Tetrahedron. Vol. 31, pp. 1449 to 1454. Pergamon Press 1975. Printed in Great Britain

HYDROCARBURES ARYLALIPHATIQUES. SYNTHÈSE ET AROMATISATION DES CÉTONES β,γ ÉTHYLÉNIQUES À SQUELETTE BENZO[c]PHÉNANTHRÉNIQUE

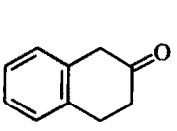
D. MULLER et D. CAGNIANT*
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Metz, 57000, France

(*Received in France* 12 *July* 1974; *Received in the UK for publication* 20 *January* 1975)

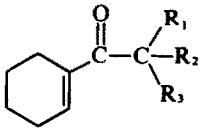
Résumé—La synthèse des cétones α,β- ou β,γ-éthyléniques à squelette benzo[c]phénanthrénique est réalisée par condensation de la tétralone-2 avec divers acyl-cyclohexènes. Leur aromatisation soit en benzo[c]phénanthrènes par déshydrogénation directe, soit en benzo[c]phénanthrènes plus ou moins hydrogénés par réarrangement acido-catalysé de type énone-benzène est décrite.

Abstract—Benzo[c]phenanthrenic α,β or β,γ insaturated ketones were prepared by condensation of 2-tetralone with some acyl-cyclohexenes. Their total azomatization in benzo[c]phenanthrenes by direct deshydrogenation is described. Partially hydrogenated benzo[c]phenanthrenes were obtained by enone-benzene acido-catalytic rearrangement.

Nous avions précédemment décrit la synthèse du benzo[c]phénanthrène lui-même par condensation de la tétralone-2 **1** avec l'acétyl-cyclohexène **2a**, suivie d'aromatisation.[1]



1

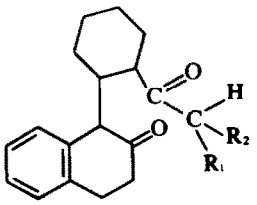


2

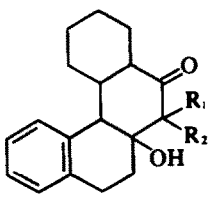
2a: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
b: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$
c: $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$
d: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

Nous avons étendu cette réaction aux propionyl-1 **2b** et isobutyryl-1 **2c** cyclohexènes,† l'agent de sodation pouvant être comme précédemment $NaNH_2$ dans l'éther. Par utilisation de NaOMe dans le benzène[2] le rendement est amélioré et la condensation se fait de même en position-1 de la tétralone-2.

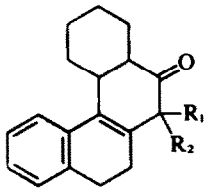
Le mécanisme réactionnel de la condensation[3] laisse prévoir la formation des dicétones de structure **3** et des hydroxycétones de structure **4** qui peuvent conduire aux cétones **5** cyclisées non conjugées et **6** cyclisées conjuguées par deshydratation.



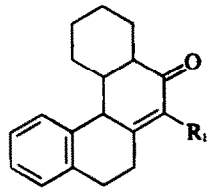
3



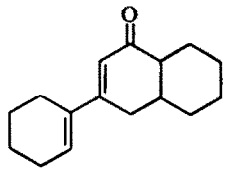
4



5



6



7

a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
c: $R_1 = R_2 = CH_3$

La condensation est effectivement rarement univoque et la nature des produits obtenus est fonction de l'acylcyclohexène considéré (Tableau 1). Les structures ont été déterminées à partir des propriétés analytiques et spectrographiques (voir partie expérimentale).

Tableau 1. Condensation de la tétralone-2 avec les acylcyclohexènes 2

Acylcyclo-hexènes	Rdt global en produits condensés (%)	% respectifs des produits obtenus			
		3	4	5	6
2a	35	0	0	**5a** 100	0
2b	30	0	0	**5b*** 20	**6b*** 80
2c	26	**3c**** 70	**4c**** 30	0	0

% obtenus soit par pesée des fractions isolées après séparation sur colonne d'alumine * soit par recristallisation fractionnée du mélange brut **.

Par chromatographie sur colonne d'alumine, nous avons isolé à côté de **5a**, le (cyclohexyl-1)-3 oxo-1 octahydro-1,4,4a,5,6,7,8,8a naphtalène **7** déjà décrit[4] dont la structure est confirmée ici par les données spectrographiques (IR_{CS_2} ν CO 1660 cm^{-1}, RMN_{CCl_4}: 6·15 (1 H, s) et 5·78 (1H, s): 2H éthyléniques. Le rapport H

†Nous n'avons pu obtenir le triméthylacétyl-1 cyclohexène **2d** dans les conditions utilisées.[3]

Les données spectrographiques et analytiques des produits isolés par CPV à partir des différentes fractions de distillation laisse supposer la présence essentiellement de triméthylacétyl-1 cyclohexène et de triméthylacétyl-1 chloro-2 cyclohexane.

éthyléniques/H aliphatiques est en accord avec la structure proposée).

Rappelons que par condensation de **2c** avec quelques tétralones-1 seuls les composés dicétoniques de structure ouverte (analogues à **3**) avaient été obtenus[3] alors qu'avec la cyclohexanone, seul le composé cétohydroxylé analogue à **4** a pu être isolé du mélange réactionnel.[5]

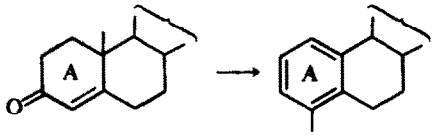
Aromatisation par déshydrogénation directe

Plusieurs méthodes de déshydrogénation directe des cétones **5a**,[1] **5b**, **6b** et **4c** sans réduction préalable de celles-ci ont été essayées soit en catalyse hétérogène (Pd/C à 30 pour cent et à 10 pour cent à 320°) soit au moyen du chloranile.

