

230. Fluorènacènes et fluorènaphènes.

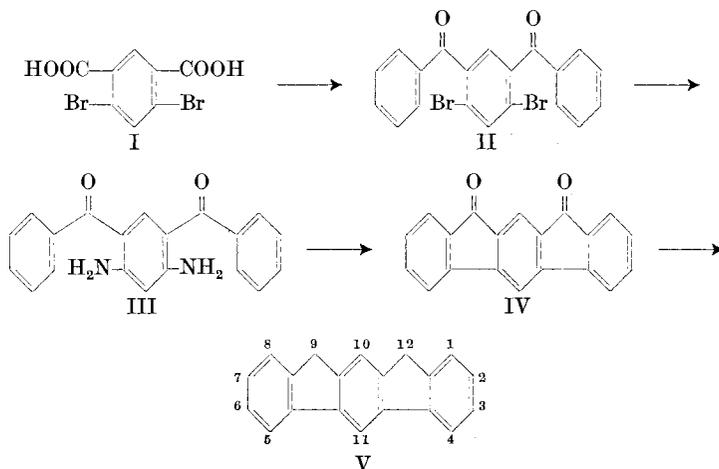
Synthèses dans la série des indéno-fluorènes V¹).

Dérivés méthylés du cis-fluorènacène [indéno-2',1':2,3-fluorène]

par Louis Chardonens et Matthias Schmitz.

(3 X 56)

Dans la dernière communication de cette série¹), *R. Ritter* et l'un de nous ont décrit une synthèse du cis-fluorènacène (V) partant de l'acide dibromo-4,6-isophtalique (I). Le chlorure de cet acide est condensé avec le benzène d'après *Friedel-Crafts* en dibromo-4,6-isophtalophénone (II); cette cétone est transformée par l'ammoniaque sous pression en diamino-4,6-isophtalophénone (III), qui, par diazotation, est cyclisée en cis-fluorènacène-dione (IV); la dione elle-même est réduite finalement en cis-fluorènacène (V)²).

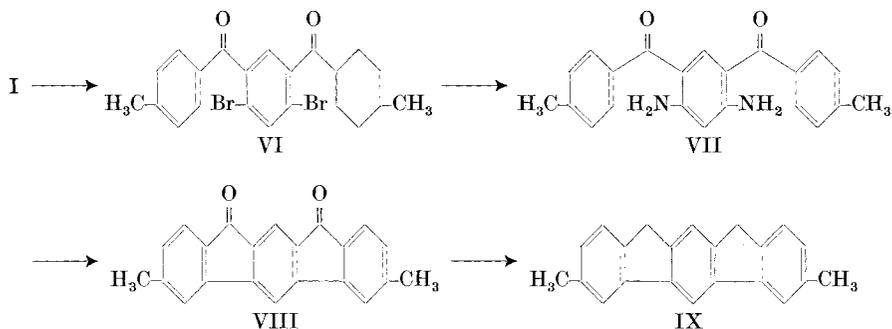


Nous avons appliqué cette méthode à la synthèse de dérivés méthylés du cis-fluorènacène. En condensant le chlorure de l'acide dibromo-4,6-isophtalique avec le toluène, au lieu de benzène, on obtient le dibromo-4,6-bis-(méthyl-4'-benzoyl)-1,3-benzène (VI); on échange les atomes de brome contre des groupes aminés par l'ammoniaque sous pression; la diamino-cétone VII est cyclisée en diméthyl-3,6-cis-fluorènacène-dione (VIII), qui, par réduction suivant *Wolff-Kishner*, fournit le diméthyl-3,6-cis-fluorènacène (IX).

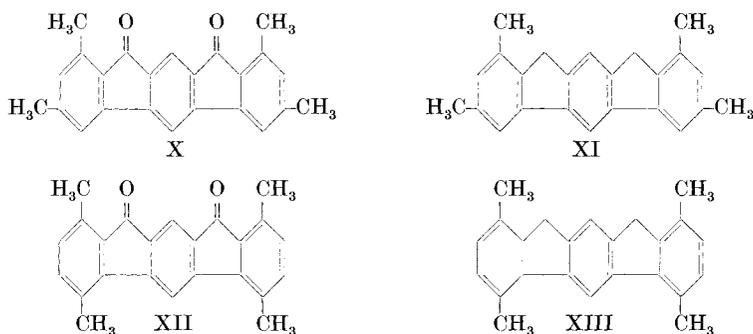
¹) IV^e communication: *L. Chardonens & R. Ritter*, *Helv.* **38**, 393 (1955).

²) Au sujet de la nomenclature et du numérotage, voir: *W. Deuschel*, *Helv.* **34**, 168 (1951).

