

Sur la réduction de polyméthyl-dihydro-2,3-phénalénones-1 par l'hydrure de lithium et d'aluminium

E. COSTAKIS¹, P. CANONNE ET R. ST-JEAN²

Département de chimie, Université Laval, Québec, Québec G1K 7P4

Reçu le 4 avril, 1974

E. COSTAKIS, P. CANONNE ET R. ST-JEAN. Can. J. Chem. **52**, (3106) 1974.

La réduction de quelques polyméthyl-dihydro-2,3-phénalénones-1 par l'hydrure de lithium et d'aluminium fournit un mélange d'isomères *cis* et *trans* et le pourcentage de chaque isomère dépend considérablement de leur structure. En effet, pour certaines, l'isomère *trans* reste prépondérant tandis que pour d'autres l'isomère *cis* est obtenu jusqu'à 88%. Par ailleurs, dans le cas particulier où l'isomère *trans* se forme en faibles quantités, sa conformation privilégiée est *trans* diaxiale.

Nous discutons à l'aide des données spectroscopiques des alcools obtenus, les contraintes stériques qui défavorisent certains états de transition lors de l'attaque de l'hydrure.

E. COSTAKIS, P. CANONNE AND R. ST-JEAN. Can. J. Chem. **52**, (3106) 1974.

The reduction of some polymethyl-2,3-dihydro phenalen-1-ones by lithium aluminum hydride yields a mixture of *cis* and *trans* isomers; the percentage of each isomer depends to a considerable extent on its structure. Indeed, for some, the *trans* isomer predominates while for others the *cis* isomer is obtained in up to 88% yields. Moreover, in the particular case in which the *trans* isomer is formed in low yields, its preferred conformation is *trans* diaxial.

The steric constraints which render certain transition states unfavourable during the attack of the hydride are discussed with the aid of spectroscopic data on the alcohols obtained.

[Journal translation]

Introduction

Dans le cadre général de nos recherches sur la synthèse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (1, 2, 3) nous avons entrepris, en relation avec un travail déjà publié par l'un de nous (4), la préparation de polyméthylphénalènes.

Selon l'approche prévue, nous devons obtenir les phénalènes par réduction de polyméthyl-dihydro-2,3-phénalénones suivis d'une déshydratation des polyméthyl-dihydrophénalénols-1. Les différences entre le pourcentage des isomères *cis* et *trans* obtenus ainsi que la conformation inattendue des isomères *trans* dans le cas de cétones encombrés nous ont paru mériter l'intérêt du présent travail. En effet, les théories actuelles sur la stéréochimie de la réduction des cétones reposaient sur l'étude de certains types de cétones alors que nous travaillions sur des types différents et que nous désirions leur étendre l'application de ces théories (5-8). Nous avons donc fait une étude systématique de cette réduction dans le but de dégager la relation entre

la position des substituants dans les composés de départ et les produits obtenus.

Méthode de synthèse

La synthèse des polyméthyl-dihydrophénalénols-1 repose essentiellement sur la série des réactions données au schéma 1. Les polyméthyl-naphtalènes préparés selon les méthodes décrites (9, 10) ont été chlorométhylés avec de meilleurs rendements en suivant deux modes opératoires différents (3) tenant compte de la réactivité des naphtalènes et de la tendance à la polymérisation des chlorométhyl-naphtalènes 1-4 obtenus.

La synthèse malonique appliquée sur ces substrats en utilisant comme solvant le benzène fournit les esters maloniques substitués 5-8.

L'hydrolyse des esters maloniques est effectuée par une solution hydroalcoolique d'hydroxyde de potassium (3 M) et le rendement de cette opération varie entre 80 et 90%. Les acides maloniques sont décarboxylés par chauffage aux environs de 180 °C et fournissent, avec un rendement presque quantitatif, les acides β-naphtylpropioniques correspondants 9-12 lesquels sont cyclisés en présence d'acide fluorhydrique.

Les polyméthyl-dihydro-2,3-phénalénones obtenues sont réduites par LiAlH₄ de façon

¹Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Université d'Athènes, 104, rue Solonos, Athènes, Grèce.

²Services de Protection de l'Environnement, Québec, P.Q.