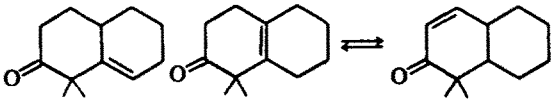
Avec le charbon palladié à 10 pour cent (320°) les seules déshydrogénations possibles ont été celles de la cétone **5a**[1] et du mélange de cétone **5b** et **6b** en benzo[c]phénanthrène[6] et en son dérivé méthylé en 6.[7] L'utilisation du charbon palladié à 30 pour cent, contrairement à des résultats antérieurs[3] s'est avérée inefficace (obtention dans tous les cas de produits hydroxylés (IR)). L'emploi du chloranile n'a conduit à aucun hydrocarbure polyaromatique identifiable.

Au cours des essais de déshydrogénation de la cétone gemdiméthylée **4c** aucune formation d'isopropyl-7 benzo[c]fluorène n'a pu être décelée. De même aucune contraction de cycle n'a été constatée à partir de la cétone du structure apparentée **8*** lors de son aromatisation, qu'elle soit réalisée directement ou après réduction préalable en l'intermédiaire présumé **9**.[5] Par contre, l'aromatisation des composés chrysèniques **10** (R=H, alcoyles) se produit dans tous les cas avec contraction de cycle, accompagnée du clivage du radical R s'il occupe la position 4.[3,5] Ces quelques exemples tendent à montrer l'importance de la position du cycle aromatique A, sur la nature des produits de déshydrogénation.

Ainsi Schmitt et Panouse ont montré que l'action du bromure d'acétyle en présence d'acide bromo-2 propionique sur les Δ^4-céto-3 stéroïdes, entraînait l'aromatisation du cycle A.

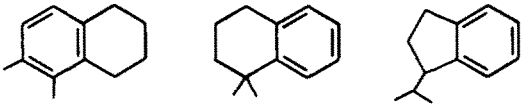


Le comportement d'octalones gem diméthylées au cours de divers traitements acides a été étudié par Bey et Ourisson.[13-16] Deux types de réaction ont été mis en évidence: isomérisation et aromatisation avec ou sans regression de cycle. Ainsi, en milieu acétobromhydrique et dans des conditions ménagées, seule la réaction d'isomérisation de la cétone A_1 en un mélange équilibré des cétones A_2 et A_3 a été constatée.

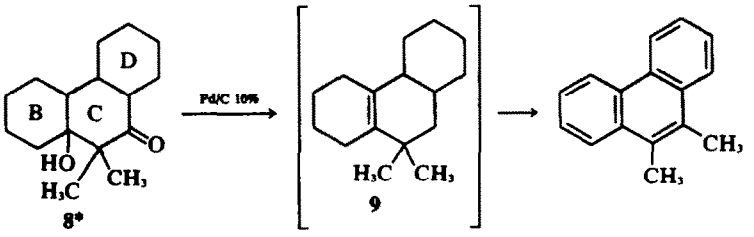


A_1 A_2 A_3

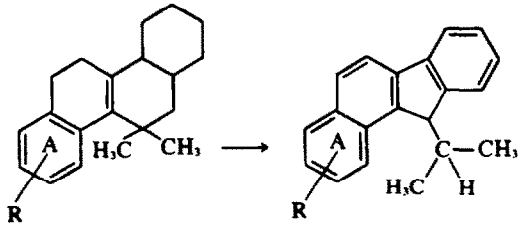
Par contre, au cours d'autres traitements[13] (notamment en milieu acétobromhydrique, par l'acide polyphosphorique, par le réactif de Schmitt et Panouse) les auteurs ont obtenu la réaction d'aromatisation, réaction conduisant selon les cas aux composés tétraliniques **B** ou **C**, accompagnés de quantités variables du composé indanique **D**.[13-15]



B **C** **D**



8* **9**



10

Aromatisation acido catalysée

Les réarrangements énone-benzène en milieu acide ont été particulièrement étudiés dans le cas de divers stéroïdes[8-12]) et d'octalones α,β ou β,γ éthyléniques[9,10a,12a-16]

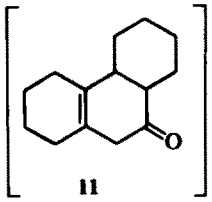
En particulier, il a été montré que l'aromatisation de A_1 était précédée d'une isomérisation en cétones A_2 et A_3 par suite de réactions de protonation et de déprotonation successives. L'aromatisation se ferait finalement aux dépens de l'isomère non conjugué A_2. On notera en effet que ce dernier est le seul à s'aromatiser en milieu aprotique où l'isomérisation préalable est impossible.

Ces réarrangements énone-benzène pouvant conduire rapidement et avec des rendements acceptables à l'aromatisation du noyau porteur de la fonction cétonique,

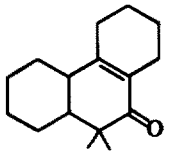
*L'oxo-9 diméthyl-10,10 hydroxy-10a tétradécahydro-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10,10a, phénanthrène **8*** a été obtenu par condensation de la cyclohexanone avec l'isobutyryl-1 cyclohexène-1 **2b**.

nous avons envisagé l'aromatisation en milieu acide des cétones éthyléniques **5** et **6** pour la préparation de benzo[c]phénanthrènes plus ou moins hydrogénés car ces derniers sont d'accès difficile par toute autre voie synthétique.