Par des étapes semblables, on aboutit, en condensant au départ l'acide dibromo-4,6-isophtalique soit avec le m-xylène, soit avec le p-xylène, d'une part à la tétraméthyl-1,3,6,8-cis-fluorénacène-dione (X) et au tétraméthyl-1,3,6,8-cis-fluorénacène (XI), d'autre part à



la tétraméthyl-1,4,5,8-cis-fluorénacène-dione (XII) et au carbure correspondant, le tétraméthyl-1,4,5,8-cis-fluorénacène (XIII). Le rendement global en carbures, rapporté à l'acide dibromo-isophtalique mis en œuvre, est de 32 à 46% de la théorie.



Partie expérimentale³⁾.

Dibromo-4,6-bis-(méthyl-4'-benzoyl)-1,3-benzène (VI)⁴⁾. On transforme l'acide dibromo-4,6-isophtalique⁵⁾ en chlorure en le chauffant au reflux avec cinq fois son poids de chlorure de thionyle. Une fois l'acide dissous, on fait bouillir encore 1 h, distille l'excès de chlorure de thionyle sur le bain-marie, finalement sous le vide, et cristallise le résidu dans la ligroïne. Rendement 90%; F. 76,5°. Au mélange de 30 g de chlorure d'acide et de 50 g de toluène on ajoute 22,5 g de AlCl₃ pulvérisé et, tout en agitant, chauffe lentement dans l'espace de 2 h jusqu'à 60°. On décompose ensuite par l'eau glacée additionnée de HCl, chasse le toluène en excès par la vapeur d'eau, essore le résidu et le fait digérer

³⁾ Les F. sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées au laboratoire *Peisker-Ritter*, à Brugg.

⁴⁾ *M. Betschart*, thèse Fribourg 1924. Ce produit, F. 143°, n'est mentionné qu'à cet endroit. Nous en donnons ici la préparation que nous avons mise au point pour de plus grandes quantités.

⁵⁾ *A. Eckert & F. Seidel*, J. prakt. Chem. [2] **102**, 341 (1921).

avec une solution diluée de NaOH. On extrait le produit à l'alcool, concentre, ajoute du noir animal et filtre à chaud. Par refroidissement la cétone se sépare en cristaux incolores, F. 143°; 32 g (81%).

$C_{22}H_{16}O_2Br_2$ (472,20) Calculé C 55,96 H 3,42% Trouvé C 56,11 H 3,96%

Diamino-4,6-bis-(méthyl-4'-benzoyl)-1,3-benzène (VII). On chauffe en tube scellé pendant 15 h à 175° 2 g du produit précédent avec 15 cm³ d'ammoniaque concentrée (d = 0,910). Le produit de réaction est essoré, lavé à l'eau et séché. On le dissout dans le moins possible de benzène bouillant, ajoute 50 cm³ de ligroïne et un peu de noir animal et filtre à chaud. Après avoir traité les résidus plusieurs fois de la même manière au mélange benzène-ligroïne, on concentre les filtrats qui abandonnent au refroidissement des bâtonnets presque incolores à reflet brun clair: 0,95 g (65%). Pour l'analyse, on recristallise dans l'alcool; F. 132,5°.

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344,42) Calculé N 8,13% Trouvé N 8,20%

En autoclave de cuivre, on chauffe 5 g de produit dibromé avec 30 cm³ d'alcool et 30 cm³ d'ammoniaque 18 h à 165°. Rendement: 57%.

Diméthyl-3,6-cis-fluorénacène-dione (VIII). On dissout 2 g du produit précédent dans 20 cm³ de H₂SO₄ à 80%, refroidit à 0° et ajoute goutte à goutte 30 cm³ (7% d'excès) d'une solution que l'on a préparée en dissolvant 5 g de NaNO₂ sec dans le mélange bien refroidi de 150 cm³ de H₂SO₄ conc. et de 25 cm³ d'eau. 20 min plus tard on place le récipient dans un bain de H₂SO₄ conc. préalablement chauffé à 100°. La température du mélange réactionnel est portée ainsi rapidement à 90° et un vif dégagement d'azote a lieu aussitôt. Celui-ci cesse au bout de 2 h environ; on refroidit, ajoute avec précaution 50 cm³ d'eau glacée et laisse reposer 3 ou 4 jours. Le précipité est essoré, lavé à l'eau, traité quelques instants par une solution bouillante de NaOH, afin d'éliminer des traces d'un dérivé phénolique, essoré à nouveau et séché: 1,75 g; F. vers 320°. On cristallise dans la pyridine en présence de noir animal. Cristaux microscopiques jaune d'or, F. 351°; 1,4 g (78%). Pour l'analyse, on cristallise encore deux fois dans la pyridine et sèche à 110° sur le P₂O₅ sous 0,001 mm. Le produit est facilement soluble dans la pyridine, le bromobenzène et le chlorobenzène.