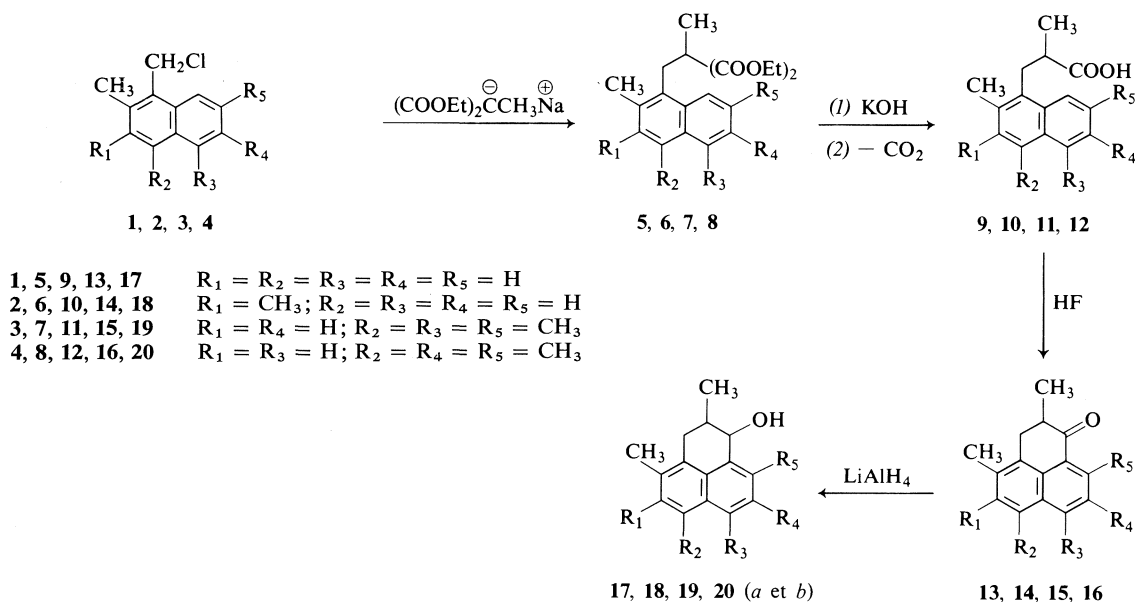


SCHÉMA 1

TABLEAU 1. Caractéristiques spectrales, i.r. et r.m.n., des polyméthyl-2,3-phénalénols-1

Résonance magnétique nucléaire (CDCl ₃)							
Polyméthyl-2,3-phénalénols-1						Infrarouge (CS ₂) ν (CO) (cm ⁻¹)	
		δ (p.p.m.)	J (Hz)	δ (p.p.m.)	J (Hz)	Axial	Equatorial
17	a (cis) 35%	4.86	2	1.25	6.5	1020(m)*	1050(f)
	b (trans) 65%	4.55	7.5	1.06	6.5	1010(tf)	1050(f)
18	a (cis) 36%	4.75	2	1.21	6.5	1020(m)	1050(f)
	b (trans) 64%	4.48	8	1.05	6.5	1010(tf)	1050(f)
19	a (cis) 88%	4.93	2	1.26	6.5	1015(m)	1050(m)
	b (trans) 12%	4.72	3	0.66	7	1015(f)	—
20	a (cis) 87%	5.02	2	1.28	6.5	1015(m)	1050(m)
	b (trans) 13%	4.87	3	0.73	7	1015(f)	—

*f = fort, m = moyen, tf = très faible.

habituelle en les mettant en solution dans le benzène. Après hydrolyse, les alcools **17-20** sont extraits et le dosage des stéréoisomères est effectué par r.m.n. et vérifié après séparation chromatographique.

Résultats

L'examen des résultats rassemblés au tableau 1, montre que les pourcentages d'alcools isomères *a* et *b* sont totalement différents selon les cétones étudiées, et dans le cas des cétones fortement encombrées (**15** et **16**) où l'isomère *a*

prédomine, la réduction fait apparaître une plus grande stéréosélectivité. Les cétones peu encombrées au voisinage du carbonyl (**13** et **14**) montrent une stéréosélectivité moins marquée et l'isomère *b* prédomine légèrement.

Stereochimie des alcools peu encombrés 17 et 18

Pour déterminer la configuration et les conformations des alcools isomères **17**, **18** (*a* et *b*), nous nous basons sur les spectres de r.m.n. et tout particulièrement sur les déplacements chimiques et les constantes de couplages des

protons rapportés au tableau 1. Le signal du proton lié au carbone portant la fonction hydroxyle ($H\alpha$) se manifeste à δ 4.86 et 4.75 p.p.m. pour les isomères **17a** et **18a** tandis qu'on le retrouve à δ 4.55 et 4.48 p.p.m. pour les isomères **17b** et **18b**. Les valeurs des constantes de couplage de ($H\alpha$) avec le proton adjacent ($H\beta$) sont respectivement de $J = 2$ Hz pour les alcools *a* et de $J = 8$ Hz pour les alcools *b*. Ces valeurs permettent de déterminer, sans ambiguïté, la configuration de chaque couple d'isomères car le déplacement chimique le plus déblindé ne peut être attribué qu'à un proton équatorial et il a la constante de couplage la plus faible.

On attribue alors à l'isomère *b* la configuration *trans* dans laquelle le méthyle se trouve en position équatoriale et l'hydroxyle en position pseudo-équatoriale (forme E, schéma 2). La conformation et la configuration de ces alcools *trans* "diéquatoriaux" ont été également confirmées par spectroscopie i.r. En effet, on observe pour ces alcools que la bande caractéristique de la liaison C—O des hydroxyles équatoriaux à 1050 cm^{-1} .