Nous avons étendu cette étude aux cétones gem-diméthylées de structure intermédiaire **3c** (ouverte) et **4c** (hydroxylée) et, à titre comparatif aux cétones **8** et **12** de la série phénanthrénique[5] [notons que la cétone hydroxylée **8** peut être considérée comme le précurseur présumé de la cétone éthylénique **11**].



11

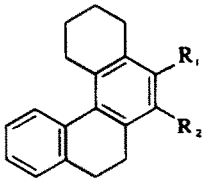


12

Nous avons utilisé, pour ces réarrangements, le mélange acétochlorhydrique (A), acétobromhydrique (B), l'acide polyphosphorique (APP) (C) et le bromure d'acétyle en présence d'acide α bromé (D), dans les conditions décrites dans le Tableau 2 et dans la partie expérimentale.

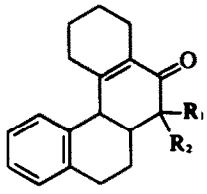
Nous avons ainsi isolé les hexahydro-1,2,3,4,7,8 benzo[c]phénanthrènes **13**. Outre les réactions d'aromatisation, des réactions d'isomérisation se sont produites et, dans certaines conditions les cétones conjuguées **14** ont été obtenues.

Bien que n'ayant pas réalisé une étude systématique sur la compétition entre les réactions d'isomérisation et d'aromatisation, nous avons constaté que les proportions d'hydrocarbures aromatiques obtenus au cours de ces traitements dépendent essentiellement de 2 facteurs: le milieu acide et la structure du substrat traité (position de la double liaison et nombre de cycles). Nous donnons ici quelques résultats comparatifs de ces différences de comportement.*



a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$
c: $R_1 = R_2 = CH_3$

13



a: $R_1 = R_2 = H$
c: $R_1 = R_2 = CH_3$

14

Influence du milieu acide; comportement de l'oxo-5 décahydro-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,12c benzo[c]phénanthrène **5a**, *cétone β,γ-éthylénique*

Le Tableau 2 rend compte des produits obtenus par traitement de **5a** dans les diverses conditions acides A, B, C, D. On obtient principalement l'hydrocarbure **13a** sauf lors du traitement acétochlorhydrique qui se traduit par une simple isomérisation de la cétone **5a** en cétone **14a**.

La structure de **13a** est confirmée par ses propriété spectrographiques et par déshydrogénation (Pd/C à 10 pour cent) en benzo[c]phénanthrène.[7]

Tableau 2. Aromatisation de la cétone **5a**

	% relatifs 5a	14a	13a	T°	Temps de réaction
HCl/AcOH (A)	15	80	5	Reflux du Toluène	5 h à 56 h
HBr/AcOH (B)	5	15	80	130	4 h
APP (C)*	5	10	85	150	5 mn (N_2)
CH_3COBr + $CH_3CHBrCO_2H$ (D)†		15	85	100	6 h

*Nous avons détecté par chromatographie et spectrographie UV des traces d'un hydrocarbure phénanthrénique qui pourrait être le tétrahydro-1,2,3,4 benzo[c]phénanthrène.[17]

†Ce réactif est celui de Schmitt, Panouse et coll,[8] dans les conditions d'utilisation de Bey et Ourisson[15].

Influence de la position de la double liaison: résultats comparatifs de l'aromatisation en milieu acétobromhydrique (B) des cétones β,γ-éthyléniques **5a**, **5b** *et α,β-éthyléniques* **6b**, **14c**

Le traitement B, dans des conditions rigoureusement identiques (température et temps de chauffage), permet d'obtenir les hydrocarbures **13a** et **13b**† dans des proportions importantes (cf Tableau 3) à partir des cétones β,γ-éthyléniques correspondantes, tandis qu'appliqué aux cétones α,β-éthyléniques **6b** et **14c**, il conduit essentiellement à des mélanges de cétones isomères.

Tableau 3. Aromatisations comparées en milieu B de cétones β,γ et α,β éthyléniques

Cétone de départ	% relatifs fraction cétonique	fraction hydrocarbonée
5a	20 (**5a** + **14a**)	80 (**13a**)
5b	0	100 (**13b**)
6b	70 (**5b** + **6b**)	30 (**13b**)
14c	80 (**5c** + **14c**)	20 (mélange ou prédomine **13c**)

Influence du nombre de cycles; résultats comparatifs de l'aromatisation en milieu B des cétones tri et tétracycliques α,β-éthyléniques **12** et **14c** d'une part, en milieu C et D des cétones tri et tétracycliques hydroxylées **8** et **4c** d'autre part (Tableau 4). Les cétones tri et

*Dans tous les cas, le produit brut de la réaction, après traitements et évaporation du solvant, est fractionné sur chromatoplaques préparatives. On isole ainsi les différentes fractions cétoniques et hydrocarbonées à côté d'une forte quantité de produits ne migrant pas. Les proportions relatives des produits identifiés ont été déterminées par pesée des composés isolés après ces séparations, dans les conditions indiquées dans la partie expérimentale.

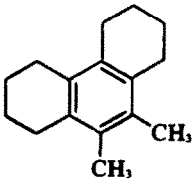
†La structure de **13b** est confirmée par ses propriétés spectroscopiques et par sa déshydrogénation en méthyl-6 benzo[c]phénanthrène déjà obtenu lors de la déshydrogénation des cétones **5b** et **6b** (voir partie expérimentale).

