

DOUBLE CYCLISATION DES ACIDES BIS[(ACIDE PENTENE-4 OIQUE)-2 METHYL] BENZENES.

OBTENTION DE POLYMETHYLES PHENANTHRENES ET ANTHRACENES.

A. Regnault et P. Canonne
Département de Chimie, Université Laval, Québec, Canada
et
L.C. Leitch
Conseil National des Recherches, Ottawa, Canada

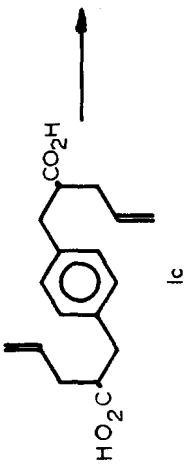
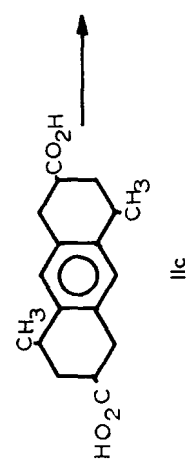
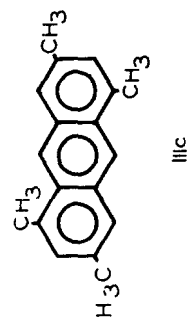
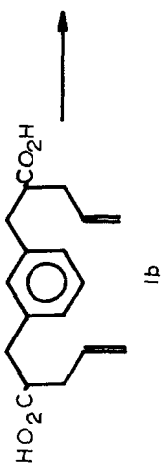
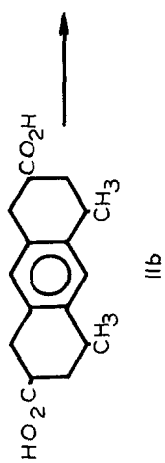
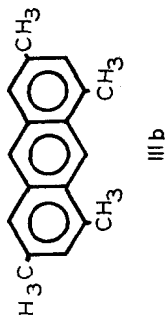
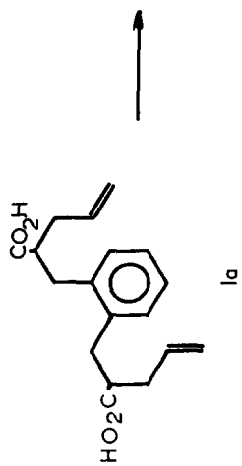
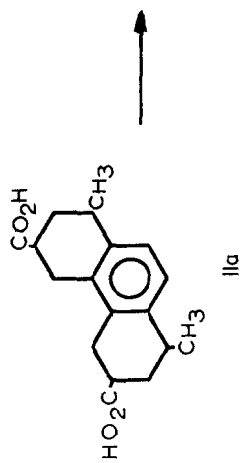
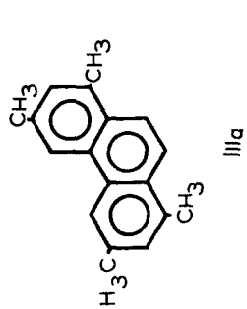
(Received in USA 12 September 1967)

La double cyclisation par le chlorure d'aluminium des bis[(acide pentène-4 oi que)-2 méthyl] benzènes (Ia, Ib, Ic) conduit à des polyméthyles phénanthrènes et anthracènes. On prépare les acides (Ia, Ib, Ic) par condensation malonique entre l'allyl malonate d'éthyle (1.0 mole) et les trois bis-chlorométhyl benzènes (0.3 mole) - rendement 72-75% -, suivie d'hydrolyse des esters et décarboxylation des acides maloniques correspondants selon (1).

On additionne goutte à goutte une solution de 0.01 mole d'acides (I) dans 50 ml de CS₂ à une suspension de 0.04 mole de chlorure d'aluminium dans 50 ml de CS₂ ; on abandonne 21 heures à température ambiante puis on termine la réaction par 3 heures de chauffage à reflux. On hydrolyse par l'eau et l'acide chlorhydrique dilué.

L'acide (Ia) donne naissance à l'acide diméthyl-1,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène dicarboxylique-3,6 (IIa) : p.f. 220-230°. L'acide (Ib) conduit à l'acide diméthyl-4,5 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracène dicarboxylique-2,7 (IIb) : p.f. >320°, ester méthylique, p.f. 107-104°. L'acide (Ic) fournit l'acide diméthyl-4,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracène dicarboxylique-2,6 (IIc) : p.f. >320°, ester méthylique, p.f. 110-115°. Les acides (IIa, IIb, IIc) obtenus avec de bons rendements, se trouvent présent sous de nombreuses formes isomères ; le but que nous poursuivons rend inutile (de même qu'aux étapes suivantes) toute séparation, nous continuons la suite des réactions sur des mélanges. Les acides (IIa, IIb, IIc) sont réduits par LiAlH₄ en alcools, dont on forme les tosylates que l'on réduit à leur tour par LiAlH₄ en octahydro-anthracènes et phénanthrènes correspondants.

Le tétraméthyl-1,3,6,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène, p.f. 63-65° est aromatisé avec un rendement de 90% en tétraméthyl-1,3,6,8 phénanthrène (IIIa), p.f. 152.5-153.5°.



picrate 223-231°, trinitrobenzoate 240-242°, en le portant en une heure de 300 à 350° avec 50% de son poids en Pd/C à 5%. Le sel de potassium de l'acide (IIa) porté à 400° en présence de poudre de cuivre se décarboxyle pour donner, avec un faible rendement, le diméthyl-1,8 phénanthrène, p.f. 189-190°, picrate 150-151°, trinitrobenzoate 173-175° (Litt (2) p.f. 191-192°, picrate 151-152°).

Les octahydro-anthracènes sont aromatisés par chauffage de 250 à 320° en 1/2 heure avec 50% de leur poids en Pd/C à 5%. Le tétraméthyl-1,3,6,8 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracène, p.f. 84-85°, fournit 76% de tétraméthyl-1,3,6,8 anthracène (IIIb), p.f. 164-165°, picrate 195-196°, trinitrobenzoate 197-199°. Le tétraméthyl-1,3,5,7 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 anthracène, p.f. 112-115°, donne 87% de tétraméthyl-1,3,5,7 anthracène (IIIc), p.f. 164-165°, picrate 188-189°, trinitrobenzoate 208-209°, (Litt (3) p.d. 164-165°, picrate 189-190°). Les spectres ultraviolets et de résonance magnétique nucléaire confirment la structure des phénanthrènes et anthracènes obtenus (4).

Les octahydro-anthracènes et phénanthrènes sont purifiés par chromatographie sur une colonne de gel de silice et élués à l'éther de pétrole ; ils sont recristallisés dans le méthanol. Dans le cas des anthracènes et phénanthrènes, l'éluant est un mélange d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (97:3) ; ils sont recristallisés ainsi que leurs dérivés caractéristiques dans un mélange éthanol-benzène.

Références

1. P. Canonne et A. Regnault, Can. J. Chem. 45, 1267 (1967).
2. R.D. Haworth, C.L. Mawim et L. Sheldrick, J. Chem. Soc. 454 (1934).
3. W. Carruthers, J. Chem. Soc. 603 (1956).
4. A. Cornu, J. Ulrich, K. Persaud, Chim. Anal. 47, 357 (1965).