En ce qui concerne les alcools *cis* (**17a** et **18a**), les résultats spectroscopiques suggèrent que nous sommes en présence d'un équilibre rapide entre les deux conformations possibles pour ces isomères. (formes C et D, schéma 2).

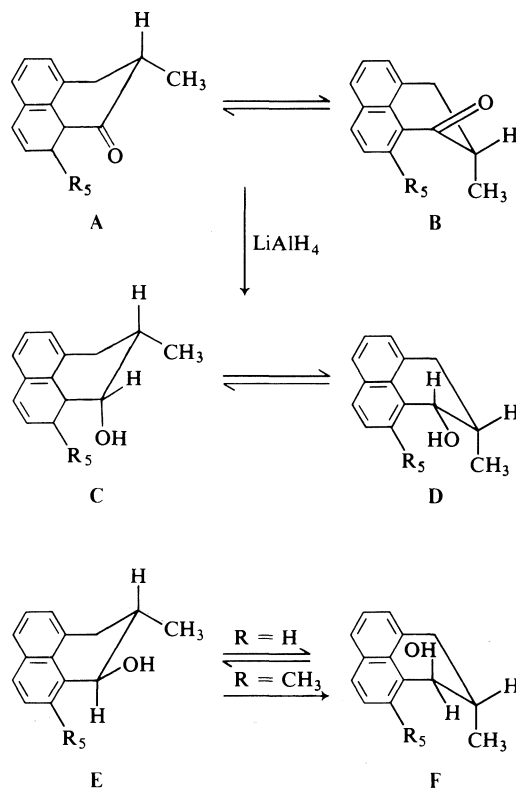
Premièrement, les spectres i.r. montrent la présence des deux bandes (1050 et 1020 cm^{-1}) caractéristiques dans la région d'absorption des liaisons C—O des hydroxyles.

Deuxièmement, les spectres de r.m.n. confirment la présence des deux conformères en équilibre rapide car le signal du méthylène se retrouve simplifié en un doublet alors qu'il se manifeste sous une forme plus complexe dans le cas des isomères *b*.

Stereochimie des alcools encombrés **19**, **20** (*a* et *b*)

Pour déterminer la configuration et les conformations des isomères *a* et *b*, nous nous basons aussi sur leurs spectres i.r. et de r.m.n. En examinant les spectres de r.m.n. (tableau 1) on constate que la valeur des constantes de couplage du proton $H\alpha$ nous permet d'exclure la présence de la conformation diéquatoriale pour l'isomère *trans* des alcools **19** et **20**.

Nous attribuons la configuration *trans* à l'isomère *b* des alcools **19** et **20** en nous basant sur le spectre i.r. lequel montre pour l'isomère *b* une seule bande à 1015 cm^{-1} correspondant à une



SCHEMA 2

absorption d'un hydroxyle axial. Par ailleurs, les données de r.m.n. concernant les constantes de couplage du proton $H\alpha$ (3 Hz) et le signal du méthyle cyclanique fortement blindé nous permettent d'assigner sans ambiguïté cette configuration *trans*.

A l'isomère *a* des alcools **19** et **20** nous attribuons la configuration *cis* en nous basant également sur leurs spectres i.r. En effet, leurs spectres présentent deux bandes à 1015 et 1050 cm^{-1} correspondant à ν (C—O) axial et ν (C—O) équatorial.

En suivant le même raisonnement que pour les isomères **17a** et **18a**, nous pouvons déduire que les isomères **19a** et **20a** ont la configuration *cis* sous forme d'un équilibre conformationnel (formes C et D, schéma 2). Cependant nous pensons qu'en solution la conformation C est favorisée à cause de l'interaction avec le méthyle.

Discussion

Les résultats obtenus lors de la présente étude montrent une diminution du pourcentage de l'isomère *trans* des dihydrophénalénols par

rapport à celui obtenu dans le cas de la méthyl-2 cyclohexanone. Cette diminution est particulièrement forte dans le cas des dihydrophénalénols très encombrés par le méthyle aromatique et l'isomère *cis* prédomine, tandis que l'isomère *trans* qui se trouve en plus faible proportion (12%) a la conformation diaxiale.

Pour tenter d'expliquer ces constatations il nous a semblé nécessaire de reconsidérer les hypothèses émises récemment sur la stéréochimie de la réduction des cyclohexanones substituées (5-8). Elles envisagent d'une part les contraintes stériques des substituants en position 3 et 5 lors de l'entrée axiale de l'hydrure sur le carbone sp^2 , et d'autre part les tensions de torsion avec les substituants en position 2 et 6, lors de l'entrée équatoriale.