Tableau 4. Aromatisation comparée des cétones tri et tétracycliques

	cétone de départ	% relatifs fraction cétonique	fraction hydrocarbonée
milieu B	12	100 (12)	0
	14c	80 (14c + 5c)	20 (13c)
milieu C ou D	8	0	100 (15)
	4c	43 ± 2 (5c + 14c)	57 ± 2 (12c)

tétracycliques, diffèrent par la présence dans ces dernières d'un noyau benzénique. Dans le cas des cétones α,β-éthyléniques traitées en milieu B, la cétone tricyclique 12*[5] ne subit ni transposition ni aromatisation. Par contre, l'isomérisation de **14c** en **5c** semble ici possible grâce à la présence du noyau aromatique qui stabiliserait la structure **5c**. L'aromatisation de la structure β,γ-éthylénique **5c** conduirait alors au carbure **13c** compte tenu des observations faites au paragraphe précédent.

Aucune hypothèse ne peut rendre compte du comportement différent des cétones hydroxylées **8** et **4c** en milieu C ou D: aromatisation totale de **8** en diméthyl-9,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène **15**[5] et seulement partielle de **4c**.



15

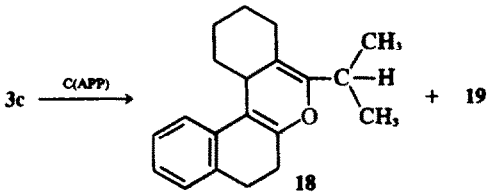
Dans ce cas on obtient les cétones isomères **5c** et **14c** dans des proportions importantes à côté d'un mélange d'au moins 4 hydrocarbures dans lequel prédomine le composé **13c** (72%) seul identifié. La déshydrogénation de **13c** (Pd/C 10 pour cent à 320°) conduit au diméthyl-5,6 benzo[c]phénanthrène déjà décrit[18] impossible à obtenir par déshydrogénation directe de **4c**.

Cas de la dicétone **3c**

Deux essais de cyclisation de la cétone ouverte **3c** ont été effectués en milieux A et C. Les conditions A, qui avaient permis la cyclisation univoque de la dicétone **16** en cétone **17**[3] conduisent, à partir de la dicétone **3c** au mélange des cétones **5c** et **14c** (**5c** prépondérante) accompagnées d'un carbure non identifié.

Par contre dans les conditions C, la dicétone **3c** subit la réaction de déshydratation des dicétones-1,5 en noyau pyrannique.[19] Nous avons isolé, au cours de la réaction, deux composés dans les proportions de 81·5 pour cent et 18·5 pour cent. Au premier nous attribuons la structure pyrannique **18**, d'après ses données analytiques et spectroscopiques. (IR: $\nu C_{4a} = C_5$ 1705,[20] $\nu C_{6a} = C_{12b}$ 1665[21]. UV: λ_{max}^{EtOH} = 302 (3·98). RMN: 6·8 (4H, m): H aromatiques; de 3·2 à 1·2 (14H, m): CH, CH_2: 1·13 (3H, J = 7·2, d) et 1·22 (3H, J = 7·2, d); CH_3 du groupement isopropyle. Spectre de masse: ion moléculaire à 280, ion de base à 237, pic métastable à 210).

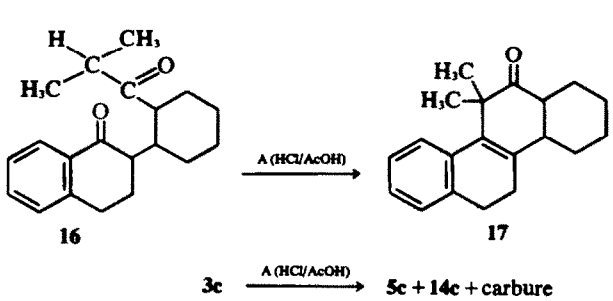
Pour le second, composé **19**, sa structure non identifiée comporte les caractéristiques suivantes. (IR: bande à 1725 (non attribuée), γ_{CH} à 810, 770 et 740. UV: λ_{max}^{EtOH} = 266 (3·71); 286 (3·28); 309 (3·35): spectre analogue à celui d'un fluorène substitué.[22] RMN: 7·1 (6H, m): H aromatiques; 3·78 (1H, s); 3·3 (1H, m); 2·75 (4H, m); 2·15 (1H, d); 1·75 (4H, m); 1·34 (6H, d, J = 7·2): CH_3 d'un groupement isopropyle. Spectre de masse: ion moléculaire à 262, ion de base à 219, pic métastable à 183). L'analyse est en accord avec une formule moléculaire $C_{20}H_{22}$.



18

La variété des résultats observés sur ces quelques exemples selon les substrats et les conditions expérimentales, suggère les commentaires suivants: (a) le mélange acétochlorhydrique (réactif A) entraîne principalement l'isomérisation des cétones β,γ éthyléniques (type **5**) en cétones conjuguées α,β éthyléniques (type **14**) (isomérisation **5a** → **14a**, obtention de la cétone **14c** à côté de la cétone attendue **5c** au cours de la cyclisation de la dicétone **3c** par aldolisation intramoléculaire); (b) l'aromatisation, quelles que soient les conditions (B, C ou D) est toujours la réaction principale constatée si le substrat traité est de structure β,γ éthylénique (type **5**), même potentielle (**4**, **8**). L'aromatisation des substrats α,β éthyléniques est au contraire difficile ou impossible dans des conditions identiques.

Nous poursuivons cette étude afin de déterminer le mécanisme d'aromatisation des cétones **5a** et **5b**. Nous pouvons en effet exclure le schéma précédemment proposé[13,16] dans le cas de A_1, pour deux raisons: (a) absence de groupement méthyle en 6 dans la cétone **5a**; (b) non migration du groupement méthyle de 6 en 5 au cours de l'aromatisation de **5b** et **6b**.



