5) on recueille 2.85 g de diméthyl-1,3 phénanthrène **10a**.

**Diméthyl-1,8 phénanthrène 12d.** Un mélange de 2.00 g de sel de potassium de l'acide **5d**, de 20 g de CaO et de 0.5 g de poudre de Cu est porté pendant 1 h à 350–400°; les produits organiques sont extraits à l'éther. Après évaporation de l'éther, le résidu est chromatographié sur une colonne d'alumine; on élue avec le mélange éther de pétrole-éther diéthylique (95:5) 0.54 g de diméthyl-1, 8 phénanthrène **12d**.

**Diméthyl-4,10 phénanthrène 15c.** Un mélange de 1.00 g de Se et de 1.00 g d'acide **5c** est porté à 300° pendant  $\frac{1}{2}$  h. L'huile résultante est chromatographiée sur alumine (éluant éther de pétrole pure); son spectre RMN montre que c'est un mélange de diméthyl-4,10 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène **14c** et de diméthyl-4,10 phénanthrène **15c**. On complète l'aromatisation par  $\frac{1}{2}$  h de chauffage à 330–340° sur Pd/C; une seconde chromatographie donne 0.32 g de diméthyl-4,10 phénanthrène **15c**.

**Triméthyl-1,2,4 phénanthrène 10b.** L'acide **5b** est réduit, selon le mode opératoire type A, en triméthyl-1,2,4 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène **9b** (liquide  $n_D^{25}$  1.5885, rdt. 64% par rapport à l'acide **5b**).

L'aromatisation de 1.70 g d'hydrocarbure **9b**, fournit 1.41 g de triméthyl-1,2,4 phénanthrène **10b**.

**Triméthyl-2,4,10 phénanthrène 10c.** L'acide **5c** est réduit, selon le mode opératoire type A, en triméthyl-2,4,10 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène **10c** (liquide, rdt. 63% par rapport à l'acide **5c**).

L'aromatisation de 0.95 g d'hydrocarbure **9c**, fournit 0.81 g de triméthyl-2,4,10 phénanthrène **10c**.

### Mode opératoire type B

**Tétraméthyl-1,3,6,8 phénanthrène 9d.** En raison de sa faible solubilité dans l'éther l'acide **5d** (6.04 g, 0.02 mole) est placé dans un soxhlet et extrait en continu par l'éther anhydre pendant 16 h; dans le ballon récepteur on a préparé au préalable une suspension de 1.56 g (0.04 mole) de  $LiAlH_4$  dans 250 ml d'éther anhydre. On hydrolyse par addition de 10 ml d'acétate d'éthyle et 10 ml d'eau. Après filtration des hydroxydes de lithium et d'aluminium on lave la solution étherée avec une solution de soude à 5%, puis à l'eau; on sèche sur  $MgSO_4$  et distille le solvant: alcool **6d** F = 160–166° (brut). On le dissout dans 70 ml de pyridine anhydre et ajoute 4.20 g de chlorure de tosylole en maintenant la température à  $-10^\circ$ . On abandonne une nuit à 0°, puis ajoute 100 ml d'eau, extrait trois fois à l'éther, lave les extraits étherés avec HCl 2N jusqu'à acidité des eaux de lavage, puis enfin à l'eau; on sèche sur  $MgSO_4$  et distille l'éther: tosylate **7d**, F = 158–164° (brut). Ce dernier est réduit par  $LiAlH_4$  (1.90 g, 0.05 mole) en procédant comme dans la réduction précédente. Après traitement habituel on obtient une huile jaune, purifiée par passage sur une

colonne d'alumine (éluant éther de pétrole Eb 30–60°): 2.90 g de tétraméthyl-1,3,6,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène **8d**; F = 64–65° (méthanol); rendement 60% par rapport à l'acide **5d**.

1.22 g d'hydrocarbure **8d** et 0.61 g de Pd/C à 5% sont portés à 330–340° pendant 1 h sous atmosphère d'azote; après chromatographie sur une colonne d'alumine (éluant éther de pétrole–éther diéthylique 95:5) on recueille 1.11 g de tétraméthyl-1,3,6,8 phénanthrène **9d**.