Nous avons représenté au schéma 3 les états de transition possibles et indiqué par "A" l'attaque axiale qui conduit à l'hydroxyle pseudo-équatorial et par "E" l'attaque équatoriale qui conduit à l'hydroxyle pseudo-axial.

Le fait que l'hydroxyle préfère la position axiale dans le cas des alcools **19b** et **20b** (*trans* aa) montre qu'une interaction stérique déstabilisante existe entre l'oxygène et le groupe méthyle aromatique qui empêche la formation de l'isomère *trans* ee. Lorsque l'on examine les différents états de transition, on constate que cette interaction est importante dans CA et encore davantage dans TA dans laquelle trois groupes tendent à s'éclipser. Au contraire, les

états de transition CE et TE permettent d'éviter une telle interaction déstabilisante avec les méthyles. Par ailleurs, l'état de transition TE est moins favorisé que CE car le réactif est éclipsé par le méthyle cyclanique en position axiale. On peut ainsi expliquer la configuration *trans* aa des alcools fortement encombrés et leur formation en faibles quantités dans le mélange réactionnel.

On peut supposer encore que l'état de transition CE, fournissant l'isomère *cis* prépondérant (88%), est le plus favorisé car non seulement il permet d'éviter des interactions entre le méthyle aromatique et l'oxygène mais il facilite aussi l'entrée de l'hydrure. En effet, les tensions de torsion sont moins importantes du fait qu'un seul hydrogène en position 2 éclipe le réactif attaquant.

Nous ne pouvons néanmoins exclure la participation de l'état de transition CA pour l'obtention de l'isomère **D** (schéma 2) étant donné l'existence de deux hydroxyles dans l'isomère *cis*, sauf si nous tenons compte de la faible différence d'énergie mise en cause entre les deux conformations possibles (C et D schéma 2).

Les hypothèses émises ci-dessus sont appuyées également par les pourcentages d'isomères obtenus dans le cas des dihydrophénalénones non encombrées **13** et **14** et surtout par la stéréochimie des alcools **17** et **18**.

L'obtention de l'alcool *trans* diéquatorial prépondérant (65%) indique que l'état de transition TA est favorisé comme dans le cas de la méthyl-2 cyclohexanone et l'on impute ce résultat à l'absence du méthyle aromatique au voisinage du carbonyle.

De même l'isomère *cis* (35%) peut provenir de l'état de transition CE que nous retenons comme étant plus favorisé que CA. Cependant on ne peut exclure la participation de CA puisque les données spectroscopiques i.r. montrent deux bandes correspondant aux positions axiale et équatoriale de l'hydroxyle. Toutefois il faut également tenir compte de la structure plane des phénalénones qui fait disparaître les interactions habituelles 3, 5 avec le méthyle en position axiale.

Partie expérimentale

Les points de fusion sont rapportés non corrigés et ont été déterminés sur un appareil Thomas-Hoover. Les spectres i.r. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 en solution dans CCl_4 et CS_2 (solvants pour spectroscopie préalablement séchés). Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un appareil F et M

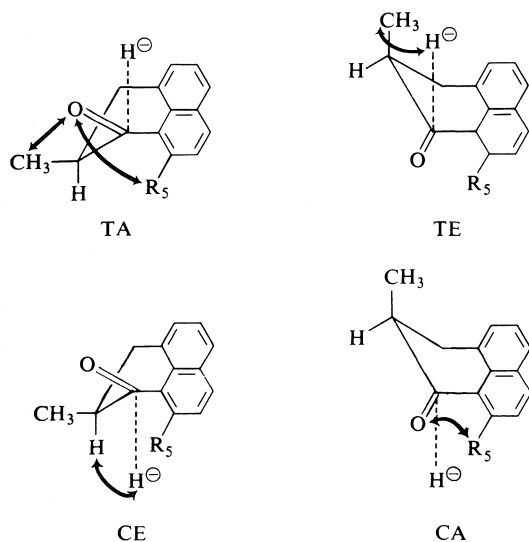


SCHÉMA 3

modèle 181. Les spectres i.r. ont été pris à chaque étape; en raison de la grande similitude entre les composés des quatre séries, nous avons remarqué dans tous les cas les absorptions suivantes: ν (C=O) (ester malonique) ~ 1740 cm^{-1} , ν (C=O) (acide malonique) ~ 1720 cm^{-1} , (acide β -naphthylpropionique) ~ 1710 cm^{-1} , ν (C=O) (cétone) ~ 1680 cm^{-1} . Les spectres de r.m.n. sont mesurés sur un spectromètre Varian A-60 en utilisant le CDCl_3 comme solvant et le TMS comme référence interne. Pour la chromatographie sur colonne nous avons utilisé de l'alumine Woëlm pH 7.0-7.5 et pour la chromatographie en couche mince du gel de silice GF 254 (Merck).

