

APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DANS LE DOMAINE DES DERIVES POLYCYCLIQUES A CARACTERE AROMATIQUE—XI

SPECTRES DE 19 DERIVES MONOSUBSTITUÉS DU BENZO[C]PHENANTHRENE^{1,2}

R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD

Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles, 50, Av. F. D.
Roosevelt, Bruxelles 5 (Belgique)

(Received 28 March 1965)

Abstract—From the study of a large number of monosubstituted benzo[c]phenanthrene derivatives, the following conclusions can be drawn:

1. When R = OCH₃, NHCOCH₃ or NH₂, the position of substitution can be specified by first order analysis of the NMR spectra. In the case of NH₂, such analyses are nevertheless insufficient to make a choice between position 5 and 6.

2. The distortion of the benzo[c]phenanthrene ring system has practically no effect on the perturbations induced by a substituent located in a non-hindered position.

Résumé—L'étude des spectres RMN de nombreux dérivés monosubstitués du benzo[c]phénanthrène a conduit aux conclusions suivantes :

1. Une analyse du 1er ordre permet de déterminer la position de substitution lorsque R = OCH₃, NHCOCH₃ et NH₂. Dans le cas des dérivés monoaminés, une telle analyse est cependant insuffisante pour distinguer les positions 5 et 6.

2. La torsion du système benzo[c]phénanthrénique n'exerce pratiquement pas d'influence sur les perturbations provoquées par l'introduction d'un substituant dans une position autre que les positions encombrées.

L'ÉTUDE* des dérivés monosubstitués du benzo[c]phénanthrène (I), qui fait l'objet de ce mémoire, a été entreprise dans un but double :

1. Déterminer s'il est possible de distinguer les différents isomères de position par une analyse du premier ordre de leurs spectres RMN.

2. Etablir si la déformation du système de base exerce ou non une influence sur les perturbations provoquées par l'introduction d'un substituant.

Dans cette classe de composés, seuls les spectres de l'hydrocarbure non substitué,³⁻⁶ d'un dérivé monosubstitué [1-méthylbenzo[c]phénanthrène⁶] et de trois

* Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans la collaboration du Professeur M. S. Newman (Ohio University) qui nous a aimablement offert des échantillons des six isomères monoaminés et de leurs dérivés N-acétylés, de trois isomères monométhoxylés (1-, 2- et 3-), de trois isomères monohydroxylés (4-, 5- et 6-) et d'un dérivé monométhylé (1-) du benzo[c]phénanthrène. Nous exprimons donc notre reconnaissance au Professeur M. S. Newman pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée.

¹ Part I: R. H. Martin, *Tetrahedron* **20**, 897 (1964).

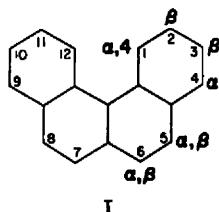
² Part X: R. H. Martin, R. Flammang et M. Arbaoui, *Bull. Soc. Chim. Belges* (sous presse).

³ H. J. Bernstein, W. G. Schneider et J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. A* **236**, 515 (1956).

⁴ C. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3225 (1956).

⁵ R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard et S. Delavarenne, *Tetrahedron* **20**, 1073 (1964).

⁶ M. S. Newman, R. G. Mentzer et G. Slomp, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 4018 (1963).



dérivés bisubstitués [1,12-diméthyl-⁶, 5,8-diméthyl-⁷ et 1-fluoro-12-méthylbenzo[c]-phénanthrènes⁸] avaient été relevés antérieurement.

L'un d'eux, celui du 5,8-diméthylbenzo[c]phénanthrène, avait, en outre, fait l'objet d'une analyse complète.⁷

I. Discussion des résultats

Tous les spectres étudiés dans ce mémoire ont été enregistrés sur un spectrographe Varian A60 (60 Mc). La position des signaux et les déplacements chimiques sont exprimés en c/s à partir du TMS utilisé comme référent interne (TMS = 0).

Les J_{AX} et J_{BX} des systèmes ABX mentionnés dans ce travail sont les J apparents mesurés sur les spectres.

Les spectres sont représentés d'une manière schématique sur les Figs. 1 à 6, dans lesquelles nous avons aligné arbitrairement les centres des massifs des protons non angulaires non perturbés.

Solvants

(a) Tous les dérivés ont été étudiés en solution (10% p/v) dans le CDCl_3 , à l'exception des amides, dont les spectres ont été enregistrés dans le diméthylacétamide (DMA).

Signalons à ce sujet que, dans un travail non publié, Arbaoui⁹ a remarqué que l'effet de déblindage en *péri* provoqué par le NO_2 du 1-nitronaphthalène, est beaucoup plus faible dans le DMA que dans le CDCl_3 :

H8 (*péri*): -34 c/s (CDCl_3)⁶ et -11 c/s (DMA)⁶

H2 (*ortho*): -39.5 c/s (CDCl_3)⁶ et -34 c/s (DMA)⁶

Cet effet de solvant important interdit donc de comparer les amplitudes des perturbations observées dans les amides (DMA) à celles observées dans les autres dérivés (CDCl_3).

(b) Le spectre du 3-méthoxybenzo[c]phénanthrène a été relevé successivement dans le CDCl_3 , le CCl_4 , le CS₂ et l'acétone.

En passant d'un solvant à l'autre, on ne constate aucune modification importante du spectre et les écarts entre les massifs ne varient pas de plus de 3 c/s.

I. 1. Dérivés monosubstitués en 1; R = OCH_3 , NH_2 , NHCOCH_3 et CH_3 (Fig. 1)

Dans ces dérivés, le substituant R, qui occupe une position angulaire, peut exercer une influence visible sur H2 (*ortho*), H4 (*para*) et H12 (*angulaire opposé*).