16 **17**

*12 est obtenu[5] de façon univoque par traitement de **8** dans les conditions A ou par l'acide p-toluène sulfonique selon.[15]

Cette étude, bien qu'elle ne soit pas systématique, a permis de montrer que selon les conditions, des cétones tétracycliques à squelette benzo[c]phénanthrénique pouvaient conduire par réarrangement énone-benzène aux hydrocarbures polycycliques correspondants plus ou moins hydrogénés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales

Les spectres de RMN ont été établis dans CCl_4 ou $CDCl_3$ à 60 MHz sur un spectromètre Perkin Elmer R12. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS (référence interne). La multiplicité des signaux est rapportée avec la notation suivante: s (singulet), d (doublet), t (triplet), m (massif), J (constante de couplage exprimée en Hertz). Les spectres UV sont déterminés dans l'éthanol sur un spectromètre Beckman DB, les λ_{max} sont donnés en nm et les log ϵ indiqués entre parenthèses. Les spectres IR sont établis en solution (CS_2) sur un spectromètre Beckman IR 5A ou en pastille de KBr sur un spectromètre Perkin-Elmer, IR 457. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1}. Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil Thomson, au laboratoire de Spectrographie de Masse de l'Institut de Chimie de Strasbourg, grâce à l'obligeance de Teller que nous remercions vivement. Les points d'ébullition et de fusion ne sont pas corrigés. Les analyses ont été effectuées au laboratoire sur microanalyseur C, H, N Hewlett-Packard. Les résultats sont corrects à ±0·4%.

Abréviations employées. DNPh, dinitro-2,4 phénylhydrazone; TNF, complexe avec la trinitro-2,4,7 fluoroénone; a, alcool éthylique; e, éther; ep, éther de pétrole; c, cyclohexane; h, hexane; ac, acétate d'éthyle; ch, chloroforme; Rdt, Rendement; t°, température; CCM, chromatographie sur couche mince.

Synthèse des acyclohexènes

Les propionyl-1 et isobutyryl-1 cyclohexène-1 **2b** et **2c**, préparés dans les conditions déjà décrites,[4] sont utilisés sans purification poussée, notamment en mélange avec les chlorocétones correspondantes. Les rendements établis d'après les spectres de RMN sont de 30% pour **2b** et de 25% pour **2c**.

Synthèse de la tétralone-2

Nous l'avons préparée par addition du chlorure de l'acide phénylacétique sur l'éthylène selon.[23–25] Le succès de cette réaction dépend des conditions expérimentales. Un temps de réaction supérieur à 2 h[cf 24] se traduit en effet par une résinification totale, par contre aucune réaction n'est constatée si ce temps n'est que de quelques minutes.[cf 26] Nous avons donc été amenés à adopter le mode opératoire décrit ci-après. Le chlorure d'acide phénylacétique (0·4 mole) dans CH_2Cl_2 anhydre (500 ml) est ajouté à une solution d'$AlCl_3$ (0·5 mole) dans CH_2Cl_2 anhydre (1·4 l), à 0°. Quand l'addition est terminée nous faisons passer un courant d'éthylène sec (70 ml/mn) pendant 1 h 30 à travers le mélange réactionnel, fortement agité, en maintenant la température entre 5 et 10°. Après décomposition et extraction, le résidu est traité par une solution bisulfitique.[26] Après régéneration et distillation, on obtient 40 g (0·18 mole) de tétralone-2 pure (E_{15} = 131°) (Rdt = 70%).

Condensation de la tétralone-2 avec les acylcyclohexènes

Nous avons opéré dans les conditions déjà décrites[4] par traitement direct du mélange équimoléculaire de tétralone-2 (0·1 mole) et de l'acylcyclohexène considéré (0·1 mole) en présence de méthylate de sodium (0·2 mole).[2]

Cétone **5a**: *déjà décrite*[1]

Oxo-5 méthyl-6 décahydro-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,12c benzo[c]phénanthrène **5b** et oxo-5 méthyl-6 décahydro-1,2,3,4,5,6,6a,7,8,12b benzo[c]phénanthrène **6b** obtenus avec un rendement global de 30% et séparés sur colonne d'alumine neutre (20% de **5b** et 80% **6b**, cf Tableau 1). Cétone **5b**: F = 117° (a), cristaux incolores. IR_{CS_2}: ν_{CO} = 1715, γ_{CH} = 770, 740, UV: λ^{e}_{max} = 219 (4·35), 262 (4·03), 272 (4·03), 330 (2·28). Ce spectre, analogue à celui du dihydro-1,2 naphtalène[22] est en faveur d'une double liaison en 6a, 12b. Si la double liaison était en 4a, 12c, nous aurions vraisemblablement un spectre UV analogue à celui d'un vinyl benzène.[22] RMN: (CCl_4): spectre établi sur le mélange des cétones **5b** et **6b**. Le rapport H aromatiques (7·2, m)/H aliphatiques est en accord avec la structure proposée ainsi que la présence d'un doublet (1·26: 3H; J = 7·2) significative d'un groupement $-CH-CH_3$ (Calculé pour $C_{19}H_{22}O$: C, 85·67; H, 8·33. Trouvé: C, 85·82; H, 8·15%). Cétone **6b**: F = 114–115° (a) cristaux incolores, IR_{CS_2}: ν_{CO} = 1665, γ_{CH} = 750, 733, UV: λ^{e}_{max} = 213 (3·75), 248 (4·2), 310 (1·95), RMN: CCl_4; l'absence d'H éthylénique et le rapport H aromatiques (4H, 7·05, s)/H aliphatiques sont en accord avec la structure proposée. On relève en outre un singulet (3H), à 1·62 ppm correspondant au méthyle, ce qui exclut toute structure $-CH-CH_3$ et confirme la position 6,6a de la double liaison éthylénique (Calculé pour $C_{19}H_{22}O$: C, 85·67; H, 8·33. Trouvé: C, 85·31; H, 8·18%).