Préparation du chlorométhyl-1 méthyl-2 naphthalène 1 (3)

Dans un ballon, on chauffe à 60°C , 35.5 g (0.25 mol) de méthyl-2 naphthalène, 13.75 g (0.45 mol) de paraformaldéhyde, 32.5 ml d'acide acétique pur, 45 ml d'acide chlorhydrique concentré et 21 ml d'acide phosphorique à 85%. On arrête la réaction en ajoutant 250 ml d'eau glacée et le mélange est extrait par l'éther de pétrole et l'éther diéthylique (50:50). On lave au bicarbonate de soude et à l'eau, sèche sur MgSO_4 et évapore le solvant sous pression réduite. Par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole, on recueille 36.0 g (86%) de chlorométhyl-1 méthyl-2 naphthalène, p.f. 65°C .

Anal. calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}$: C, 75.58; H, 5.81. Trouvé: C, 75.72; H, 5.89.

Préparation du chlorométhyl-1 diméthyl-2,3 naphthalène 2

On suit le mode opératoire précédent en utilisant 39.0 g de diméthyl-2,3 naphthalène et on obtient 22 g (43%) de chlorométhyl-1 diméthyl-2,3 naphthalène, p.f. $86-87^\circ\text{C}$ (litt (11) p.f. 88°C).

Préparation du chlorométhyl-1 tétraméthyl-2,4,5,7 naphthalène 3

Dans un flacon, on met 8.0 g (0.2 mol) de paraformaldéhyde en suspension dans 750 ml d'acide acétique pur et on y fait barboter un courant de gaz chlorhydrique, préalablement séché sur H_2SO_4 , jusqu'à dissolution du paraformaldéhyde. Après addition de 23.0 g (0.125 mol) de tétraméthyl-1,3,6,8 naphthalène, on ferme le flacon qui est abandonné, pour 2 h, à 25°C . La réaction est arrêtée par l'addition de 150 ml d'eau glacée et on extrait par un mélange éther - éther de pétrole. La phase organique est lavée au carbonate de sodium à 5%, à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant et recristallisation dans l'éther de pétrole on recueille 6% de bis(polyméthyl-naphthyl) méthane et 26.7 g (92%) de chlorométhyl-1 tétraméthyl-2,4,5,7 naphthalène, p.f. 123°C .

Anal. calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}$: C, 77.42; H, 7.31. Trouvé: C, 77.52; H, 7.35.

Préparation du chlorométhyl-1 tétraméthyl-2,4,6,7 naphthalène 4

On suit le mode opératoire précédent en utilisant 23.0 g (0.125 mol) de tétraméthyl-1,3,6,7 naphthalène et on obtient 26.1 g (90%) de chlorométhyl-1 tétraméthyl-2,4,6,7 naphthalène, p.f. 144°C .

Anal. calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}$: C, 77.42; H, 7.31. Trouvé: C, 77.71; H, 7.34.

Préparation de l'éthoxycarbonyl-2 méthyl-2 [(méthyl-2 naphthyl)-1]-3 propionate d'éthyle 5

En utilisant le mode opératoire déjà développé dans

notre laboratoire (1, 2), on introduit 1.72 g (0.075 at.-g) de sodium dans 150 ml de benzène anhydre, puis 13.0 g (0.075 mol) de méthylmalonate d'éthyle et porte à reflux. Après attaque complète du sodium, on ajoute goutte à goutte, une solution de 14.3 g (0.075 mol) de chlorométhyl-1 méthyl-2 naphthalène dissous dans le minimum de benzène anhydre. Après introduction complète, on porte à reflux une nuit, verse dans l'eau glacée, décante, extrait la phase aqueuse à l'éther, sèche la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, filtre et évapore le solvant.

On redissout dans le pentane et chromatographie sur colonne en éluant au pentane. On obtient 22.6 g (92%) d'une huile incolore.

Anal. calc. pour $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 73.14; H, 7.37. Trouvé: C, 73.25; H, 7.52.

Préparation de l'éthoxycarbonyl-2 méthyl-2 [(diméthyl-2,3 naphthyl)-1]-3 propionate d'éthyle 6

On suit le mode opératoire précédent en utilisant 15.3 g (0.075 mol) de chlorométhyl-1 diméthyl-2,3 naphthalène pour obtenir, après chromatographie selon le mode décrit précédemment, 22.9 g (89%) d'une huile incolore.

Anal. calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4$: C, 73.66; H, 7.66. Trouvé: C, 73.42; H, 7.83.

Préparation de l'éthoxycarbonyl-2 méthyl-2 [(tétraméthyl-2,4,5,7 naphthyl)-1]-3 propionate d'éthyle 7

On suit le mode opératoire général en opérant sur 17.4 g (0.075 mol) de chlorométhyl-1 tétraméthyl-2,4,5,7 naphthalène pour obtenir, après chromatographie, 23.6 g (86%) d'une huile incolore (n_D^{25} 1.5749).

