

Synthèse de quatre méthyl (D_3) phénanthrènes et des dix diméthyl (D_3) naphthalènes*

P. DIZABO, M. F. MOUNEYRAC ET B. PASQUIER-CHENON
Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Faculté des Sciences
9, quai Saint-Bernard, Paris-V^e

L. C. LEITCH

Conseil National de Recherches, Ottawa (Canada)

Reçu le 3 juin 1966

ABSTRACT

The 1-, 2-, 3- and 9- trideuteriomethylphenantrenes and the 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8- and 2,6-di-(trideuteriomethyl)-naphthalenes with high isotopic purity were prepared from the corresponding bromophenanthrenes and dibromonaphthalenes and trideuteriomethyl bromide through the lithium derivatives. 2,7- and 2,3-Dimethylnaphthalenes were obtained by reduction of the corresponding diesters with lithium aluminium deuteride to the diols, conversion of the latter to the chlorides and then reductive dechlorination.

RÉSUMÉ

Les méthyl (D_3)-1, -2, -3, et -9 phénanthrènes, les diméthyl (D_3)-1,3 -1,4 -1,5 -1,6 -1,7 -1,8 et -2,6 naphthalènes, de haute pureté isotopique, ont été préparés à partir des bromophénanthrènes ou des dibromonaphthalènes et du bromure de méthyl (D_3) par l'intermédiaire du dérivé lithié. Les diméthyl (D_3) -2,7 et -2,3 naphthalènes sont obtenus par réduction du diester correspondant à l'aide du deutériure de lithium-aluminium, chloruration du diol et réduction déshalogénante.

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études faites au Laboratoire sur les hydrocarbures aromatiques^(10, 13, 18). Le but des synthèses effectuées est l'étude des spectres de vibrations des dix diméthyl-naphthalènes et de quatre monométhyl-phénanthrènes^(14, 23).

* Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat 062-64-7 RISF avec Euratom.

Les composés non marqués sont connus depuis longtemps ^(15, 24, 29). Plus récemment, Bailey et ses collaborateurs ⁽⁶⁾ ont publié la synthèse de tous les diméthylnaphtalènes, et Bachman celle des méthylphénanthrènes ^(2, 3, 4, 5). Les méthodes utilisées ne conviennent généralement pas pour les homologues deutériométhylés :

1) Les réactions faisant intervenir un acide de Lewis (Friedel et Craft, Chlorométhylation) risquent de provoquer des échanges isotopiques.

2) La fixation d'une chaîne succinique sur un noyau aromatique mono ou bis trideutérométhylés, par l'intermédiaire du dérivé cadmié introduit un composé marqué au départ, ce qui entraîne un mauvais rendement par rapport au composé deutérié.

3) La réduction des esters, anhydrides, chlorures d'acides carboxyliques à l'aide du deutériure de lithium aluminium, suivie d'une réduction après halogénéation de l'alcool, donne un rendement faible par rapport au deutériure de lithium aluminium; de plus, la méthode est susceptible d'entraîner une dilution isotopique lors de la réduction déshalogénante; toutefois, cette synthèse n'est pas à éliminer a priori, et sera utilisée quand une autre méthode ne sera pas applicable et si l'acide correspondant est d'accès facile.

4) L'introduction du groupement CD₃ à l'aide d'un dérivé halogéné par réaction de Wurtz-Fittig ou de Grignard donne aussi un mauvais rendement par rapport au composé deutérié de départ, sauf dans le cas du méthyl-9 phénanthrène ⁽⁵⁾.

La réduction du groupement trichlorométhyle ⁽²⁶⁾ n'a pu être utilisée car les bis (trichlorométhyl) naphtalènes et les trichlorométhyl phénanthrènes ne sont pas connus ou sont d'accès difficile.

Les composés trideutérométhylés envisagés peuvent être préparés par échange isotopique. Ce procédé n'a pas été adopté car la réaction n'est pas spécifique ⁽²⁷⁾.