(a) *Effets ortho et para*; R = OCH_3 et NH_2 . On observe un blindage en *ortho*. Le proton H2 constitue la partie X d'un système ABX dont A et B sont très voisins (6 pics pour X); le proton en *para* (H4) subit donc un blindage qui le rapproche considérablement de H3.

R = NHCOCH_3 et CH_3 . Dans ces deux dérivés, les protons aromatiques forment un massif unique, large d'environ 50 c/s. Dans le cas du dérivé N-acétylé, le fait que le proton en *ortho* (H2) ne sort pas du massif unique s'explique aisément. En effet, dans le 2-acétylamino-benzo[c]phénanthrène, le proton H1 subit un déblindage

⁷ T. J. Batterham, L. Tsai et H. Ziffer, *Austr. J. Chem.* 17, 163 (1964).

⁸ M. Arbaoui, Mémoire de Licence, Univ. Bruxelles (1964).

⁹ P. R. Wells et P. G. E. Alcorn, *Austr. J. Chem.* 16, 1108 (1963).

d'environ -23 c/s. Or, un déblindage du même ordre de grandeur dans le 1-acétyl-amino-benzo[c]phénanthrène ne suffirait pas à faire sortir H₂ (H- β) du massif des protons non angulaires non perturbés. De plus, l'effet du substituant peut être modifié par l'orientation imposée au radical—NHCOCH₃ situé dans une région encombrée. Enfin, le proton H₁₂ en s'intégrant dans le massif principal (voir ci-dessous) peut provoquer un élargissement de ce dernier dans un sens défavorable à l'observation de l'effet *ortho*.

Dans le cas du 1-méthylbenzo[c]phénanthrène, le faible blindage en *ortho* et l'incorporation de H₁₂ dans le massif principal expliquent également l'absence de signaux distincts.

(b) *Effet angulaire opposé*. Dans les quatre cas étudiés, le substituant provoque un blindage de H₁₂ d'au moins 60 c/s, ce qui amène ce proton dans le massif des protons non angulaires. Ce phénomène avait déjà été observé et décrit par M. S. NEWMAN et ses coll.⁶ dans le cas du 1-méthylbenzo[c]phénanthrène.

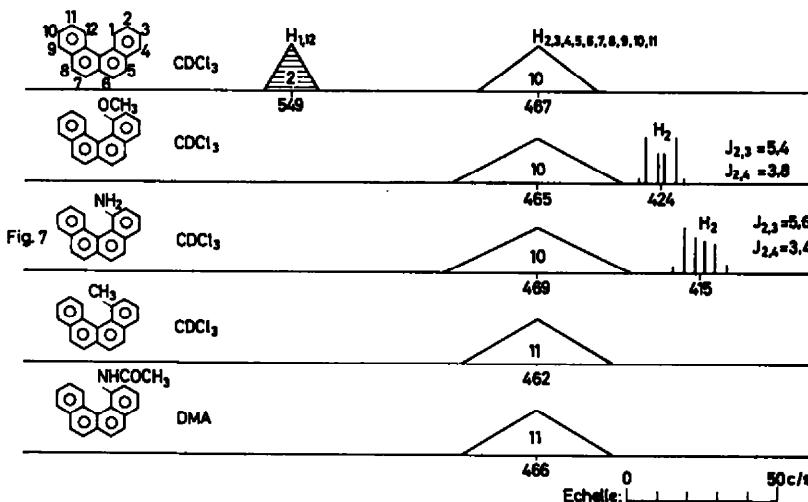


FIG. 1 Représentation schématique des spectres RMN* des dérivés du benzo[c]phénanthrène substitué en position 1: région aromatique.

* Les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en c/s à 60 Mc (TMS = 0) pour les centres des massifs et des multiplets. Les valeurs des *J* sont les *valeurs apparentes* mesurées sur les spectres. Les spectres sont arbitrairement alignés. Déplacement chimique des protons non aromatiques: 1-OCH₃: -229 ; 1-NH₂: -233 ; 1-NH(COCH₃): -564 ; 1-CH₃: -144 c/s.

I. 2. Dérivés monosubstitués en 2; R = OCH₃, NH₂ et NHCOCH₃ (Fig. 2)

En solution dans CDCl₃, l'écart (82 c/s) entre les massifs des protons non perturbés du type angulaire et du type non angulaire n'est pas modifié par l'introduction en position 2 des substituants étudiés.

Effet ortho; R = OCH₃ et NH₂. On constate que le blindage des deux protons situés en *ortho* n'a pas la même amplitude, celui de H₁ étant plus grand que celui de H₃, soit H- $\alpha,4$ > H- β . Nous examinerons ce point plus en détail dans un autre paragraphe.

R = NHCOCH₃. H₁ (H- $\alpha,4$ en *ortho*) subit un déblindage de -23 c/s tandis que H₃ (H- β en *ortho*) ne sort pas du massif principal.

D'autre part, on constate que l'écart entre le massif du proton angulaire H12 et celui des protons non angulaires est plus grand que dans l'hydrocarbure non substitué (90 c/s (DMA) et 75 c/s (DMA), respectivement).

Ce déblindage du H12 s'explique aisément par la possibilité d'interactions entre la fonction carbonyle du groupe amide (II)* et le proton considéré.