Anal. calc. pour $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4$: C, 74.56; H, 8.16. Trouvé: C, 74.59; H, 7.94.

Préparation de l'éthoxycarbonyl-2 méthyl-2 [(tétraméthyl-2,4,6,7 naphthyl)-1]-3 propionate d'éthyle 8

On suit le mode opératoire général en utilisant 17.4 g (0.075 mol) de chlorométhyl-1 tétraméthyl-2,4,6,7 naphthalène pour obtenir, après chromatographie, 25.2 g (91%) d'une huile incolore (n_D^{25} 1.5779).

Anal. calc. pour $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4$: C, 74.56; H, 8.16. Trouvé: C, 74.49; H, 8.24.

Préparation de l'acide méthyl-2 [(méthyl-2 naphthyl)-1]-3 propionique 9

On met en présence 9.84 g (0.03 mol) d'ester malonique 5 dissout dans 30 ml d'éthanol à 99% et une solution de 10.1 g (0.18 mol) de KOH dans 30 ml d'eau. On porte à reflux une nuit puis on distille pour éliminer l'alcool. On refroidit le résidu, on lave à l'éther pour éliminer les composés neutres, puis on acidifie la phase aqueuse pour obtenir l'acide malonique. Le diacide est décarboxylé par chauffage sous atmosphère d'azote à 180°C jusqu'à cessation du dégagement de CO_2 . Après refroidissement, le solide recueilli est recristallisé dans un mélange pentane-benzène et l'on obtient 6.50 g (95%) de l'acide propionique substitué 9, p.f. $98-99^\circ\text{C}$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 78.92; H, 7.06. Trouvé: C, 79.14; H, 7.10.

Préparation de l'acide méthyl-2 [(diméthyl-2,3 naphthyl)-1]-3 propionique 10

En procédant selon le mode opératoire précédent et sur 8.55 g (0.025 mol) d'ester malonique 6 on obtient après hydrolyse et décarbonylation, 5.7 g (94%) de cristaux incolores de l'acide 10, p.f. $123-124^\circ\text{C}$.

Anal. calc. pour $C_{16}H_{18}O_2$: C, 79.31; H, 7.49. Trouvé: C, 79.33; H, 7.63.

Préparation de l'acide méthyl-2 [(tétraméthyl-2,4,5,7 naphthyl-1)]-3 propionique 11

Après hydrolyse de 9.25 g (0.025 mol) d'éther malonique 7 suivit d'une décarboxylation on obtient 6.5 g (96%) de l'acide attendu 11, p.f. 143 °C.

Anal. calc. pour $C_{18}H_{22}O_2$: C, 79.96; H, 8.20. Trouvé: C, 79.81; H, 8.34.

Préparation de l'acide méthyl-2 [(tétraméthyl-2,4,6,7 naphthyl-1)]-3 propionique 12

Selon le mode opératoire précédent on traite 9.25 g (0.025 mol) d'ester malonique 8, on obtient après hydrolyse et décarboxylation, 6.3 g (93%) de cristaux incolores: de l'acide 12, p.f. 125–5 °C.

Anal. calc. pour $C_{18}H_{22}O_2$: C, 79.96; H, 8.20. Trouvé: C, 80.18; H, 8.37.

Préparation de la diméthyl-2,4 dihydro-2,3 phénalène-1 13

On ajoute, par petites portions, 4.56 g (0.02 mol) d'acide naphthylpropionique 9 dans un récipient en polyéthylène contenant 60 ml d'acide fluorhydrique, puis on agite doucement jusqu'à dissolution complète de l'acide 9. On abandonne dix min pour compléter la cyclisation puis on hydrolyse en versant le mélange réactionnel sur de la glace et on extrait la cétone 13 au benzène. Cette phase organique est lavée par une solution de NaOH (5%) puis à l'eau et est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, on obtient 3.95 g (94%) de la cétone 13 qui est recristallisé dans l'éther de pétrole, p.f. 83 °C.

Anal. calc. pour $C_{15}H_{14}O$: C, 85.68; H, 6.71. Trouvé: C, 85.74; H, 6.93.

Préparation de la triméthyl-2,4,5 dihydro-2,3 phénalène-1 14

On suit le mode opératoire précédent en utilisant 4.84 g (0.02 mol) d'acide naphthylpropionique 10 et on obtient après recristallisation dans l'éther de pétrole, 4.30 g (96%) de cristaux incolores, p.f. 102 °C que l'on identifie par spectroscopie comme étant la phénalène 14.

Anal. calc. pour $C_{16}H_{16}O$: C, 85.68; H, 7.19. Trouvé: C, 85.78; H, 7.08.

Préparation de la pentaméthyl-2,4,6,7,9 dihydro-2,3 phénalène-1 15

On suit le même mode opératoire et sur 5.40 g (0.02 mol) d'acide naphthylpropionique 11 on obtient après recristallisation dans l'éther de pétrole, 4.74 g (94%) de fins cristaux blanc, p.f. 103 °C.

