

SUR L'OBTENTION DE DERIVES DU PENTA- ET DE L'HEXAHÉLICÈNES PAR LA REACTION DE  
CYCLISATION DE HEWETT. MISE EN EVIDENCE D'UNE NOUVELLE REACTION DE  
TRANSPOSITION <sup>1)</sup>

D. BOGAERT-VERHOOGEN et R.H. MARTIN

Service de Chimie Organique Fac.Sc., Université Libre de Bruxelles, 50, Av.F.D.  
Roosevelt - Bruxelles 5 - Belgique

(Received 6 June 1967)

En étudiant la cyclisation de l'acide  $\beta$  (1-bromo-2-naphtyl)- $\alpha$  (1-naphtyl) acrylique (I) par la méthode de HEWETT <sup>2)</sup> (fusion potassique à 240-270°), nous avons observé la formation de trois acides : l'acide attendu (VIII), un acide isomère (VII) résultant d'une transposition non encore décrite et un acide non identifié.

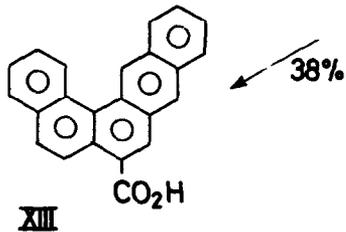
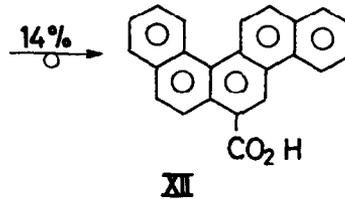
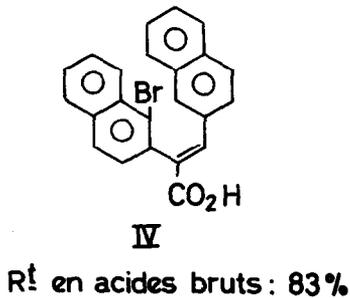
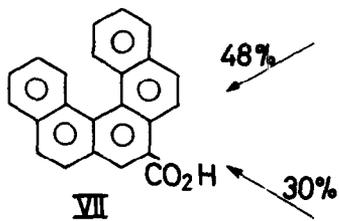
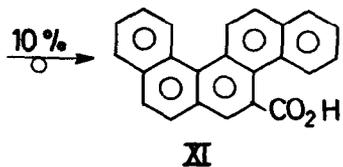
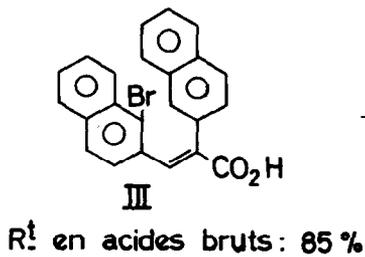
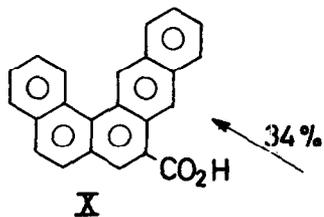
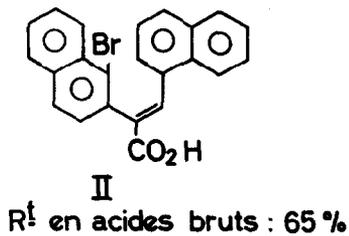
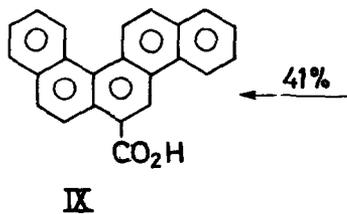
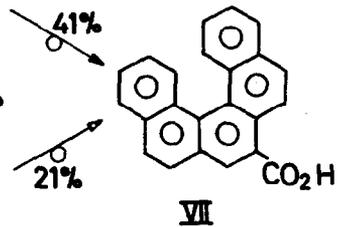
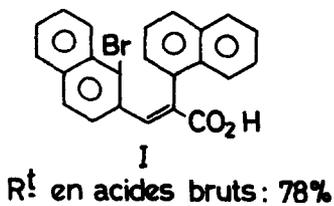
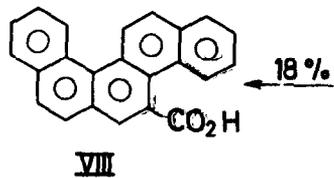
Le squelette de l'acide transposé (pentahélicène) étant plus encombré que celui du produit de cyclisation directe (benzo[c]chrysène), il nous a paru intéressant de poursuivre l'étude de cette réaction. Après nous être assurés que celle-ci est parfaitement reproductible, nous avons déterminé la proportion relative des constituants principaux du mélange réactionnel. Pour cela nous avons transformé les acides bruts en esters méthyliques que nous avons analysés par spectrographie RMN et chromatographie en phase gazeuse.