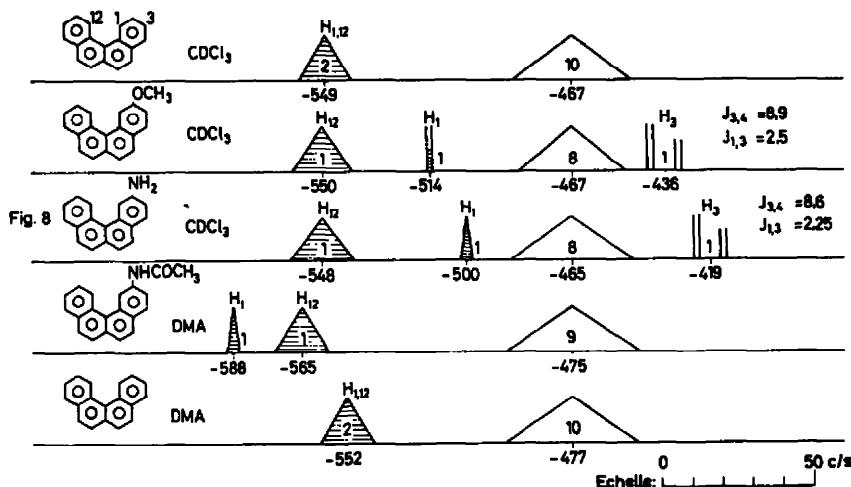
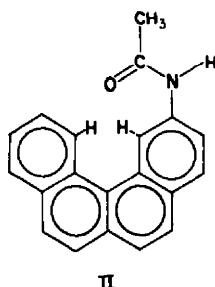


FIG. 2. Représentation schématique des spectres RMN† des dérivés du benzo[c]phénanthrène substitué en position 2: région aromatique.

† voir note Fig. 1. Déplacement chimique des protons non aromatiques: 2-OCH₃: -238, 2-NH₂: -217; 2-NH(COCH₃): -642 c/s.

I. 3. Dérivés monosubstitués en 3; R = OCH₃, NH₂ et NHCOCH₃ (Fig. 3)

L'écart entre les massifs initiaux diminue légèrement (max. 7 c/s) dans cette série, mais l'allure générale du massif des H- α , H- α,β et H- β non perturbés est pratiquement identique à celle du massif correspondant dans l'hydrocarbure non substitué.

Effets ortho et méta; R = OCH₃ et NH₂. Les deux protons situés en *ortho* (H2 et H4) sont blindés et forment un seul massif, ce qui implique que, comme dans le

* Comme prévu, ce phénomène ne s'observe pas dans le dérivé correspondant du phénanthrène [3-acétylamino-phénanthrène¹⁰].

¹⁰ F. Geerts-Evrard: résultats non publiés.

cas précédent, un de ces protons (H_4) subit un blindage nettement supérieur à l'autre (H_3), soit $H_{\alpha} > H_{\beta}$.

Dans le cas du 3-méthoxybenzo[c]phénanthrène, le calcul de la partie AB(H_2 et H_4) du système ABX(H_2 , H_4 et H_1) montre que $\delta H_2 - \delta H_4 = +1,5$ c/s dans $CDCl_3$; $-1,5$ c/s dans CCl_4 ; $+0,7$ c/s dans CS_2 . (J calculés: $J_{1,2} = 9 \cdot 3$; $J_{1,4} = 0 \cdot 7$; $J_{2,4} = 2 \cdot 7$ c/s.)

En plus de l'effet *ortho*, on observe dans le 3-aminobenzo[c]phénanthrène un léger blindage du proton H_1 situé en *méta*.

Lorsque $R = NHCOCH_3$, seul le déblindage de H_4 (H_{α}) en *ortho* est visible.

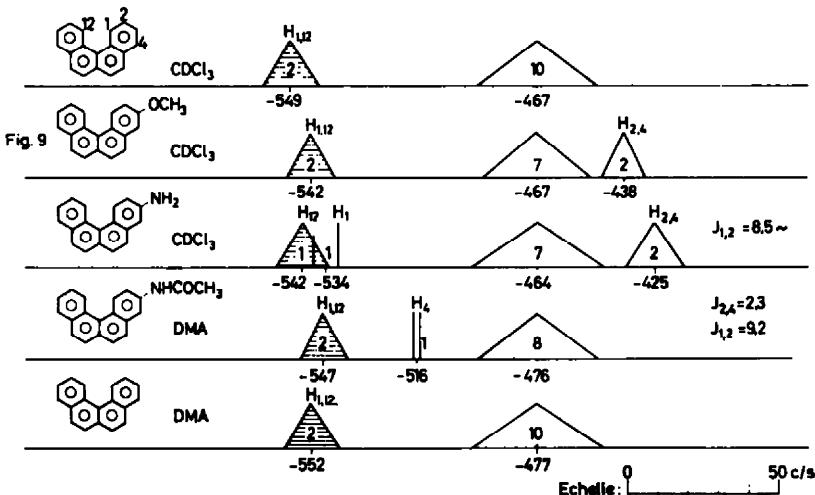


FIG. 3 Représentation schématique des spectres RMN* des dérivés du benzo[c]phénanthrène substitué en position 3: région aromatique.

* voir note Fig. 1. Déplacement chimique des protons non aromatiques: 3-OCH₃: -237 ; 3-NH₂: -225 ; 3-NH(COCH₃): -637 c/s.

I. 4. Dérivés monosubstitués en 4; R = OCH₃, NH₂ et NHCOCH₃ (Fig. 4):

Les spectres du 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène et du 4-aminobenzo[c]phénanthrène présentent un intérêt exceptionnel du fait de la présence de couplages intercycles, bien résolus, entre protons aromatiques situés dans des noyaux non-adjacents. Les résultats d'une étude consacrée à ces couplages sont rassemblés et discutés dans le mémoire qui suit.¹¹

(a) *Effet ortho*. Comme prévu, le proton H_3 , situé en *ortho*, est blindé par OCH₃ et par NH₂. Par contre, dans le dérivé N-acétylé, ce proton ne sort pas du massif principal.