MÉTHODES CHOISIES

La méthode généralement retenue s'inspire de celle qui nous a permis de synthétiser les deux monométhyl(D₃) naphtalènes et le diméthyl(D₃)-1,2 naphtalène ⁽¹³⁾ à partir des bromonaphtalènes ou du méthyl(D₃)-2 bromo-1 naphtalène, et du bromure de méthyle (D₃) par l'intermédiaire du dérivé lithié. Il est nécessaire de préparer préalablement les bromophénanthrènes et les dibromonaphtalènes; il faut, de plus, que la lithiation et la méthylation se fasse avec un assez bon rendement par rapport au bromure de méthyle (D₃). La double lithiation du naphtalène a déjà été utilisée par Letsinger et ses collaborateurs ⁽²⁰⁾ pour préparer l'acide naphtalène dioïque-1,8 à partir du dibromo-1,8 naphtalène.

Effectivement, nous avons appliqué cette méthode pour la préparation des

méthyl(D₃)-1, -2, -3 et -9 phénanthrènes et des diméthyl(D₃)-1,3, -1,4, -1,5, -1,6, -1,8 et 2,6 naphthalènes. Au cours de ces synthèses, nous n'avons jamais mis en évidence de réactions de métallation sur un carbone non halogéné⁽¹⁹⁾. Le taux isotopique des produits préparés est celui du bromure de méthyl(D₃)commercial (tableau 1).

Pour le diméthyl-2,3 naphthalène, cette méthode ne peut être employée; en effet, Mann et ses collaborateurs⁽²¹⁾ et Wolthuis⁽³⁰⁾ ont montré que l'action du *n*-butyl lithium sur l'ortho-diiodobenzène donne des composés d'addition par l'intermédiaire du « benzyne ». Enfin, plusieurs essais de dilithiation et de diméthylation du dibromo-2,7 naphthalène ont montré que, si la dilithiation se fait en 24 heures avec un bon rendement, la réaction de diméthylation aboutit à l'acide méthyl-2 naphthoïque-7 après carbonatation, le diméthyl-naphthalène n'apparaissant qu'à l'état de traces.

Les isomères -2,3 et -2,7 ont donc été obtenus par la réduction des diesters correspondants; la même méthode employée pour le diméthyl-1,8 naphthalène a donné lieu à la formation d'une petite quantité d'acénaphène.

Pour l'isomère -1,7, le dérivé dibromé nécessaire n'ayant pu être préparé de façon simple, la dilithiation n'a pas été essayée. Nous avons donc synthétisé le diméthyl(D₃)-1,7 naphthalène à partir de la bromo-7 tétralone⁽²²⁾; on obtient, dans une première étape, le bromo-7 méthyl(D₃)-1 naphthalène.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS ET DES ACIDES NAPHTALÈNES DIOÏQUES -2,3 ET -2,7

L'obtention des bromo-1,2,3 et 9 phénanthrènes a déjà été décrite⁽¹⁰⁾.

Le dibromo-1,4 naphthalène est un produit commercial.

Les isomères dibromés en position -1,5, -1,8 et -2,7 s'obtiennent facilement par double diazotation et réaction de Sandmeyer, à partir des diamino-naphthalènes correspondants.

Pour le dérivé -2,6, le diamino -2,6 naphthalène n'existant pas dans le commerce, nous avons préféré à la méthode précédente la bromuration du β aminonaphthalène⁽¹¹⁾ suivi d'une réduction déshalogénante et d'une réaction de Sandmeyer.

Les dibromo-1,3 et -1,6 naphthalènes se préparent facilement par bromuration des monoaminonaphthalènes suivie d'une diazotation hydrogénante^(11, 12). Nous avons obtenu un rendement nettement supérieur à celui publié par Clauss⁽¹¹⁾.