Isobutyryl-2 cyclohexyl-1 tétralone-2 **3c**, hydroxy-6a oxo-5 dodécahydro-1,2,3,4,4a,5,6,6a,7,8,12b,12c benzo[c]phénanthrène **4c** obtenus avec un rendement global de 26% et séparés par recristallisation fractionnée, (70% de **3c** et 30% de **4c**, cf Tableau 1). Dicétone **3c**: F = 79–80° (a) cristaux incolores, DNPh: F = 184° (a) paillettes jaunes, IR_{KBr}: ν_{CO} = 1707, γ_{CH} = 750, 730, UV: λ^{e}_{max} = 260 (2·92), 265 (2·97), 272 (2·97), 292 (2·07). Ce spectre est caractéristique d'un composé tétralinique.[23] RMN: (CCl_4) 7·4 (2H, m), et 7·1 (2H, m): H aromatiques; 3·35 à 1·6 (16H, m): CH_2CH; 1·12 (6H, J = 7, 2, d): CH_3 du groupement isopropyle (Calculé pour $C_{20}H_{26}O_2$: C, 80·49; H, 8·78. Trouvé: C, 80·26; H, 8·92%). Cétone **4c**: F = 153° (e) cristaux lamellaires incolores; IR_{KBr}: ν_{OH} = 3440, ν_{CO} = 1690, γ_{CH} = 750, 740, UV: λ^{e}_{max} = 218 (3·40); 260 (inflexion 2·35); 263 (2·50): 271 (2·71); 290 (1·63). Spectre caractéristique d'un composé tétralinique.[22] RMN ($CDCl_3$ + CCl_4): 6·92 (4H, s): H aromatiques; 1·32 (3H, s) et 1,1 (3H, s): CH_3. Le rapport H aromatiques/H aliphatiques est en accord avec la structure proposée (Calculé pour $C_{20}H_{26}O_2$: C, 80·49; H, 8·78. Trouvé: C, 80·01; H, 8·82%).

Aromatisation par déshydrogénation directe

(1) *Avec Pd/C à 10 ou à 30%* préparé selon.[27] Le mélange de cétone considérée et de catalyseur (0·5 g par g de cétone) est chauffé à 300°–320° (bain métallique). La déshydrogénation est suivie par spectroscopie UV. Lorsque l'aromatisation est totale, le résidu est extrait au soxhlet (benzène), puis le solvant éliminé. Ont été ainsi préparés: le benzo[c]phénanthrène déjà obtenu selon[1] à partir de **5a** et le méthyl-6 benzo[c]phénanthrène (à partir de **5b** et **6b**). Dans ce cas, le mode opératoire (Pd/C à 10% à 320°, 1 h) conduit à un résidu non cristallisé que l'on traite alors par une solution alcoolique (alcool absolu) de trinitro-2,4,7 fluorénone. Le complexe ainsi obtenu est recristallisé (alcool absolu) puis décomposé par passage sur colonne d'alumine (élution au benzène). Après élimination du solvent, le résidu est recristallisé dans l'alcool. F = 77° (a) (F 77–78°[7a,7b]), TNF = 172° (a) rouge pourpre (F 171·8°[28]), UV cf[29,30]. IR cf[31], RMN_{CCl_4}: 9·05 (2H, m): H_1 et H_{12}[33]; 7·75 (9H, m) H aromatiques; 2·7 (3H, s): protons méthyliques.

(2) *Par emploi du chloranile* selon.[34] Le changement du temps de chauffage ou du solvant (xylène, trichloro-1,2,4 benzène) n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Aromatisation acido-catalysée

Conditions A. Traitement en milieu acétochlorhydrique 50/50: la cétone (1g) dissoute dans le toluène est traitée par un mélange HCl concentré (50 ml) et CH_3CO_2H glacial (50 ml) au reflux pendant une durée variable (de quelques heures à 5 ou 6 jours).

Conditions B ou C. Traitements par le mélange acétobromhydrique (B) ou par l'APP (C) selon.[13]

Conditions D. Traitement avec le réactif de Schmitt et Panouse[8] (CH_3COBr et $CH_3CHBrCO_2H$) dans les conditions.[13]

Les mélanges bruts obtenus après extraction ont été chromatographiés sur plaques (18 × 24 cm) recouvertes d'un gel de silice 60 PF 254 Merck. Les plaques ont été révélées à l'ultraviolet et développées au moyen de cyclohexane, de cyclopentane, d'éther de pétrole ou dans la plupart des cas des mélanges suivants: c/ac (9/1); c/ac (9·5/0·5); ep/ac (9·5/0·5).