(b) *Effet méta*. Seul un faible effet de blindage en *méta* (H_2) apparaît dans le dérivé aminé.

(c) *Effet para*. Dans les trois dérivés étudiés, H_1 , situé en *para*, subit un effet de blindage.

(d) *Effet péri*. Aucun effet *péri* n'est visible dans l'amine primaire alors que dans les deux autres dérivés (OCH₃ et NHCOCH₃), on observe un effet de déblindage de H₅ en *péri*.

¹¹ R. H. Martin, N. Defay et F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron* **21**, 2429 (1965).

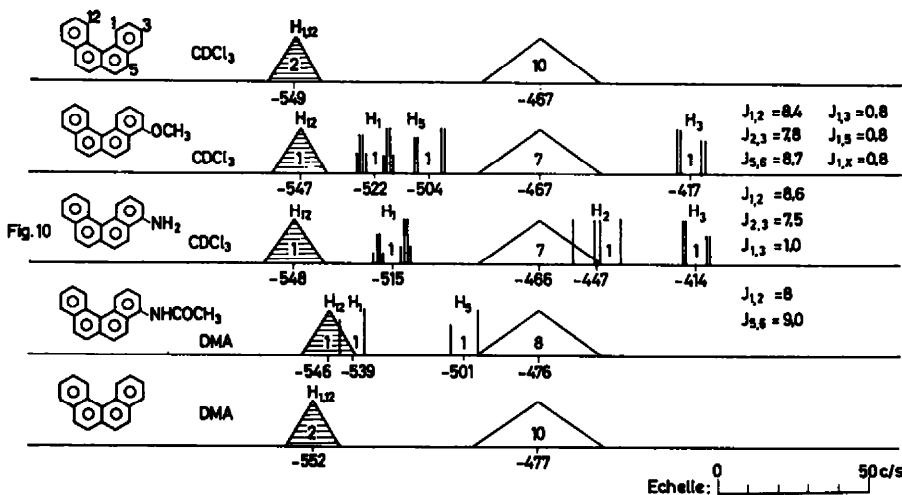


FIG. 4 Représentation schématique des spectres RMN* des dérivés du benzo[c]phénanthrène substitué en position 4: région aromatique.

* voir note Fig. 1. Déplacement chimique des protons non aromatiques: 4-OCH₃: -240; 4-NH₂: -245; 4-NH(COCH₃) -622 c/s.

I. 5. Dérivés monosubstitués en 5; R = OCH₃, NH₂, NHCOCH₃ (Fig. 5)

Effet ortho. H₆ apparaît sous forme d'un singlet très fin, blindé par OCH₃ et NH₂ et déblindé par NHCOCH₃.

Effet péri. Le radical NH₂ ne perturbe pas visiblement le proton en *péri* (H₄). Par contre, OCH₃ et NHCOCH₃ provoquent un déblindage.

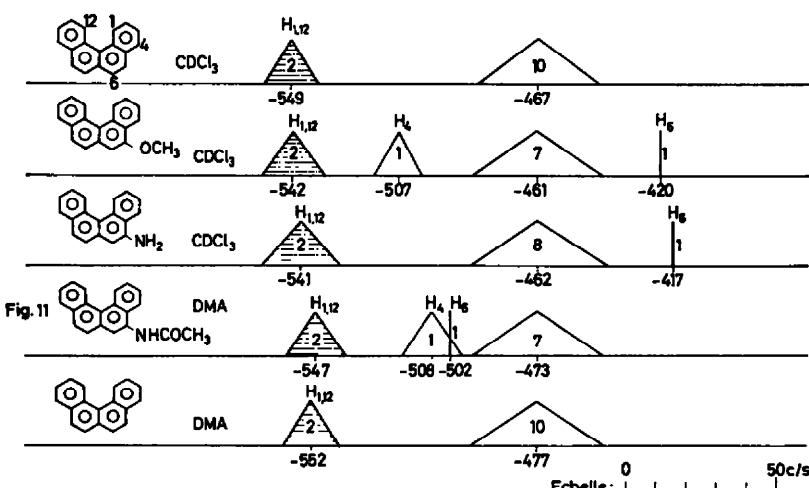


FIG. 5 Représentation schématique des spectres RMN† des dérivés du benzo[c]phénanthrène substitué en position 5: région aromatique.

† voir note Fig. 1. Déplacement chimique des protons non aromatiques: 5-OCH₃: -242; 5-NH₂: -236; 5-NH(COCH₃): -619 c/s.

I. 6. Dérivés monosubstitués en 6; R = OCH₃, NH₂, NHCOCH₃ (Fig. 6)

Effet ortho. H₅, situé en *ortho*, apparaît sous forme d'un singlet plutôt large, blindé par OCH₃ et NH₂ et déblindé par NHCOCH₃.

Effet péri. H₇ en *péri* est déblindé par NHCOCH₃ (DMA) et OCH₃ (CDCl₃) et apparaît sous forme de doublet.

Lorsque R = NH₂, l'effet *péri* est nul ou trop faible pour être observé.