Nous avons tenté de préparer le dibromo-1,7 naphthalène par bromuration directe du β bromonaphthalène⁽¹⁾. Cette bromuration, effectuée dans l'acide acétique, dans le sulfure de carbone ou dans le tétrachlorure de carbone, donne naissance à un mélange liquide de dérivés dibromés difficilement séparables. En l'absence de tout solvant, nous avons obtenu un composé solide dont le point de fusion après recristallisation dans l'alcool méthylique était seulement 61 °C⁽⁹⁾; une chromatographie en phase gazeuse a montré qu'il s'agissait unique-

ment de dérivés dibromés, non séparables par cette technique. Le mélange a alors été diméthylé à l'aide du *n*-butyl lithium et du bromure de méthyle. Le spectre infrarouge du mélange diméthylé obtenu a montré que l'on était en présence des seuls isomères -1,6 et -1,7. Le dosage relatif de ces dérivés a été effectué à l'aide des coefficients d'extinction moléculaire des bandes caractéristiques à 822 cm^{-1} d'une part, et à 789 cm^{-1} et 814 cm^{-1} d'autre part. La moyenne des mesures a donné 28% d'isomère -1,6 et 72% d'isomère -1,7.

Les acides naphthalène-dioïques -1,8 et -2,3 sont des produits commerciaux. Quant à l'acide naphthalène-dioïque -2,7, comme nous l'avons déjà dit, il se forme facilement à partir du dérivé dibromé correspondant par double lithiation et carbonatation.

Pour mener à bien notre étude spectrométrique, il nous a été nécessaire de préparer également les méthyl-2, méthyl (D_3)-1 et méthyl-1, méthyl (D_3)-8 naphthalène. Le premier a été synthétisé de la même façon que le diméthyl(D_3)-1,2 naphthalène ⁽¹³⁾ à partir du bromo-1 méthyl-2 naphthalène; quant au second, il s'obtient facilement de la même façon à partir du bromo-8 méthyl-1 naphthalène préparé selon la méthode de Fieser ⁽¹⁶⁾

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Méthyl (D_3) phénanthrènes

Dans un ballon à deux cols muni d'un puits thermométrique et relié à une rampe à vide par l'intermédiaire d'un réfrigérant à basse température, une solution dans $A\text{ cm}^3$ d'éther sec (tableau ci-dessous) de 35 millimoles de bromophénanthrène est agitée et refroidie entre -20°C et -10°C , puis additionnée de 58 millimoles de *n*-butyl lithium. Le mélange, vigoureusement agité pendant

TABLEAU I

Méthyl (D_3) Phénanthrène	A cm^3	B heure	Rendement brut	Rendement après purification	Taux isotopique	F $^\circ\text{C}$
CD_3 -1	70 cm^3	4	95%	80%	> 98% (a)	119 - 119,6
CD_3 -2	100 cm^3	3	90%	50%	$\left. \begin{array}{l} D_3\ 98,9\% \\ D_2\ 1\% \\ D_0\ 0,1\% \end{array} \right\}$ (b)	54,2- 54,6
CD_3 -3	70 cm^3	3	89%	50%	> 98% (a)	60 - 60,7
CD_3 -9	70 cm^3	3	89%	50%	> 98% (a)	89,9- 90,2

(a) Mesuré par RMN.

(b) Mesuré par spectrométrie de masse.

25-30 minutes, se réchauffe progressivement et est maintenu à une température inférieure à 10°C pendant B heures (tableau ci-dessus) puis refroidi à environ -70°C; après avoir fait le vide jusqu'à la tension de vapeur de l'éther, le bromure de méthyl (D₃) (35 millimoles) est ajouté par distillation. Une agitation rapide et une température de 5 à 10°C sont maintenues pendant 3 heures. La solution est refroidie à -50°C et carbonatée. Après hydrolyse, l'éther est distillé et le résidu soumis à un entraînement à la vapeur d'eau.

Les méthyl-2, -3, et -9 phénanthrènes sont purifiés par chromatographie en phase vapeur (silicone Dow 11,6 m, 210-260°C). Pour l'isomère-1, une purification par cristallisation dans l'alcool suffit.

Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

Dibromo-2,4 amino-1 naphthalène

Un litre d'acide glacial et 28 g d' amino-1 naphthalène sont versés dans un bécher de trois litres. Une solution de 61 g de brome dans un litre d'acide acétique glacial est ajoutée d'un coup; il se forme un précipité jaune pâle de dérivé dibromé. Après retour à la température du laboratoire, le précipité est essoré sur un buchner, lavé à l'acide acétique et séché. 50 g de produit brut sont isolés.