Hexahydro-1,2,3,4,7,8 benzo[c]phénanthrène **13a**. Obtenu par aromatisation de **5a**, selon les méthodes B, C et D, avec des

rendements variables (20, 37 et 30% respectivement). F = 78° (a) cristaux incolores, IR (CS_2): γ CH=818, 772, 735, RMN (CCl_4): 7·61 (1H, m): H_{12}; 7·1 (3H, m): H_9, H_{10} et H_{11}; système AB (J_{AB} = 7·2; ν_A = 7·04, ν_B = 6·98): H_5 et H_6; 1·8 (4H, m): $2H_2$ et $2H_3$; 2·71 (4H, s): $2H_7$ et $2H_8$; 2·97 (4H, m): $2H_1$ et $2H_4$. UV: λ^{e}_{max}: 222 (épaulement 4·32), 264 (4·10), 300 (épaulement: 3·55), 320 (épaulement 2·18), 335 (1·72), 353 (1·5). Spectre analogue à celui du dihydro-9,10 phénanthrène[22] (Calculé pour $C_{18}H_{18}$: C, 92·26; H, 7·74. Trouvé: C, 92·02; H, 7·76%).

Hexahydro-1,2,3,4,7,8 méthyl-6 benzo[c]phénanthrène **13b**. Obtenu par aromatisation des cétones **5b** et **6b** selon les méthodes B, C et D. Le rendement est d'environ 40% à partir de **5b** et de 18% à partir de **6b**. F = 66° (a): cristaux incolores, IR (CS_2): γ CH = 865, 772, 735, RMN (CCl_4): 7·4 (1H, m): H_{12}; 7·15 (3H, m): H_9, H_{10} et H_{11}, 6·89 (1H, s) H_5; 2·9 (4H, m): $2H_1$ et $2H_4$; 2·67 (4H, s): $2H_7$, $2H_8$; 2·29 (3H, s): CH_3, UV: λ^{e}_{max}: 215 (4·32), 268 (4·108) (Calculé pour $C_{19}H_{20}$: C, 91·88; H, 8·12. Trouvé: C, 91·35; H, 8·30%).

Hexahydro-1,2,3,4,7,8 diméthyl-5,6 benzo[c]phénanthrène **13c**. Obtenu avec un rendement de 25% (conditions C) ou de 32% (conditions D), à côté des cétones **5c** et **14c** et d'un mélange complexe d'hydrocarbures non identifiés. Le composé **13c** est isolé pur après deux chromatographies sur plaques successives. La première (élution par le mélange c-ac (9·5/0·5)) permet de séparer individuellement les cétones **5c** et **14c** de la fraction hydrocarbonée. Une deuxième chromatographie de cette dernière, avec ep comme éluant, permet l'isolement de **13c**. F = 77° (a) aiguilles incolores, $IR_{(CS_2)}$: γ_{CH} = 810, 772, 742, $RMN_{(CCl_4)}$: 7·6 (1H, m): H_{12}; 7·3 (3H, m): H_9, H_{10}, H_{11}; 3·1 (4H, m): $2H_1$ et $2H_4$; 2·7 (4H, s): $2H_7$ et $2H_8$; 2·4 (3H, s) et 2·32 (3H, s): CH_3; 1·95 (4H, m): $2H_2$ et $2H_3$. UV: λ^{e}_{max}: 205 (4·44); 218 (4·39); 271 (4·15) (Calculé pour $C_{20}H_{22}$: C, 91·55; H, 8·45. Trouvé: C, 91·71; H, 8·41%).

Oxo-5 décahydro-1,2,3,4,5,5a,6,7,8,12b benzo[c]phénanthrène **14a**. Cette cétone est obtenue par isomérisation de la cétone **5a** (méthode A) avec un rendement de 40% après CCM dans le mélange e-ac. F = 84° (a) cristaux incolores, $IR_{(CS_2)}$: ν_{CO} = 1660; γ_{CH} = 768, 740, RMN (CCl_4): 7·1 (4H, m): H aromatiques; 3·35 (1H, m); H_{12b}; 2·75 à 2·2 (9H, m): CH, CH_2; 1·68 (6H, m) $2H_2$, $2H_3$, $2H_7$. UV: λ^{e}_{max}: 210 (4·02), 248 (3·99) 300 (3·17) (Calculé pour $C_{18}H_{20}O$: C, 85·67; H, 7·99 Trouvé: C, 85·42; H, 8·17%).

Diméthyl-6,6 oxo-5 décahydro-1,2,3,4,5,6,6a,7,8,12a benzo[c]-phénanthrène **14c**. Obtenu au cours de la cyclisation de **3c** par le réactif A (rendement 20%) et isolé à côté de **13c** et **5c** lors de l'aromatisation de **4c** avec un rendement de 13% (traitement C et D). Pour la purification (CCM) on utilise le mélange c-ac (9·05/0·5). Liquide visqueux jaune orangé. IR_{CS_2}: ν_{CO} = 1665; ν_{CC} = 1620; γ_{CH} = 745, 745, RMN_{CCl_4}: 7·22 (4H, m): H aromatiques; 3·98 (1H, s) H_{12b}; 2·88, 2·78, 2·68 (1H, t, J = 6·65): H_{6a}; 2·5 à 1·4 (12H, m): CH, CH_2; 1·30(3H, s): CH_3; 1·15(3H, s): CH_3. UV: λ^{e}_{max}: 213(3·92), 248 (4·17), 320(2·48) (Calculé pour $C_{20}H_{24}O$: C, 85·66; H, 8·63. Trouvé: C, 85·30; H, 8·75%).