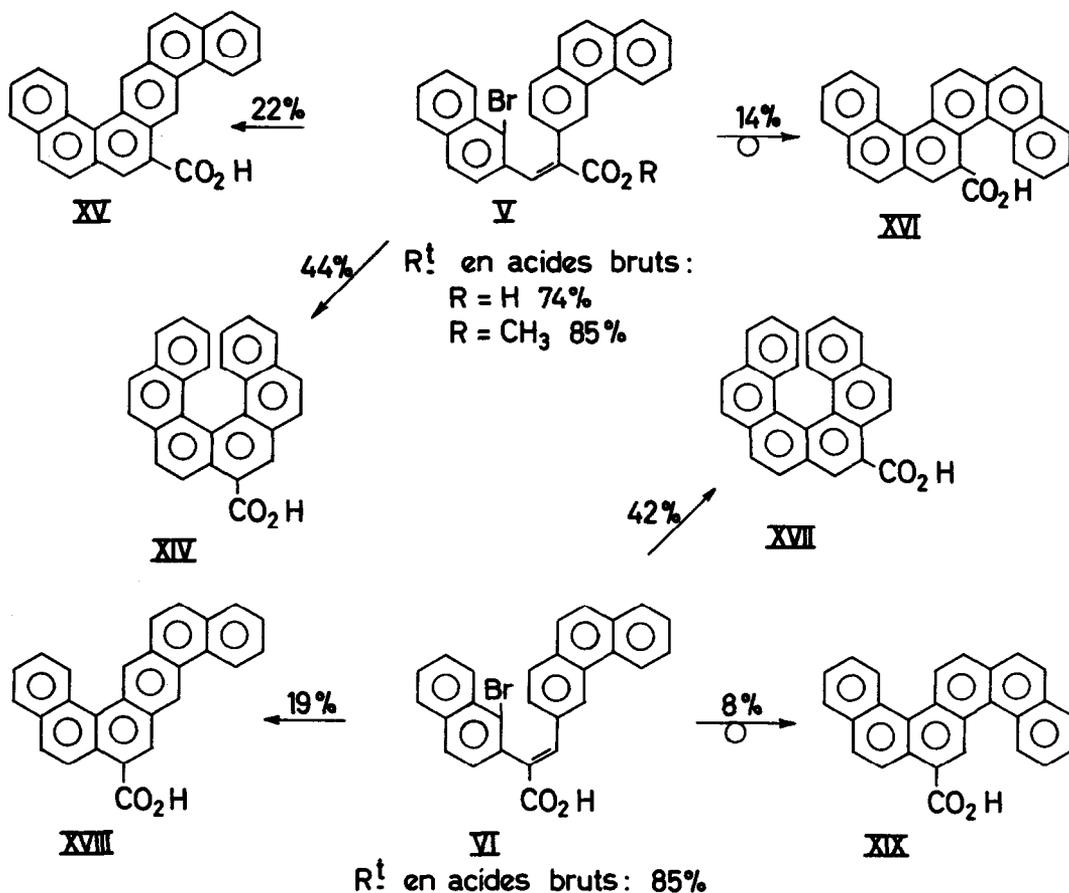
L'acide acrylique isomère II, dont HEWETT s'était servi pour préparer l'acide IX, fournit, lui aussi, l'acide transposé VII, mais dans une proportion moindre. Ce même acide (VII) peut également être obtenu par cyclisation directe des acides III et IV.