Dibromo-1,3 naphthalène

30 g de bromhydrate de dibromo-2,4 amino-1 naphthalène sont mis en suspension dans 200 cm³ d'acide hypophosphoreux à 50% additionnés de 50 cm³ d'eau et refroidis à +5°C. Par petites portions, 10 g de nitrite de sodium sont ajoutés en agitant et maintenant la température inférieure à 10°C. Le mélange réactionnel est conservé quelques heures à 5°C, puis 12 heures à température ambiante. Le solide rose est lavé avec un mélange à 75% d'alcool méthylique et d'eau. Le produit, distillé dans un tube de Späth est un solide jaune pâle fondant à 59°-60°C (littérature : 64°C). Le rendement est 62%.

Dibromo-1,5 -1,8 et -2,7 naphthalènes

Ces composés sont préparés à partir des dérivés diaminés correspondants par réaction de Sandmeyer.

Une solution de 12,6 g de nitrite de sodium dans 50 cm³ d'eau est versée, en une seule fois, dans un erlenmeyer de 1 litre contenant 14,4 g de diamino naphthalène pulvérisés, en suspension dans 160 cm³ d'acide bromhydrique à 60% et 250 g de glace pilée. La température du mélange, violemment agité pendant quelques minutes, ne doit pas dépasser 0°C. Le didiazoïque ainsi formé est versé dans une solution refroidie à 0°C contenant 125 g de bromure cuivreux fraîchement préparé et 300 cm³ du même acide bromhydrique. Le mélange est ensuite chauffé une heure au bain-marie; puis le dérivé dibromé est isolé par entraînement

à la vapeur. Le produit solide est traité avec une solution de potasse alcoolique à 2%, pour éliminer les naphols formés, puis recristallisé dans l'alcool méthylique et enfin sublimé. Les rendements et points de fusion des dibromonaphtalènes sont les suivants :

Isomère	Rendement	Point de fusion	Littérature (9)
-1,5	30%	130-131 °C	131 °C
-1,8	20%	102-103 °C	109 °C
-2,7	35%	138-139 °C	141 °C

Dibromo-1,6 amino-2 naphthalène

Une solution de 66 g de brome dans 500 cm³ d'acide acétique glacial est ajoutée en une seule fois dans un béccher de deux litres contenant 28 g de β naphtylamine et 500 cm³ d'acide acétique. Une forte agitation est maintenue jusqu'au retour à température ambiante. Le précipité séparé par filtration est lavé avec un peu d'acide acétique puis avec de l'ammoniaque diluée. Le produit gris pâle isolé (52 g) fond à 113-115 °C, après une première cristallisation dans l'acide acétique et, à 118-120 °C, après une seconde. (Litt. : F = 122-3 °C) (17).

Dibromo-1,6 naphthalène

On refroidit à 5 °C quinze grammes de dibromo-1,6 amino-2 naphthalène recristallisé, en suspension dans 100 cm³ d'acide hypophosphoreux à 50%. On ajoute, en agitant fortement, 5 g de nitrite de sodium par petites portions. La température monte rapidement vers 22 °C. Après filtration, le produit orange est redissous dans l'éther et la solution filtrée. Après évaporation de l'éther, le dérivé dibromé est sublimé. 10 g de solide jaune, fondant à 56-57 °C sont isolés. Une autre préparation effectuée sur 8,5 g de dibromo-1,6 amino-2 naphthalène a donné 6 g de dérivé dibromé fondant à 59-60 °C (Litt : F = 61 °C) (9). Rendement : 74%.

Bromo-6 amino-2 naphthalène

La dibromuration de la β naphtylamine est faite comme précédemment à partir des mêmes quantités, dans un ballon de 2 l équipé d'un réfrigérant à reflux. Une monodéshalogénéation est effectuée ensuite sans séparation du dérivé dibromé : quand la dibromuration est terminée, 25 cm³ d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel que l'on chauffe à reflux. Ce mélange noircit puis se décolore et devient jaune. 50 cm³ d'acide bromhydrique concentré sont ajoutés ainsi que 60 g d'étain, en trois portions, à une demi-heure d'intervalle. L'ébullition est maintenue pendant trois heures. Le mélange réactionnel est filtré après refroidissement. Le bromhydrate de bromo-6 amino-2 naphthalène est purifié par lavage du précipité à l'éther. 52 g sont isolés. Une petite portion, traitée à l'ammoniaque diluée, puis sublimée, fond à 127-128 °C (17).