Anal. calc. pour $C_{18}H_{20}O$: C, 85.67; H, 7.99. Trouvé: C, 85.58; H, 7.86.

Préparation de la pentaméthyl-2,4,6,8,9 dihydro-2,3 phénalène-1 16

On suit le mode opératoire général et en opérant sur 5.40 g (0.02 mol) d'acide naphthylpropionique 12 on obtient après recristallisation dans l'éther de pétrole, 4.89 g (97%) de fins cristaux blancs, p.f. 136–5 °C.

Anal. calc. pour $C_{18}H_{20}O$: C, 85.67; H, 7.99. Trouvé: C, 85.55; H, 7.99.

Préparation du diméthyl-2,4 dihydro-2,3 phénalène-1 17

A une suspension de 190 mg (0.005 mol) d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 60 ml d'éther anhydre, on

ajoute une solution de 2.10 g (0.01 mol) de cétone 13 dissoute dans 30 ml de benzène anhydre, de façon à maintenir une douce ébullition. Après 1½ h de reflux, on refroidit puis hydrolyse de la façon habituelle. On extrait plusieurs fois la phase aqueuse au benzène, on réunit les phases organiques qu'on lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium anhydre. Par évaporation du solvant, on recueille un solide, qui d'après ses spectres i.r. et de r.m.n. et l'analyse chromatographique sur couche mince, est un mélange d'isomère *cis* et *trans* (rendement 93%).

Les alcools isomères sont séparés par chromatographie sur alumine en éluant par un mélange éther – éther de pétrole et nous obtenons: une première fraction (17a) de 0.69 g (35%), p.f. 119 °C; i.r. (solution 0.1 M dans CS_2) ν (C=O) équatorial fort à 1050 cm^{-1} et ν (C=O) axial moyen à 1020 cm^{-1} ; i.r. (KBr) ν (C=O) équatorial fort à 1050 cm^{-1} et ν (C=O) axial absent à 1020 cm^{-1} ; r.m.n. ($CDCl_3$) δ 1.25 (d, $J = 7$ Hz, méthyl-2), 2.44 (s, méthyl-4), 4.86 (d, $J = 2$ Hz, CH–OH).

Une seconde fraction (17b) de 1.28 g (65%), p.f. 140 °C; i.r. (solution 0.1 M dans CS_2) ν (C=O) équatorial fort à 1050 cm^{-1} et ν (C=O) axial très faible à 1010 cm^{-1} ; i.r. (KBr) ν (C=O) équatorial fort à 1050 cm^{-1} et ν (C=O) axial absent à 1010 ou 1020 cm^{-1} ; r.m.n. ($CDCl_3$) δ 1.09 (d, $J = 6.5$ Hz, méthyl-2) 2.43 (s, méthyl-4), 4.63 (d, $J = 8$ Hz, CH–OH).

Anal. calc. pour $C_{15}H_{16}O$: C, 84.87; H, 7.60. Trouvé: (17a) C, 84.69; H, 7.82. Trouvé (17b): C, 84.78; H, 7.51.

Préparation du triméthyl-2,4,5 dihydro-2,3 phénalène-1 18

Selon le mode opératoire précédent on utilise 2.24 g (0.01 mol) de cétone 14 et on obtient par chromatographie sur alumine, pour un rendement global de 93%.

Une première fraction (18a) de 0.76 g (36%), p.f. 144 °C; i.r. (solution 0.1 M dans CS_2) ν (C=O) équatorial fort à 1050 cm^{-1} , ν (C=O) axial moyen à 1020 cm^{-1} ; i.r. (KBr) ν (C=O) équatorial fort à 1050 cm^{-1} et ν (C=O) axial absent à 1020 cm^{-1} ; r.m.n. ($CDCl_3$) δ 1.21 (d, $J = 6.5$ Hz, méthyl-2) 2.33 et 2.41 (s, s, méthyles aromatiques), 4.75 (d, $J = 2$ Hz, CH–OH).

Une seconde fraction (18b) de 1.345 g (64%), p.f. 164 °C; i.r. (solution 0.1 M dans CS_2) ν (C=O) équatorial fort à 1050 cm^{-1} et ν (C=O) axial très faible à 1010 cm^{-1} ; i.r. (KBr) ν (C=O) équatorial fort à 1050 cm^{-1} et ν (C=O) axial absent à 1010 ou 1020 cm^{-1} ; r.m.n. ($CDCl_3$) δ 1.05 (d, $J = 6.5$ Hz, méthyle-2) 2.33 et 2.41 (s, s, méthyles aromatiques), 4.48 (d, $J = 8$ Hz, CH–OH).

Anal. calc. pour $C_{16}H_{18}O$: C, 84.91; H, 8.02. Trouvé (18a): C, 84.82; H, 8.17. Trouvé (18b): C, 84.99; H, 8.21.