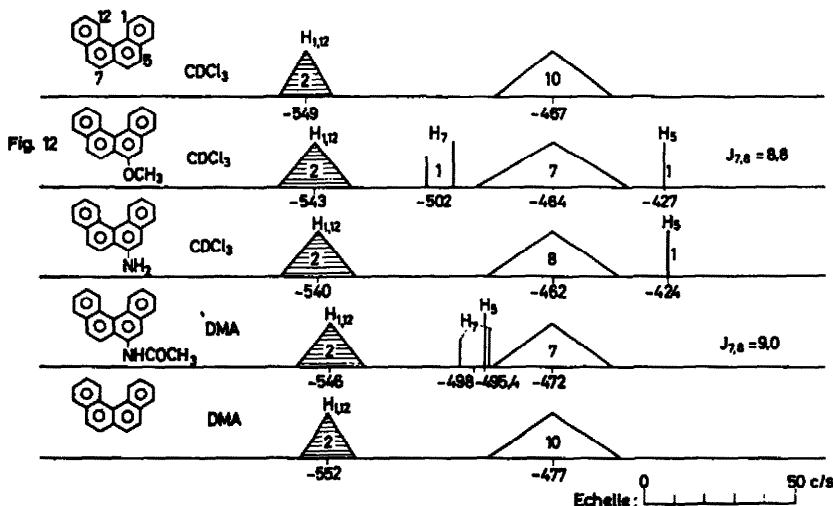


FIG. 6 Représentation schématique des spectres RMN* des dérivés du benzo[c]phénanthrène substitué en position 6: région aromatique.

* voir note Fig. 1. Déplacement chimique des protons non aromatiques: 6-OCH₃: -243; 6-NH₂: -231; 6-NH(COCH₃): -619 c/s.

II. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

II. 1. Détermination de la position de substitution;

R = OCH₃. Dans les dérivés monométhoxylés du benzo[c]phénanthrène, les protons perturbés par le substituant sont nettement détachés des deux massifs initiaux et la position du substituant peut être déduite sans ambiguïté.

R = NH₂ et NHCOCH₃. L'absence d'effet *péri* dans les amines primaires exclut de pouvoir distinguer les isomères 5 et 6. Cette ambiguïté peut cependant être levée par l'étude des dérivés N-acétylés correspondants. En effet, dans les N-acétylamines les protons situés en *ortho*, en *para* et en *péri* du groupe NHCOCH₃ apparaissent bien détachés, à l'exception des H-β situés en *ortho*. Néanmoins, les spectres des six dérivés N-acétylés sont nettement différents et permettent de distinguer les isomères de position.

II. 2. Comparaison entre les effets observés dans des hydrocarbures plans et dans le benzo[c]phénanthrène

Les éléments de comparaison dont nous disposons actuellement semblent indiquer clairement que la non-planéité du benzo[c]phénanthrène n'affecte guère les perturbations provoquées par l'introduction d'un substituant dans les positions non

angulaires (exemple: tableau 1). Ce résultat est conforme à ce qu'on pouvait attendre.* En effet, les déformations résultant de l'encombrement stérique étant réparties sur l'ensemble de la molécule,¹² ne provoquent pas de modifications profondes du squelette hydrocarboné.

Dans le cas particulier des substituants fixés en position angulaire (NH_2 et CH_3) on observe, par contre, des effets inverses, d'amplitudes très différentes, entre les dérivés du phénanthrène et du triphénylène (déblindage), d'une part, et ceux du benzo[c]phénanthrène (blindage), d'autre part.

TABLEAU 1. COMPARAISON DES EFFETS* DE BLINDAGE OU DE DÉBLINDAGE (c/s à 60 Mc) DUS À UN SUBSTITUANT DANS LE BENZO[C]PHÉNANTHRÈNE ET DANS QUELQUES HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES PLANS

	H_{ortho}	H_{peri}	H_{para}	$H_{\text{ang. esp.}}$
4-Méthoxybenzo[c]phénanthrène	+40	-37	+25	
1-Méthoxynaphthalène ¹³	+37	-30	+23	
4-Aminobenzo[c]phénanthrène	+42	~0	+33	
1-Aminophénanthrène ¹⁰	+40	~0	+29	
5-Acetylaminobenzo[c]phénanthrène	-29	-24		
9-Acetylaminophénanthrène ¹⁰	-26	-23		
1-Méthylbenzo[c]phénanthrène				> +60
4-Méthylphénanthrène ¹⁴				-17
1-Aminobenzo[c]phénanthrène	+39			> +60
1-Aminotriphénylène ¹⁵	+38			-38

* Les blindages (+) et déblindages (-) mentionnés dans ce tableau correspondent à la différence entre le déplacement chimique des protons perturbés (centre du massif ou du multiplet) et celui des protons équivalents non perturbés de la même molécule.

Lorsque les $H-\beta$, $H-\alpha$ et $H-\alpha'$ non perturbés forment un seul massif, nous avons pris pour les $H-\alpha'$ le centre du massif, pour les $H-\alpha$ le milieu de la moitié gauche (champ faible) et pour les $H-\beta$ le milieu de la moitié droite (champ élevé) du massif commun.

II. 3. Différence d'amplitude des effets ortho (Tableau 2)

Dans le cas des dérivés monométhoxylés et monoaminés, on observe, qu'à effet stérique constant, l'amplitude de l'effet *ortho* est maximum le long des liaisons présentant un grand indice de liaison dans l'hydrocarbure non substitué¹⁶ (III), soit:



Ce phénomène avait déjà été observé et commenté par DUDEK¹³ dans le cas du 2-méthoxynaphthalène.

* Nous remercions le Professeur A. Taurins (Montréal) qui nous a communiqué, avant publication, les résultats d'une étude sur les spectres RMN d'acétanilides.

¹² F. L. Hirshfeld, S. Sandler et G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* 2108 et 2126 (1963).

¹³ G. O. Dudek, *Spectrochim. Acta* **19**, 691 (1963).

¹⁴ R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard et H. Figeys, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **73**, 199 (1964).