Dibromo-2,6 naphthalène

Une solution de 7,8 g de nitrite de sodium dans 50 cm³ d'eau est versée en une seule fois dans un erlenmeyer de 1 l contenant, violemment agités, 100 cm³ d'acide bromhydrique à 60%, 34 g de bromhydrate de bromo-6 amino-2 naphthalène brut et 300 g de glace pilée. L'agitation est poursuivie pendant cinq minutes, la température ne dépassant pas -5°C. Le diazoïque est alors versé dans une solution formée de 160 g de bromure cuivreux et de 400 cm³ d'acide bromhydrique. Le mélange est chauffé au bain-marie pendant une heure. Le dérivé naphthalénique est isolé par entraînement à la vapeur, puis recristallisé dans l'alcool méthylique. 6 g de dibromo-2,6 naphthalène fondant à 158-9° sont récupérés (rendement : 32%)⁽⁹⁾.

Diméthyl (D₃)-1,3 -1,4 -1,5 -1,6 -1,8 et -2,6 naphthalènes

Dans un ballon à deux cols muni d'un puits thermométrique et relié à une rampe à vide par l'intermédiaire d'un réfrigérant à doigt froid, une solution dans 100 cm³ d'éther sec de 7,15 g de l'isomère de dibromo naphthalène convenable est agitée et refroidie à -10°C puis additionnée de A millimoles (tableau ci-dessous) de *n*-butyl-lithium. En quinze minutes environ, le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à -78°C, puis, après avoir fait le vide jusqu'à la tension de vapeur de l'éther, 2,7 cm³ de bromure de méthyle (D₃) sont ajoutés par distillation et condensation. L'agitation est poursuivie pendant un temps *t*, variable avec l'isomère, la température ne dépassant pas +10°C. Le mélange est ensuite carbonaté, l'éther distillé et le produit, entraîné à la vapeur, est extrait au pentane et distillé dans un tube de Späth. Les isomères diméthylnaphthalènes liquides sont purifiés par chromatographie en phase vapeur sur colonne de 6 m à huile de silicone SE 30 sur celite, entre 150 et 200°C à l'aide d'un appareil Aérogaph Autoprep A 700 avec programme de température; les isomères solides sont purifiés par cristallisation dans l'alcool méthylique puis sublimation. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Isomère	A	<i>t</i> heures	Rendement %	n_D^{20} composé marqué	n_D^{20} composé non marqué	F (°C)	F (°C) littérature
-1,3	100	5	43	1,6065	1,6085		
-1,4	120	3	40	1,6107	1,6127		
-1,5	100	5	65			81	81 ⁽⁶⁾
-1,6	100	5	35	1,6038	1,6078		
-1,8	140	19	20			62	63 ⁽⁸⁾
-2,6	110	5	35			109-110	110-111 ⁽⁸⁾

Acide naphthalène dioïque-2,7

Dans un ballon de 500 cm³, une solution étherée de 40 millimoles de *n*-butyllithium est ajoutée en une seule fois à 4 g de dibromonaphtalène dissous dans 100 cm³ d'éther. Le mélange est agité pendant 24 heures à une température inférieure à 10 °C puis carbonaté, hydrolysé et acidifié par l'acide chlorhydrique. Un précipité est séparé par filtration puis redissous dans 100 cm³ de potasse à 10%. Cette solution est filtrée puis acidifiée jusqu'à pH 2. Le précipité isolé est lavé avec 10 cm³ d'eau puis séché sous vide; on obtient 2,2 g (rendement 66%). F > 250 °C.

Diesters méthyliques des acides naphthalènes dioïques-2,3 et -2,7

Un ballon de 100 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux et contenant 2,2 g de diacide, 3,5 cm³ d'alcool méthylique et 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré est chauffé à reflux pendant quatre heures. Le mélange est dilué dans 200 cm³ d'eau puis alcalinisé jusqu'à pH 8 avec une solution de carbonate de sodium. Le précipité, après filtration, est lavé deux fois à l'eau, puis séché sous vide. Le rendement est 71% pour l'isomère -2,7 (F = 134°C), 79% pour l'isomère -2,3 (F = 46-47°C).

