

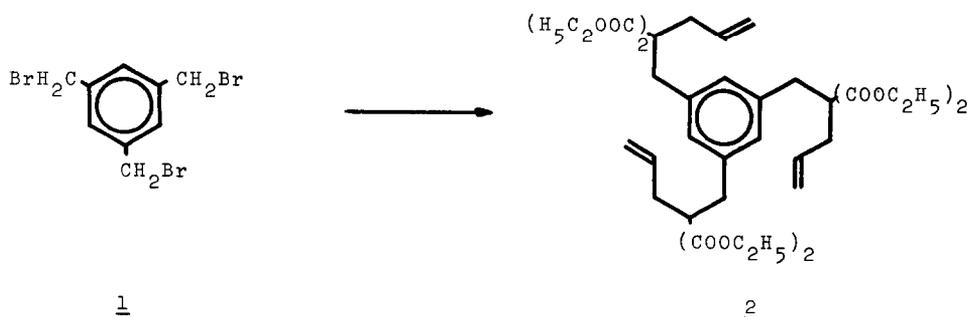
TRIPLE CYCLISATION DE TRIS ( PENTENE - 4 )-1,3,5 BENZENES  
 PREPARATION DE L'HEXAMETHYL-1,3,5,7,9,11 TRIPHENYLENE  
 ET DU PENTAMETHYL - 1,3,6,8,10 CYCLOPENTA - d,e,f, TRIPHENYLENE

P. Canonne et A. Regnault

Département de Chimie, Université Laval, Québec, Canada.

(Received in USA 13 November 1968; received in UK for publication 2 December 1968)

De nombreuses méthodes de préparation de triphénylènes ont été publiées mais aucune ne permet de synthétiser rapidement des polyméthyltriphénylènes; seuls quatre diméthyl- et deux triméthyltriphénylènes<sup>(1,2,3)</sup>, ont été synthétisés. Dans le cadre général de l'étude de la cycloalkylation d'aryloléfines<sup>(4,5,6)</sup>, nous avons pensé que la cyclisation de trois chaînes oléfiniques sur un noyau benzénique serait une voie rapide de préparation de triphénylènes méthylés sur

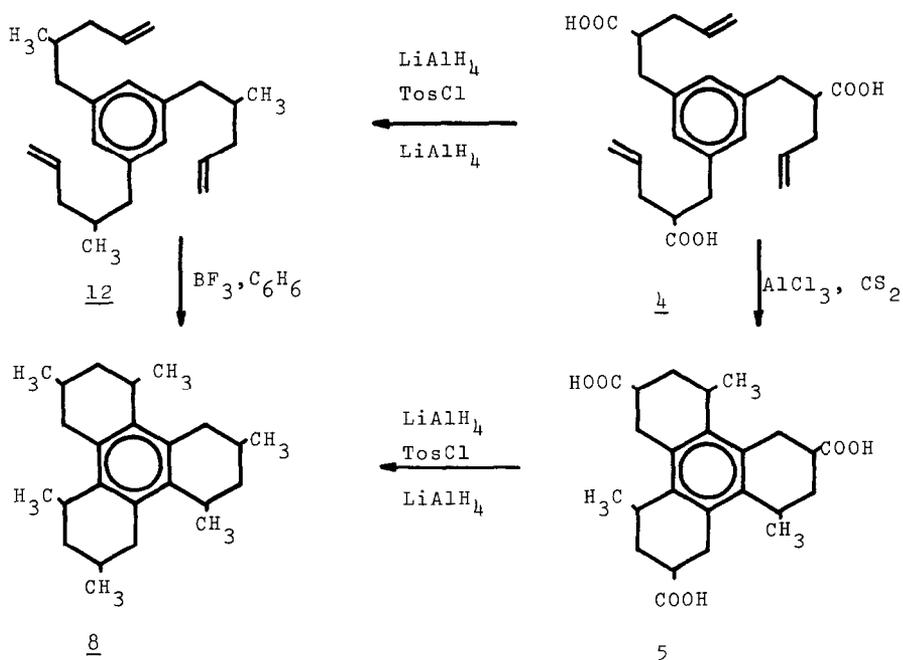


les trois cycles, en partant de substrats simples et facilement accessibles: les trihalogénométhylbenzènes.

La condensation du trisbromométhyl-1,3,5 benzène 1<sup>(7)</sup>, sur un grand

excès d'allylmalonate d'éthyle sodé fournit le tris(dicarbéthoxy-2,2 pentène-4)-1,3,5 benzène 2, possédant le squelette de l'oléfine désirée. Il est isolé du milieu réactionnel en associant une chromatographie sur colonne d'alumine et une recristallisation dans le méthanol (p.f. 44-45°; rdt 58%). L'ester 2 est hydrolysé par la méthode habituelle en tris(dicarboxy-2,2 pentène-4)-1,3,5 benzène 3 (p.f. 192-193°), très soluble dans l'eau, et récupéré par extraction en continu à l'éther (rdt. 94%). Après décarboxylation dans la pyridine, on obtient le tris (carboxy-2 pentène-4)-1,3,5, benzène 4.