Ces résultats nous ont incités à étendre la synthèse de HEWETT aux dérivés de l'hexahélicène <sup>3)</sup>. L'acide  $\beta$  (1-bromo-2-naphtyl)- $\alpha$  (3-phénanthryl) acrylique (V), soumis à une fusion potassique, fournit un mélange de trois acides contenant 44% du dérivé de l'hexahélicène (XIV). Au départ de l'acide acrylique isomère (VI), nous avons obtenu quatre acides, dont le constituant principal (42%) est à nouveau un acide de l'hexahélicène (XVII). Dans une autre expérience, le mélange des acides obtenus à partir de VI a été décarboxylé et l'hexahélicène isolé et caractérisé par son P.F., un P.F. mixte \*, ainsi que par ses spectres U.V. et RMN.

---

\* Nous remercions le Professeur M.S. NEWMAN (Ohio State University) qui a aimablement mis à notre disposition un échantillon d'hexahélicène.





Ces expériences montrent que la méthode de cyclisation de HEWETT peut être utilisée avec profit pour la synthèse de dérivés fortement encombrés et en particulier pour celle de l'hexahélicène. La présence de fonctions carboxyliques dans les produits de cyclisation rend cette méthode particulièrement attrayante dans les cas où une résolution en antipodes optiques est envisagée.

Aussi, avons nous entrepris, sur cette base, la synthèse de l'heptahélicène 4).

A une exception près (cyclisation de l'ester méthylique de V), les expériences décrites dans ce travail ont été répétées de deux à cinq fois. Les mélanges d'esters ont été analysés par spectrographie RMN et par chromatographie en phase gazeuse. Dans tous les cas où le nombre de pics en chromatographie gazeuse correspond au nombre d'esters détectés par RMN, les % relatifs déterminés par les deux méthodes sont en bon accord.

Les hydrocarbures à 5 cycles, provenant de la décarboxylation des acides bruts, ont été identifiés par leur P.F. et, à l'exception du pentahélicène, par leurs picrates.

Des hydrocarbures à 6 cycles dont nous avons obtenu les acides et les esters, seul l'hexahélicène <sup>3)</sup> est décrit.

VII	: ester méthylique: 185-187° - spectre U.V. (méthanol)*.
VIII	: ester méthylique: 157-158°.
IX	: ester méthylique: 155-156° - hydrocarbure: 124,5-126° - picrate: 125-128°.
XIV	: ester méthylique: 226-228° - S.M.: 386 - spectre U.V. (méthanol)*.
XV et	
XVI	: ester méthylique: S.M.: 386 (fragmentation différente de celle de XIV).
XVII**	: ester méthylique: 192-193° - spectre U.V. (méthanol)*.
XVIII	: ester méthylique: 227-229° - S.M.: 386 - spectre U.V. (dioxanne)*.

Nous exprimons notre reconnaissance à R.POLAIN qui a relevé les spectres RMN, à N.DEFAY qui s'est chargée de leur interprétation et à M.WERNER qui a effectué les chromatographies en phase gazeuse.

\* Les spectres U.V., qui seront publiés ultérieurement, peuvent être obtenus sur demande.

\*\* L'acide correspondant a été préparé d'une autre manière par le Dr. D.J. COLLINS dans les laboratoires du Professeur M.S.NEWMAN (communication privée).

- 1) XXVe Mémoire de la série "Synthèses dans le domaine des composés polycycliques aromatiques". Pour I et XXIV, voir respectivement: R.H.MARTIN, Bull.Soc.Chim.Belg. **58**, 87 (1949) et réf.4).
- 2) C.L.HEWETT, J.Chem.Soc., 1286 (1938).
- 3) M.S.NEWMAN et D.LEDNICER, J.Am.Chem.Soc., **78**, 4765 (1956).
- 4) M.FLAMMANG-BARBIEUX, J.NASIELSKI et R.H.MARTIN, Tetr.Letters, 743 (1967).