Bis chlorométhyl (D₂)-2,7 naphthalène

Un ballon de 250 cm³ à une tubulure, contenant 125 cm³ d'éther sec et 1,4 g de deutériure de lithium aluminium, est surmonté d'un petit soxhlet dont la cartouche contient 3,5 g de diester. Le chauffage est réglé de telle sorte qu'il y ait un siphonnage toutes les dix minutes. Le reflux est maintenu deux heures après addition totale du diester. Le mélange est hydrolysé, après refroidissement, avec de l'éther humide, puis transvasé dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux contenant 200 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. L'ébullition est maintenue pendant cinq heures. Le précipité est ensuite filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'hexane. Le point de fusion est 130-131 °C (rendement 70%). Le dosage du chlore donne 31,67% (calculé : 32,25%).

Diméthanol (D₂)-2,3 naphthalène

Un ballon à deux tubulures équipé, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un agitateur magnétique, contient 2,3 g de deutériure de lithium aluminium et 50 cm³ d'éther sec. On verse, en une demi-heure, une solution étherée de 9,8 g d'ester diméthylique de l'acide naphthalène dioïque-2,3. L'ébullition est ensuite entretenue pendant deux heures. Le mélange est hydrolysé avec un peu d'éther saturé d'eau, puis 50 cm³ d'acide sulfurique à 10% sont ajoutés. Par filtration, le di-alcool ainsi précipité est récupéré; l'alcool demeuré en solution dans la phase étherée est ensuite isolé par évaporation. Ces deux frac-

tions sont traitées à l'éther dans un soxhlet. Après évaporation de l'éther, le solide est recristallisé dans l'eau. Après séchage sous vide, celui-ci pèse, 6,2 g et fond à 156-7°C (rendement 83%).

Bis chlorométhyl (D₂)-2,3 naphthalène

Un ballon de 250 cm³ équipé d'un réfrigérant contient 150 cm³ d'acide chlorhydrique et 3,5 g de diméthanol (D₂)-2,3 naphthalène. Le mélange est chauffé à reflux pendant cinq heures et filtré après refroidissement; le précipité, lavé à l'eau puis séché, est recristallisé dans l'hexane. Le bis-chlorométhyl-2,3 naphthalène obtenu fond à 122-3°C (rendement 84%).

Diméthyl (D₃)-2,3 et -2,7 naphthalène

Un ballon de 500 cm³ contient 30 cm³ d'acide acétique (D) fraîchement préparé, 14 g de zinc et 40 cm³ d'éther sec. A l'aide d'une ampoule à brome, 2,7 g du bis-chlorométhyl naphthalène correspondant dissous dans 150 cm³ d'éther sec sont ajoutés en 90 minutes au mélange acide, maintenu à 0°C et vivement agité à l'aide d'un barreau magnétique. L'agitation est poursuivie pendant trois heures, tandis que la température monte lentement jusqu'à la température ambiante. La solution est filtrée, neutralisée avec une solution de carbonate de sodium à 10%. Le dérivé diméthylque est extrait au pentane puis sublimé. Ces échantillons ont été dosés par spectrographie de masse.

Isomère	Rendement	F	Littérature (6)	Dosage isotopique %		
-2,3	74%	103°C	104-105°C	96,4 D ₃	1,8 D ₂	1,8 D ₀
-2,7	77%	95-96°C	96-97°C	97,8 D ₃	0,6 D ₂	1,6 D ₀

Bromo-8 amino-1 naphthalène

Préparation de Fieser⁽¹⁶⁾. Rendement 20%. F = 87,6°C (Fieser : 87-88°C).

Bromo-1 iodo-8 naphthalène

Préparation de Fieser⁽¹⁶⁾. Rendement 68%. F = 94-95°C (Fieser : 99-100°C).

Bromo-1 méthyl-8 naphthalène

Préparation de Fieser⁽¹⁶⁾. Rendement 73%. F = 77,5°C (Fieser : 77-78°C).