**Tétraméthyl-2,4,9,10 phénanthrène 13c.** Dans une suspension de 1.00 g de paraformaldéhyde, 1.75 g d'hydrocarbure **9c** et 20 ml d'acide acétique concentré, on fait barboter de l'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à dissolution totale de la paraformaldéhyde.<sup>5</sup> On laisse reposer le mélange 4 h à température ambiante (25–27°), en ballon bouché; au bout de ce laps de temps on filtre les cristaux qui ont commencé à se développer au bout d'une ½ h et progressivement envahi tout le ballon. Le précipité est lavé à l'eau, au bicarbonate et à l'eau. On recueille 2.00 g de cristaux de chlorométhyl-9 triméthyl-2,4,10 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène **11c** F = 102–103° (éther de pétrole Eb 30–60°), rdt. 93%.

Une suspension de 200 mg de Pd/C dans 2.30 g de dérivé chlorométhylé **11c** et 50 ml d'acétone est agité en atmosphère 7'd'hydrogène jusqu'à absorption de la quantité calculée d'hydrogène (195 ml). Après évaporation de l'acétone, on filtre le produit résiduel sur une petite colonne d'alumine et recueille 1.85 g de tétraméthyl-2,4,9,10-tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène **12c**.

L'aromatisation de 1.70 g d'hydrocarbure **12c**, fournit 1.45 g de tétraméthyl-2,4,9,10 phénanthrène **13c**.

**Tétraméthyl-1,3,6,8 anthracène 9e.** La réduction de l'acide **5c**, selon le mode opératoire type B, fournit un alcool **6e** (F = 154–158°, brut) dont le tosylate **7e** (F = 129–133° brut) est réduit en tétraméthyl-1,3,6,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracène **8e** (F = 83–85°, méthanol) rdt. 58% par rapport à l'acide **5e**. 1.10 g d'hydrocarbure **8e**, et 0.55 g de Pd/C à 5% sont portés pendant 1 h. à 280–300°, sous courant d'azote; par chromatographie sur une colonne d'alumine, on sépare 0.18 g d'hydrocarbure **8e** non aromatisé et 0.79 g (76%) de tétraméthyl-1,3,6,8 anthracène **9e**.

**Tétraméthyl-1,3,5,7 anthracène 9f.** La réduction de l'acide **5f** selon le mode opératoire type B, fournit un alcool **6f** (F = 134–139°, brut) dont le tosylate **7f** (F = 170–174°, brut) est réduit en tétraméthyl-1,3,5,7 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracène **8f** (F = 113–115°, méthanol), rdt. 62% par rapport à l'acide **5f**; 1.40 g d'hydrocarbure **8f** et 0.70 g de Pd/C à 5% sont portés pendant 1 h à 280–300°, sous courant d'azote; par chromatographie sur une colonne d'alumine on sépare 0.08 g d'hydrocarbure **8e** non aromatisé et 1.19 g (87%) de tétraméthyl-1,3,5,7 anthracène **9f**.

**Pentaméthyl-1,3,6,8,9 anthracène 9g.** La réduction de l'acide **5g** (F = 205–210°), selon le mode opératoire type B conduit au pentaméthyl-1,3,6,8,9 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracène **8g** (liquide), rdt. 70% par rapport à l'acide **5g**. On aromatise 1.20 g d'hydrocarbure **8g**, de façon habituelle, et recueille après chromatographie 0.27 d'octahydroanthracène **8g** et 0.70 g de pentaméthyl-1,3,6,8,9 anthracène **9g**, F = 76–78° puis 78.5–79°, après deux cristallisations dans le méthanol, les F des hydrocarbures et de leurs dérivés sont résumés dans le Tableau 6

TABLEAU 6.

Phénanthrènes	F	Picrate	Trinitrobenzoate	Références
Diméthyl-1,3	74,5–75	155–156	161–162	6, 7
Diméthyl-1,8	188–189	150–151	173–175	7, 8
Diméthyl-4,10	55.5–56	152–153	172–174	
Triméthyl-1,2,4,	55–55.5	150–151		9
Triméthyl-2,4,10	73.5–74	143–144	164–165	
Tétraméthyl-1,3,6,8	152–153	229–231	240–242	
Tétraméthyl-2,4,9,10	86.5–87	165–167	190–192	
<b>Anthracènes</b>				
Tétraméthyl-1,3,5,7	164–165	188–189	208–209	10, 11, 12
Tétraméthyl-1,3,6,8	164–165	195–196	197–199	
Pentaméthyl-1,3,6,8,9	79.5–80	183–184	195–196	

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> P. Canonne et A. Regnault, *Canad. J. Chem.* **45**, 1267 (1967).