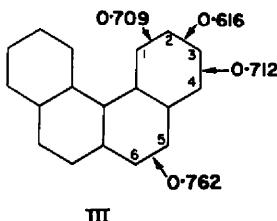
¹⁵ R. H. Martin, N. Defay et F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron* **20**, 1091 (1964).

¹⁶ B. Pullman et A. Pullman: *Les théories électroniques de la chimie organique* p. 588 Masson (1952).

TABLEAU 2. BLINDAGE* ET DÉBLINDAGE (c/s à 60 Mc) DES PROTONS AROMATIQUES DANS LES DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS DU BENZO[c]PHÉNANTHRENE

R	H _{ortho}		H _{para}		H _{meta}		H _{anisotropie espouse}	
	OCH ₃	NH _a	OCH ₃	NH _b	OCH ₃	NH _c	OCH ₃	NH _d
1 H _a	(+27) ^e	(+39)	?		H ₄ ^{meta}	(+20)	(+20)	H ₁₁ > +60
2 H _b	+36 +22	+48 +36	-23 ?					> +60
3 H _c	+38 +20	+50 +28	-30 ?		H ₁ ^{meta}			> +60
4 H _d	+40	+42	?	H ₅ -37	?	-25	H ₁ ^{meta}	+60
5 H _a	+39	+45	-29	H ₄ -35	?	-24	H ₁ ^{meta}	+9
6 H _b	+37	+38	-24	H ₇ -38	?	-26	H ₁ ^{meta}	+33

* solvant CDCl₃ b solvant DMA e les valeurs données entre parenthèses sont très approximatives
 • voir note Tableau 1.



D'une manière générale, quels que soient le substituant et l'hydrocarbure sur lequel il est fixé, on constate un phénomène analogue, plus ou moins prononcé. La connaissance des indices de liaison des dérivés polycycliques aromatiques *substitués* présenteraient donc un intérêt tout particulier dans le cadre de l'étude de leurs spectres RMN.

II. 4. Protons non aromatiques

L'examen des spectres montre que le singlet du OCH_3 des dérivés monométhoxylés apparaît à des champs de plus en plus élevés suivant la séquence C_4 , C_5 , $\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_2$, $\text{C}_3 \rightarrow \text{C}_1$ soit $\text{C}-\alpha$ et $\text{C}-\alpha,\beta \rightarrow \text{C}-\beta \rightarrow \text{C}-\alpha,4$, mais que les différences sont très faibles sauf en ce qui concerne le dérivé substitué en position angulaire (C_1). Celui-ci subit, en effet, un blindage d'environ 10 c/s par rapport aux autres isomères.

Ce phénomène de blindage relatif s'observe également dans le cas du 1-méthylbenzo[c]phénanthrène.⁶

Par contre, dans le phénanthrène^{14,17} et le benzo[a]anthracène¹⁸ on constate un phénomène exactement inverse, soit un déblindage relatif du CH_3 dans l'isomère le plus encombré.

Dans le cas des amines primaires et de leurs dérivés N-acétylés, il nous paraît dangereux de tirer des conclusions avant d'avoir entrepris une étude approfondie des effets spécifiques de solvant.

III. CONCLUSIONS

L'étude RMN de 19 dérivés monosubstitués du benzo[c]phénanthrène a conduit aux conclusions suivantes:

1. Une analyse du 1er ordre permet de déterminer la position de substitution lorsque $\text{R} = \text{OCH}_3$, NHCOCH_3 et NH_2 .

Dans le cas des dérivés monoaminés, une telle analyse est cependant insuffisante pour faire un choix entre les positions 5 et 6.

2. La torsion du système benzo[c]phénanthréniqne n'exerce pratiquement pas d'influence sur les perturbations provoquées par l'introduction d'un substituant dans une position autre que les positions encombrées.

3. A effets stériques constants, l'effet *ortho* d'un substituant donné est maximum le long des liaisons présentant un grand indice de liaison dans les hydrocarbures non substitués correspondants.

4. Les groupes CH_3 et NH_2 fixés dans une position encombrée exercent des effets inverses, d'amplitudes très différentes, sur le proton angulaire opposé dans le phénanthrène et le triphénylène d'une part (déblindage) et dans le benzo[c]phénanthrène d'autre part (blindage).

¹⁷ R. Freyman, M. Dvolaitzky, J. Jacques, *C.R. Acad. Sci., Paris* **253**, 1436 (1961).

¹⁸ P. Durand, J. Parelo et N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2438** (1963).