Méthyl (D₃)-1, méthyl-2 naphthalène et méthyl (D₃)-1 méthyl-8 naphthalène

La méthylation est effectuée comme précédemment, à partir de 25 millimoles de dérivé bromé dans 50 cm³ d'éther sec. Une solution étherée (de B millimoles de *n*-butyl lithium (tableau ci-dessous) est ajoutée au dérivé bromé

dissous dans l'éther et refroidi à -10°C . Après quinze minutes d'agitation, la température est abaissée à -78°C et l'on fait le vide jusqu'à la tension de vapeur de l'éther. On ajoute par distillation $1,4\text{ cm}^3$ de bromure de méthyle (D_3). L'agitation est poursuivie pendant cinq heures pour le dérivé -1,2 ou vingt quatre heures pour le dérivé -1,8, la température n'excédant pas $+10^{\circ}\text{C}$. Après carbonatation, hydrolyse, entraînement à la vapeur et extraction au pentane, l'isomère -1,2 est distillé dans un tube de Späth et purifié comme l'isomère -1,3 par chromatographie en phase vapeur; l'isomère -1,8, est recristallisé dans l'alcool méthylique et sublimé.

Isomère	B millimoles	Rendement	n_{D}^{20}	n_{D}^{20} (littérature) produits non marqués	F	littérature
CD_3 -1 CH_3 -2	50	63,5%	1,6120	1,6140 ou 1,6164 ⁽⁶⁾		
CD_3 -1 CH_3 -8	70	55%			59	63°C ⁽⁹⁾

Ester diéthylique de l'acide naphthalénoïque-1,8

Préparation de Weinheimer, Simon et Kantor ⁽²⁸⁾, à l'aide du sel d'argent de cet acide et de l'iodure d'éthyle. Rendement et point de fusion identiques.

Diméthanol-1,8 naphtalène

Préparation de Bergmann et Szmuszkovicz ⁽⁷⁾ à partir du diester diéthylique. Rendement 89% contre 95% annoncé par les auteurs. La réduction de l'anhydride naphtalique d'après la méthode de Boekelheide et Vick ⁽⁸⁾ a donné le diméthanol-1,8 naphtalène avec un rendement de 77%. $F = 157$ - 158°C .

Bis chlorométhyl-1,8 naphtalène

Méthode de Boekelheide et Vick ⁽⁸⁾ qui utilise l'acide chlorhydrique concentré à 0°C . Rendement 80% contre 93% indiqué. Point de fusion identique : 90°C .

Diméthyl-1,8 naphtalène

La réduction a été faite dans les mêmes conditions que celle des bis chlorométhyl-2,3 et -2,7 naphtalène avec un rendement de 60%. $F = 62,5^{\circ}\text{C}$.

Bromo-7 tétralone

Ce composé est préparé d'après la méthode de Newman ⁽²²⁾.

Bromo-7 méthyl (D_3)-1 dihydro-3,4 naphtalène

a) Ce composé a été préparé, avec un rendement voisin de 86%, par action de l'iodure de méthyl (D_3) magnésium sur la cétone, suivant la méthode décrite

par Fieser ⁽¹⁶⁾. Le liquide huileux obtenu est distillé sous vide, la fraction distillant entre 98°C et 109°C recueillie.

b) Une seconde préparation a été faite à partir du bromure de méthyl (D_3) magnésium ⁽²²⁾. Le très faible rendement obtenu s'explique sans doute par la présence de tétrachlorure de carbone dans le bromure de méthyle (D_3) commercial.

Bromo-7 méthyl (D_3)-1 naphthalène

Suivant la méthode de Newman, la déshydrogénation de 7 g bromo-7 méthyl (D_3)-1 dihydro-3,4 naphthalène a été effectuée à l'aide de 160 g de chloranil. Le bromo-7 méthyl (D_3)-1 naphthalène est ensuite distillé dans un tube de Späth; on trouve 6,2 g d'un produit jaune brun. Le chromatogramme analytique sur colonne de silicone SE 30 ne présente qu'un pic.