- <sup>2</sup> A. Regnault, P. Canonne et L. C. Leitch, *Tetrahedron Letters*, 355 (1968).
- <sup>3</sup> P. Canonne et L. C. Leitch, *Canad. J. Chem.* **45**, 1761 (1967).
- <sup>4</sup> G. Darzens et A. Lévy, *C.R. Acad. Sci. Paris* **200**, 2187 (1935).
- <sup>5</sup> P. Canonne et J. M. Legot, sous presse.
- <sup>6</sup> J. C. Bardan, R. N. Adhya et K. C. Bhattacharyya, *J. Chem. Soc.* 1346 (1956).
- <sup>7</sup> R. D. Haworth, C. R. Mavin et G. Sheldrick, *Ibid.* 454 (1932).
- <sup>8</sup> W. Carruthers et A. G. Douglas, *Ibid.* 278 (1957).
- <sup>9</sup> J. Colonge et A. Domenech, *Bull. Soc. Chim., Fr.* 239 (1953).
- <sup>10</sup> R. M. Lagidze et N. R. Loladze *Zhi Obshch. Khim.* **32**, 1927 (1962).
- <sup>11</sup> W. Carruthers, *J. Chem. Soc.* 602 (1956).
- <sup>12</sup> M. Imoto, N. Kotani et T. Toda, *Polymer Reports* **71**, 34 (1954); *Chem. Abstr.* **61**, 11913 (1964).
- <sup>13</sup> W. S. Johnson, *Organic Reactions*, Vol. 11, p. 125. John Wiley, New York (1962).
- <sup>14</sup> S. Nagano, *Science, Tokyo* **19**, 134 (1949).
- <sup>15</sup> T. Yokotsuka, *J. Agr. Chem. Soc. Japan* **23**, 22 (1949).
- <sup>16</sup> K. Shishido et H. Nozaki, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **47**, 516 (1944); *Chem. Abstr.* **48**, 2016 (1954).
- <sup>17</sup> W. Reppe, *Annlu.* **596**, 1 (1955).
- <sup>18</sup> I. P. Tsukervanik et C. S. Kadyror, *Uzbek. Khim. Zh.* 45 (1960).
- <sup>19</sup> H. A. Bruson et J. W. Kroeger, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 36 (1940).
- <sup>20</sup> L. R. C. Barclay, dans G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. 2, part II, p. 931. John Wiley, New York.
- <sup>21</sup> I. P. Labunskii et I. P. Tsukervanik, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **80**, 369 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 5022 (1952).
- <sup>22</sup> L. R. C. Barclay dans G. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. 2, part II, p. 785. Joh Wiley, New York.
- <sup>23</sup> Ph. Durand, J. Parallo et N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2348 (1963).
- <sup>24</sup> A. Cornu, J. Ulrich et K. Persand, *Chim. Anal.* **47**, 357 (1965).
- <sup>25</sup> E. Wolthuis, *J. Org. Chem.* **26**, 2215 (1961).
- <sup>26</sup> H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultra-violet Spectroscopy*, p. 316. John Wiley, New York (1964).
- <sup>27</sup> H. Bouas-Laurent, *C.R. Acad. Sci. Paris* **260**, 3688 (1965).
- <sup>28</sup> R. G. R. Bacon, R. G. Guy et R. S. Irwin, *J. Chem. Soc.* 2437.
- <sup>29</sup> M. Kopp et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 30 (1951).
- <sup>30</sup> J. Lecocq, *Ann. Chim.* **12**, 3, 63 (1948).
- <sup>31</sup> A. Schonne, E. Braye et A. Bruylants *Bull. Soc. Chim. Belges*, **62**, 155 (1953).
- <sup>32</sup> R. R. Herr, T. Enkoji et J. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 766 (1951).
- <sup>33</sup> W. Reid et F. J. Koningstein, *Chem. Ber.* **92**, 2532 (1959).