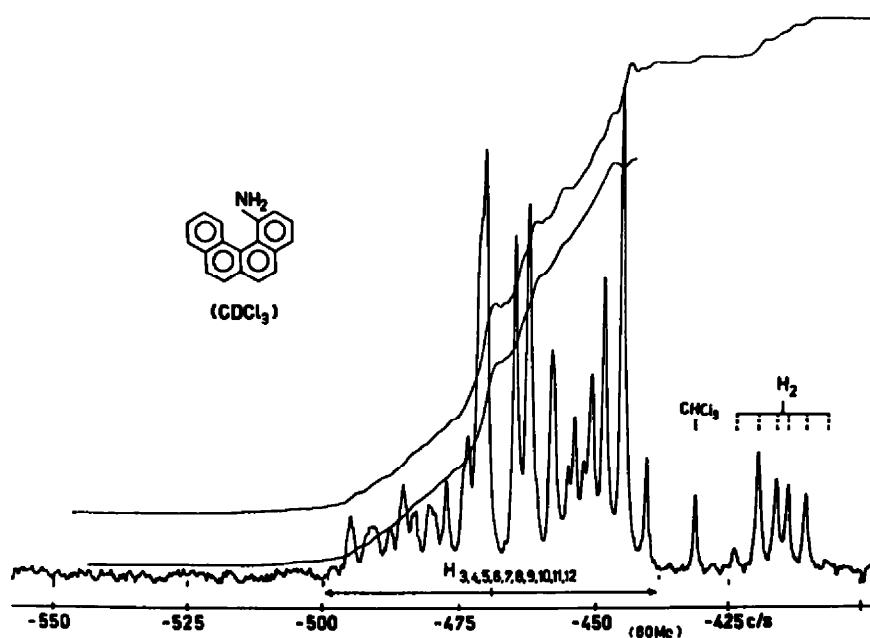


FIG. 7

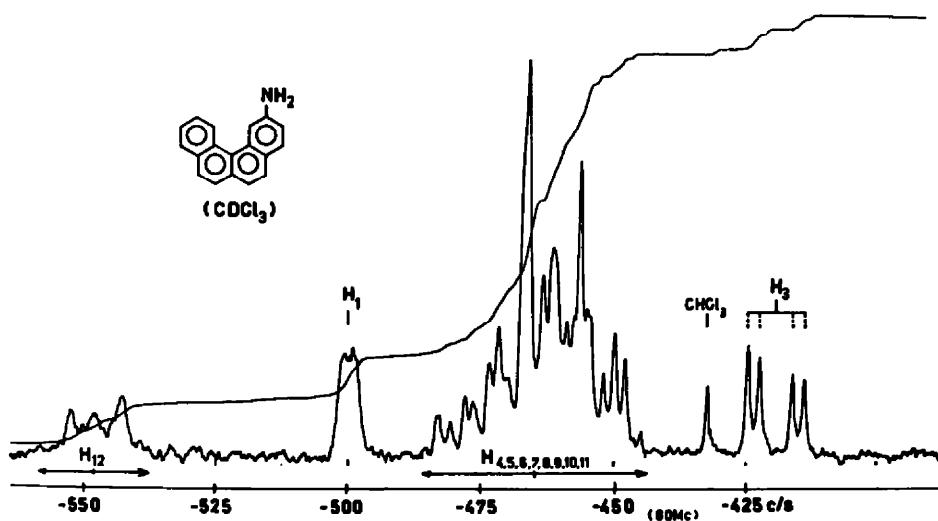


FIG. 8

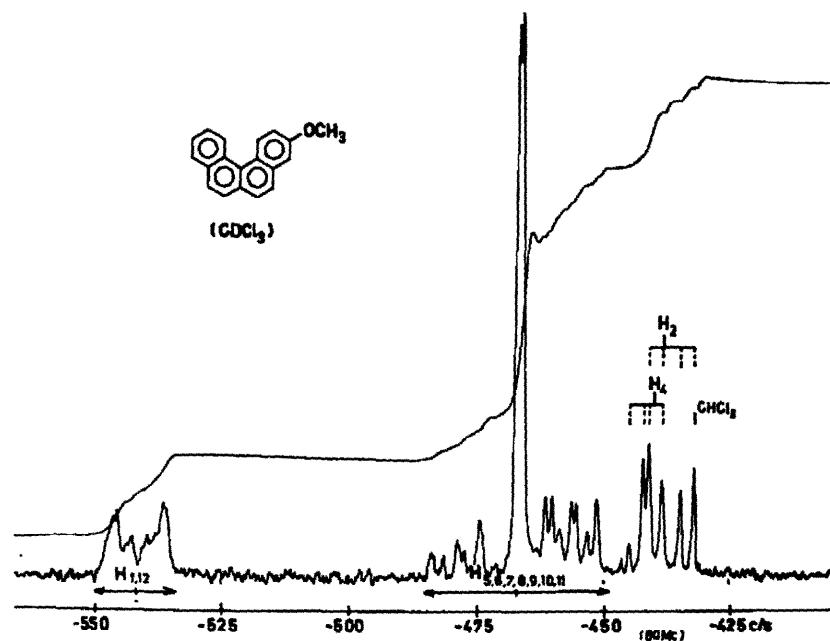


FIG. 9.

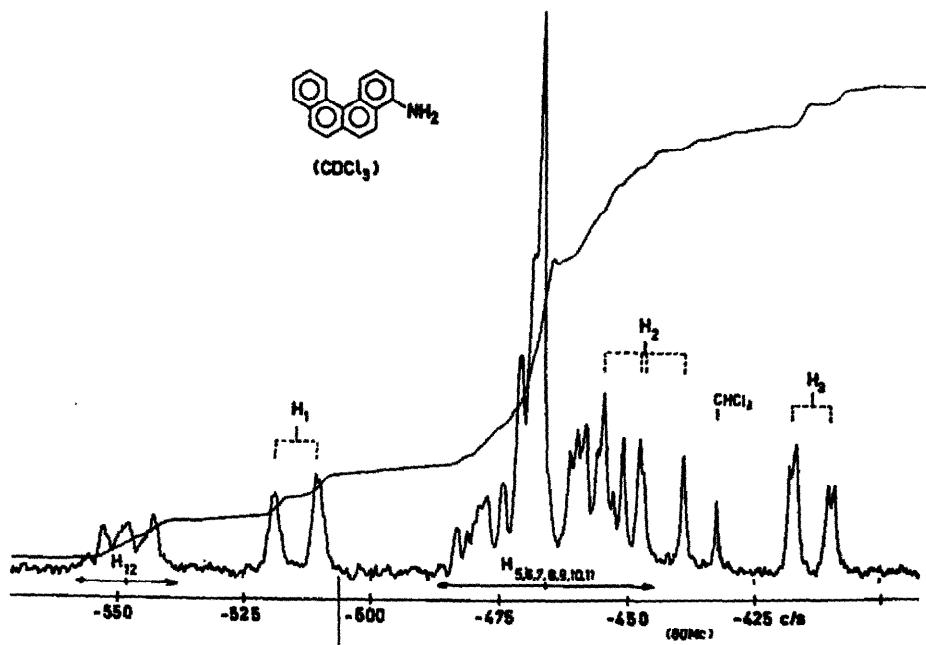


FIG. 10.