Préparation du pentaméthyl-2,4,6,7,9 dihydro-2,3 phénalène-1 19

En suivant le même mode opératoire que précédemment, on utilise 2.52 g (0.01 mol) de cétone 15 et on obtient par chromatographie sur alumine, pour un rendement global de 95%.

Une première fraction (19a) de 2.16 g (88%), p.f. 136 °C; i.r. (solution 0.2 M dans CS_2) ν (OH) libre à 3610 cm^{-1} , ν (OH) polymère absent à 3310 cm^{-1} , ν (C=O) équatorial moyen à 1050 cm^{-1} , ν (C=O) axial moyen à 1015 et 1000 cm^{-1} ; r.m.n. ($CDCl_3$) δ 1.26 (d, $J = 6.5$ Hz, méthyl-2); 2.33, 2.48 et 2.81 (singulets, méthyles aromatiques), 4.93 (d, $J = 2$ Hz, CH–OH).

Une seconde fraction (19b) de 0.29 g (12%), p.f. 150 °C; i.r. (solution 0.2 M dans CS_2) ν (OH) libre à 3610 cm^{-1} ,

ν (OH) polymère à 3310 cm^{-1} , ν (C—O) équatorial absent à 1050 cm^{-1} , ν (C—O) axial à 1015 et 1000 cm^{-1} ; r.m.n. (CDCl_3) δ 0.66 (d, $J = 7\text{ Hz}$, méthyle-2) 2.33, 2.48 et 2.81 (singulet, méthyles aromatiques), 4.82 (d, $J = 3\text{ Hz}$, CH—OH).

Anal. calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$: C, 85.00; H, 8.71. Trouvé (19a): C, 84.88; H, 8.77. Trouvé (19b): C, 84.86; H, 8.68.

Préparation du pentaméthyl-2,4,6,8,9 dihydro-2,3 phénalénol-1 20

En opérant sur 2.52 g (0.01 mol) de cétone 16 selon le mode opératoire précédent de réduction on obtient l'alcool 20 avec un rendement global de 97%.

Une première fraction (20a) de 2.12 g (87%), p.f. 107°C ; i.r. (solution 0.2 M dans CS_2) ν (OH) libre à 3610 cm^{-1} , ν (OH) polymère absent à 3310 cm^{-1} , ν (C—O) équatorial moyen à 1050 cm^{-1} , ν (C—O) axial moyen à 1015 et 1000 cm^{-1} ; r.m.n. (CDCl_3) δ 1.19 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, méthyle-2) 2.33, 2.42 et 2.55 (singulets, méthyles aromatiques), 5.02 (d, $J = 2\text{ Hz}$, CH—OH).

Une seconde fraction de 0.32 g (13%), p.f. 157°C ; i.r. (solution 0.2 M dans CS_2) ν (OH) libres à 3610 cm^{-1} , ν (OH) polymère à 3310 cm^{-1} , ν (C—O) équatorial absent à 1050 cm^{-1} , ν (C—O) axial à 1015 et 1000 cm^{-1} ; r.m.n. (CDCl_3) δ 0.67 (d, $J = 7\text{ Hz}$, méthyl-2), 2.33, 2.42 et 2.55 (singulets, méthyles aromatiques), 4.95 (d, $J = 3\text{ Hz}$, CH—OH).

Anal. calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$: C, 85.00; H, 8.71. Trouvé (20a): C, 85.08; H, 8.67. Trouvé (20b): C, 84.92; H, 8.69.

Nous remercions le Conseil National de Recherches et le Ministère de l'Éducation du Québec pour l'aide financière apportée ainsi que le Dr. H. Felkin pour les fructueuses discussions.

1. A. REGNAULT et P. CANONNE. *Tetrahedron*, **25**, 2349 (1969).
2. P. CANONNE et A. REGNAULT. *Can. J. Chem.* **47**, 2837 (1969).
3. R. ST-JEAN et P. CANONNE. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3330 (1971).
4. P. CANONNE et L. C. LEITCH. *Tetrahedron Lett.* 1757 (1967).
5. M. CHEREST, H. FELKIN et N. PRUDENT. *Tetrahedron Lett.* 2199 (1968).
6. M. CHEREST et H. FELKIN. *Tetrahedron Lett.* 2205 (1968).
7. M. CHEREST et H. FELKIN. *Tetrahedron Lett.* 383 (1971).
8. E. L. ELIEL et Y. SENDA. *Tetrahedron*, **26**, 2411 (1970).
9. P. CANONNE et A. REGNAULT. *Can. J. Chem.*, **45**, 1267 (1969).
10. P. CANONNE, P. HOLM et L. C. LEITCH. *Can. J. Chem.*, **45**, 2151 (1967).
11. G. DARZENS et A. LEVY. *C. R.*, **202**, 73 (1936).