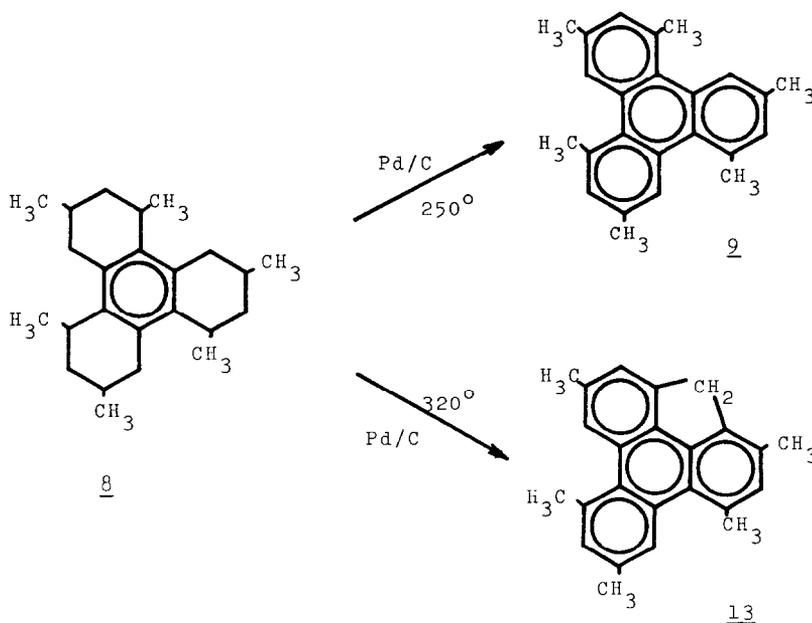
Sept heures de chauffage à reflux en présence de six équivalents de chlo-



rure d'aluminium conduit à une cyclisation totale des trois chaînes oléfiniques de l'acide 4 sans isomérisation ni désalkylation. Après hydrolyse et traitement habituel on recueille l'acide triméthyl-1,5,9 dodécahydrotriphénylène-tricarboxylique-3,7,11 5 (p.f. 180-185°; rdt. 92%). Les spectres i.r. et de r.m.n. de cet acide montrent la disparition des protons aromatiques et allyliques; le massif des méthyles cyclaniques résultant de la superposition

de plusieurs doublets ( $J=7$  Hz) indique la présence d'un mélange d'isomères cis-trans. L'hexaméthyl-1,3,5,7,9,11 dodécahydrotriphénylène 8 a été préparé par réduction des groupements carboxyles de l'acide 5 en méthyles. Le tris (méthyl-2 pentène-4)-1,3,5 benzène 12, a été obtenu par la même voie, à partir de l'acide 4. Le spectre de r.m.n. de l'oléfine 12 confirme sa structure:  $\text{CH}_3$ , 50 Hz(d),  $J=6,5$  Hz:  $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ , 291 Hz(m) et 305 Hz(m);  $-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ , 345 Hz(m); H aromatiques, 401 Hz(s); les autres protons des trois chaînes sortent sous forme d'un massif complexe, 100-180 Hz.

La cyclisation de l'hydrocarbure 12 a été menée en faisant barboter  $\text{BF}_3$



dans une solution de 1,70 g de 12, 50 ml de benzène et de traces d'eau. Après 8 h. de réaction à 25°, on recueille 1.375 g d'hexaméthyl-1,3,5,7,9,11 dodécahydrotriphénylène 8, identique à celui obtenu par réduction de l'acide 5.

Le dodécahydrotriphénylène 8 est aromatisé par chauffage sur Pd/C (5h. à 245-250°, sous courant d'azote). Le triphénylène 9 (p.f. 97°, éthanol) est extrait sous forme de son trinitrobenzoate (p.f. 177°) que l'on décompose sur

une colonne d'alumine.

Le spectre de r.m.n. ( $\text{CDCl}_3$ ) de l'héxaméthyl-1,3,5,7,9,11 triphénylène 9 est très simple du fait de la symétrie de la molécule; les méthyles 1,5,9 sortent à 172 Hz, les méthyles 3,7,11 à 146 Hz, les protons 2,6,10 à 430 Hz et les protons 4,8,12 à 479 Hz; les signaux des protons aromatiques sont des singulets élargis à la base, mais le dédoublement de ces pics de résonance n'a pas été résolu.

L'aromatisation effectuée à une température supérieure à  $320^\circ$ , ne fournit pas l'héxaméthyltriphénylène 9 attendu, mais un hydrocarbure 13 qui fond à  $192^\circ$ . L'ion moléculaire de l'hydrocarbure 13 est 310 et correspond à une perte de 14 atomes d'hydrogène alors que l'aromatisation normale du dodécahydrotriphénylène 8 ( $m/e=324$ ) s'accompagne de la perte de seulement 12 atomes d'hydrogène. Par ailleurs le spectre de r.m.n. de 13 est plus complexe que celui de l'hydrocarbure 9; on remarque cinq signaux de méthyles (146,152,157,179,184 Hz), un signal aromatique (429,436,444,498,512 Hz). Ceci nous amène à attribuer à l'hydrocarbure 13, la structure du pentaméthyl-1,3,6,8,10 cyclopenta-d,e,f triphénylène.

Nous remercions le Conseil National de Recherches et le Conseil des Arts du Canada pour l'aide financière apportée à la réalisation de ce travail.

#### Références

1. L.F. Fieser et L.M. Joshel, J. Am. Chem. Soc., 61, 2960, (1930).
2. L.F. Fieser et W.H. Daudt, J. Am. Chem. Soc., 62, 782, (1941).
3. A. Mandelbaum et M. Cais, J. Org. Chem., 26, 2633, (1961).
4. P. Canonne et A. Regnault, Can. J. Chem., 45, 1267 (1967).
5. A. Regnault, P. Canonne et L.C. Leitch, Tetrahedron Letters, 3, 355, (1968).
6. P. Canonne et A. Regnault, Tetrahedron, sous presse.
7. W. Reid et F.J. Königstein, Chem. Ber., 92, 2532, (1959).