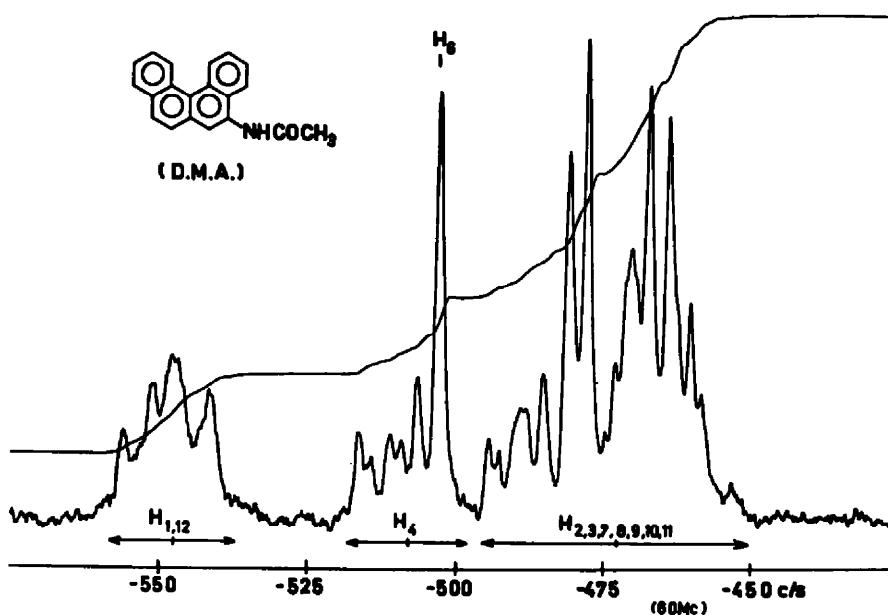


FIG. 11.

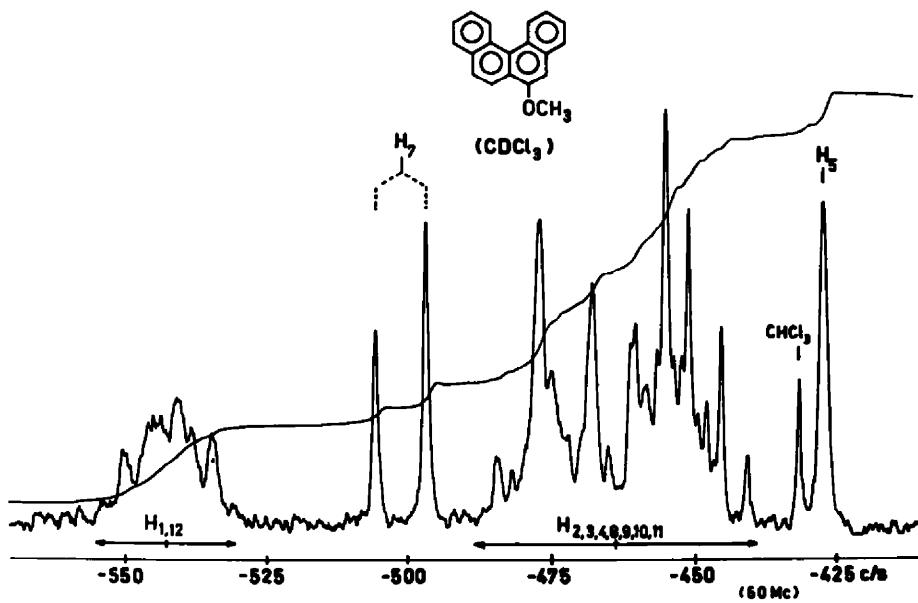


FIG. 12.

5. Il existe dans le 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène et le 4-aminobenzo[c]phénanthrène des couplages spin-spin à longue distance entre protons aromatiques localisés dans des noyaux différents.

Tous les produits utilisés dans ce travail sont décrits dans la littérature¹⁰ à l'exception des 4-, 5- et 6-méthoxybenzo[c]phénanthrènes qui ont été préparés par méthylation (diazométhane) des dérivés hydroxylés correspondants.

4-Méthoxybenzo[c]phénanthrène. F.82-5-83° (méthanol); Picrate F.145-146° (méthanol + ac.picrique) aiguilles rouge carmin.

5-méthoxybenzo[c]phénanthrène. F.85-85-5° (méthanol); Picrate F.124-125° (méthanol + ac.picrique) aiguilles rouge brique.

6-méthoxybenzo[c]phénanthrène. Huile à température ambiante; Picrate F.140-141° (méthanol + ac.picrique) aiguilles rouge vermillon.

Nous exprimons notre gratitude au *Fonds National de la Recherche Scientifique* (F.N.R.S.) pour sa contribution financière à l'achat du spectrographe VARIAN A60 utilisé au cours de cette étude.

Nous remercions également le *Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective* pour le subside qui nous a été accordé.

Que Mr. R. POLAIN, qui a relevé les spectres RMN, trouve ici l'expression de notre reconnaissance.

¹⁰ M. S. Newman et J. Blum, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 503 et 1835 (1964).