Diméthyl-6,6 oxo-5 décahydro-1,2,3,4,4a,5,6,7,7,12c benzo[c]-phénanthrène **5c**. Obtenu au cours de la cyclisation de **3c** avec un rendement de 60% (traitement A) et par aromatisation de **4c**, avec un rendement de 15% (traitement C) ou de 20% (traitement D). Le mélange c-ac (9·05/0·5) a été utilisé pour les séparations (CCM). F = 61–62° (a): cristaux incolores, IR_{KBr}: ν_{CO} = 1710; γ_{CH} = 765, 735, RMN_{CCl_4}: 7·25 (4H, m) H aromatiques; 3·1 à 1·8 (14H, m): CH, CH_2; 1·18 (3H, s) et 1·15 (3H, s): CH_3. Le rapport H aromatiques/H aliphatiques est en accord avec la structure proposée. UV: λ^{e}_{max}: 220 (4·24); 262 (4·14); 272 (4·12); 295 (2·74 épaulement). Ce spectre est comparable à celui du dihydro-1,2 naphtalène[22] et des deux cétones analogues benzo[c]phénanthréniques déjà décrites **5a** et **5b**. Si la double liaison était en 12b–12c nous aurions vraisemblablement un spectre UV analogue à celui d'un vinyl benzène.[22] (Calculé pour $C_{20}H_{24}O$: C, 85·66; H, 8·63. Trouvé: C, 85·21; H, 8·39%).

Hexahydro-1,2,3,4,7,8 isopropyl-5 benzo[d]naphto[2,1-b] 12c H pyranne **18**. Ce composé obtenu avec un rendement de 60% en traitant la dicétone **3c** dans les conditions C, est séparé du mélange réactionnel (CCM) en utilisant le cyclohexane pur comme solvant. F = 86–87° (a), Calculé pour $C_{20}H_{24}O$: C, 85·66; H, 8·83. Trouvé: C, 85·42; H, 8·75%. Composé **19**. Obtenu à côté du précédent avec un rendement de 13%. Liquide huileux jaune clair (Calculé pour $C_{20}H_{22}$: C, 91·55; H, 8·45. Trouvé: C, 91·71; H, 8·45%).

BIBLIOGRAPHIE

[1] D. Muller et D. Cagniant, *Bull. Soc. Chim.* 3349 (1968).
[2] W. Bachmann, W. Cole et A. L. Wilds, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 831 (1940).
[3] D. Cagniant, Doctorat ès Sciences Physiques, Strasbourg (1963).
[4] E. R. H. Jones et H. P. Koch, *J. Chem. Soc.* 393 (1942).
[5] A. Reisse, Thèse Ingénieur-Docteur Metz (1968).
[6] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, p. 256. Academic Press, London (1964).
[7a] Hewett, *J. Chem. Soc.* 293 (1940); [b] M. S. Newman, H. V. Anderson et K. H. Takemura, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 347 (1953).
[8] J. Schmitt, J. J. Panouse, P. J. Cornu, A. Hallot, H. Pluchet et P. Comoy, *Bull. Soc. Chim.* 1934 (1964).
[9] R. Bixon, D. Amar, Y. Mazur, *Chem. Comm.* 139 (1965).
[10a] F. Lederer et G. Ourisson, IUPAC, 1963, Londres, [b] F. Lederer, Thèse d'Etat, Strasbourg (1963); [c] P. Bey, F. Lederer, G. Ourisson, *Chem. Pharm. Bull. Japan* **13**, 1138 (1965).
[11] Références 4–9 de[14].
[12a] J. Libman et Y. Mazur, *Chem. Comm.* 729 (1971); [b] J. Libman et Y. Mazur, *Ibid.* 730 (1971); [c] J. Libman et Y. Mazur, *Ibid.* 1146 (1971).
[13] P. Bey et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim.* 1402 (1968).
[14] P. Bey et G. Ourisson, *Ibid.* 1411 (1968).
[15] P. Bey et G. Ourisson, *Ibid.* 2464 (1968).
[16] P. Bey et G. Ourisson, *Ibid.* 2468 (1968).
[17] W. E. Bachmann et B. Egerton, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2970 (1940).
[18] P. M. G. Bavin, *Canad. J. Chem.* **40**, 1399 (1962).
[19a] L. Velluz, *Cahiers de Synthèse Organique*, **9**, 118, Masson, Paris (1962); [b] A. R. Katritzky et J. M. Lagowski, *Principes de la chimie des composés hétérocycliques*, p. 19, Gauthier-Villars, Paris (1968).
[20] K. Conrow et P. Radlick, *J. Org. Chem.* **26**, 2260 (1961).
[21] R. Nahum, *Ann. Chim. (Paris)* **3**, 108 (1958).
[22] R. A. Friedel et M. Orchin, *Ultraviolet spectra of Aromatic Compounds*. Wiley, New York (1951).
[23] J. H. Burckhalter et J. R. Campbell, *J. Org. Chem.* **26**, 4232 (1961).
[24] A. Rosowsky, J. Battaglia, K. K. N. Chen et E. J. Modest, *J. Org. Chem.* **33**, 4289 (1968).
[25] J. Sim, M. Cadogan et L. H. Selman, *Tetrahedron Letters* 951 (1971).
[26] M. D. Soffer, M. B. Bellis, H. E. Gellerson et B. A. Stewart, *Org. Syntheses*, **32**, 97.
[27] R. P. Linstead et S. L. S. Thomas, *J. Chem. Soc.* 1127 (1940).
[28] K. H. T. Takemura, M. D. Cameron et M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3280 (1953).
[29] G. M. Badger et I. S. Walker, *J. Chem. Soc.* 3238 (1954).
[30] R. N. Jones et E. Spinner, *Spectrochim. Acta* **16**, 1060 (1960).
[31] American Petroleum Institute Research Project 44, Pittsburg, U.S.A.
[32] M. L. Josien, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3049 (1956).
[33] R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evard, *Tetrahedron* **21**, 2421 (1965).
[34] M. G. Bunditt, M. C. Whitting et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 2273 (1967).