Diméthyl (D_3)-1,7 naphthalène

La méthylation, comme pour le méthyl (D_3)-1 méthyl-2 naphthalène, est effectuée à partir de 5,2 g de dérivé bromé. Le diméthyl (D_3) naphthalène est ensuite isolé par entraînement à la vapeur puis distillé dans un tube de Späth et purifié par chromatographie en phase gazeuse (rendement 40%).

Nous remercions les Laboratoires : Esso à Mont-Saint-Aignan, et C.E.N. à Grenoble qui ont effectué très aimablement les dosages isotopiques des produits synthétisés.

BIBLIOGRAPHIE

1. ARMSTRONG, H. E. et ROSSITER, E. C. — *Chem. News*, **65** : 58 (1892).
2. BACHMAN, W. E. et ANDERSON, A. G., Jr — *J. Org. Chem.*, **13** : 297 (1949).
3. BACHMAN, W. E. et CORTES, G. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, **65** : 1329 (1943).
4. BACHMAN, W. E. et EDGERTON, R. F. — *J. Org. Chem.*, **15** : 1119 (1950).
5. BACHMAN, W. E. — *J. Am. Chem. Soc.*, **56** : 1363 (1934).
6. BAILEY, A. S., BRUYANT, K. C., HANCOCK, R. A., MORREL, S. H. et SMITH, J. C. — *J. Inst. Pet.*, **33** : 503 (1947).
7. BERGMANN, E. D. et SZMUSZKOVICZ, J. — *J. Am. Chem. Soc.*, **75** : 2760 (1963).
8. BOEKELHEIDE, V. et VICK, G. K. — *J. Am. Chem. Soc.*, **78** : 653 (1956).
9. CHATT, J. et WYNNE, W. P. — *J. Chem. Soc.*, 33 (1943).
10. CHENON, B., LEITCH, L. C., RENAUD, R. N. et PICHAT, L. — *Bull. Soc. Chim. France*, **38** (1964).
11. CLAUSS, A. et PHILIPPON, O. — *J. Prakt. Chem.*, **43** : 47 (2) (1891).
12. CONSDEN, R. et KENYON, J. — *J. Chem. Soc.*, 1591 (1935).
13. DIZABO, P. et LEITCH, L. C. — *Bull. Soc. Chim. France*, 571 (1962).
14. DIZABO, P. — Thèse, Paris (1965).
15. ELSEVIER'S Encyclopedia of organic Chemistry. Elseviers Publi. Cy. New York, **13**, III, 798 (1946).
16. FIESER, L. F. et SELIGMAN, A. M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 3645 (1954).
17. FRANZEN, H. et STAUBBE, G. — *J. Prakt. Chem.*, **101** : 58 (2) (1921).

18. FUSON, N. et JOSIEN, M. L. — *J. Am. Chem. Soc.*, **78** : 3049 (1956).
19. GILMAN, H. *Organic réactions*, **8**, p. 258 (1954).
20. LETSINGER, R. C., GILPIN, J. A. et VULLO, W. J. — *J. Org. Chem.*, **27** : 672 (1962).
21. MANN, F. G., HEANEY, H. et MILLAR, I. T. — *J. Chem. Soc.*, **1** (1956).
22. NEWMANN, M. S. et SESHADRI, S. — *J. Org. Chem.*, **27** : 76 (1962).
23. PASQUIER-CHENON, B. Thèse, Paris (1965).
24. REINGRUBER, F. — *Ann.*, **206** : 367 (1881).
25. RENAUD, R., KOVACHIC, D. et LEITCH, L. C. — *J. Can. Chem.*, **39** : 21 (1961).
26. RENAUD, R. et LEITCH, L. C. — *J. Can. Chem.*, **34** : 98 (1956).
27. SHATENSSTEIN, A. I. — Isotopic exchange and the replacement of hydrogen in organic chemistry, Consultants Bureau, New York (1962).
28. WEINKEIMER, A. J., KANTOR, S. W. et HAUSER, C. R. — *J. Org. Chem.*, **18** : 801 (1953).
29. WEISSBERGER, R. et KRUBER, O. — *Ber.*, **52** : 346 (1919).
30. WOLTHUIS, E. — *J. Org. Chem.*, **26** : 2215 (1961).