$C_{22}H_{14}O_2$ (310,35) Calculé C 85,14 H 4,55% Trouvé C 85,18 H 4,61%

Diméthyl-3,6-cis-fluorénacène (IX). Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on traite 1 g du produit précédent dans 50 cm³ d'éthylène-glycol par 3 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 100% et 3 g de sodium. La réaction calmée, on chauffe 8 h au reflux dans un bain d'huile à 190°. Après refroidissement, la solution est coulée dans 200 cm³ d'eau additionnée de HCl. Le précipité jaune est essoré, séché, repris au benzène, et la solution benzénique est traitée par de l'éther de pétrole et du noir animal. Bâtonnets presque incolores à reflet jaune pâle: 0,79 g (87%); F. 251°. Le produit est soluble dans le benzène et l'acétone. Sa solution dans H₂SO₄ conc., d'abord jaune, devient bleue au bout de quelques jours. Pour l'analyse, on sublime à 135° sous 0,01 mm.

$C_{22}H_{18}$ (282,39) Calculé C 93,57 H 6,43% Trouvé C 93,33 H 6,54%

Dibromo-4,6-bis-(diméthyl-2',4'-benzoyl)-1,3-benzène. Au mélange de 20 g de chlorure de l'acide dibromo-4,6-isophtalique et de 50 g de m-xylène on ajoute 18 g de AlCl₃. La réaction, assez vive au début, est entretenue par chauffage à 50° durant 2 h. Le traitement ultérieur se fait comme d'habitude. Le produit de la réaction est cristallisé dans le méthanol: 21,6 g (78%). Après recristallisations dans l'éthanol et le n-butanol, la dicétone se présente en bâtonnets incolores, F. 112,5°, solubles aussi dans le benzène et l'acétone.

$C_{24}H_{20}O_2Br_2$ Calculé C 57,62 H 4,03 Br 31,95%
(500,26) Trouvé ,, 57,26 ,, 4,13 ,, 31,59%

Diamino-4,6-bis-(diméthyl-2',4'-benzoyl)-1,3-benzène. On chauffe en tube scellé 15 h à 190° 2 g du produit précédent avec 18 cm³ d'ammoniaque (d = 0,910). Le produit de réaction est cristallisé dans l'alcool en présence de noir animal: 1,15 g (77%). On le purifie par cristallisations répétées dans l'alcool. Petites aiguilles brun clair, F. 232°, solubles

dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, l'acide acétique et l'acétone, peu solubles dans l'éther.

$C_{24}H_{24}O_2N_2$ (372,47) Calculé N 7,52% Trouvé N 7,56%

Tétraméthyl-1,3,6,8-cis-fluorènacène-dione (X). La cyclisation se fait comme pour la préparation de la dione VIII. A partir de 2 g de la diamine ci-dessus, on obtient 1,76 g de produit brut, que l'on cristallise dans la pyridine. En traitant les eaux-mères, on récolte en tout 1,45 g (80%). Très petites aiguilles jaune d'or, F. 374°. Pour l'analyse, on recristallise dans la pyridine, traite les cristaux à l'alcool bouillant et sèche sur P_2O_5 à 110° sous 0,001 mm. Le produit est insoluble dans l'alcool, le benzène et l'éther, soluble à chaud dans la pyridine et le bromobenzène.

$C_{24}H_{18}O_2$ (338,41) Calculé C 85,18 H 5,36% Trouvé C 85,11 H 5,40%

Tétraméthyl-1,3,6,8-cis-fluorènacène (XI). La réduction du composé précédent (1 g) se fait comme celle de la dione VIII. Le produit brut est cristallisé dans le mélange benzène-ligroïne en présence de noir animal: 0,85 g (93%). Bâtonnets presque incolores, solubles dans le benzène et l'acétone. La solution dans H_2SO_4 conc., d'abord jaune, devient bientôt verte, puis bleue. Pour l'analyse, on sublime à 225° sous 0,01 mm. F. 276° (déc.).

$C_{24}H_{22}$ (310,44) Calculé C 92,86 H 7,14% Trouvé C 92,89 H 7,08%

Dibromo-4,6-bis-(diméthyl-2',5'-benzoyl)-1,3-benzène. On dissout à 40° 20 g de chlorure de l'acide dibromo-4,6-isophtalique dans 50 g de p-xylène, refroidit et traite, tout en agitant, par 18 g de $AlCl_3$. La réaction, assez vive, est modérée par refroidissement; finalement on chauffe $1\frac{1}{2}$ h à 50°. Le traitement ultérieur se fait comme d'habitude. Le produit brut est extrait à l'acétone et précipité par l'eau: 23,5 g (85%); on le purifie par cristallisations dans l'alcool. Aiguilles incolores, F. 129,5°, solubles dans l'alcool, le benzène et l'acétone, très peu dans l'éther.

$C_{24}H_{20}O_2Br_2$ Calculé C 57,62 H 4,03 Br 31,95%
(500,26) Trouvé ,, 57,68 ,, 4,10 ,, 31,87%

Diamino-4,6-bis-(diméthyl-2',5'-benzoyl)-1,3-benzène. On chauffe en tube scellé 25 h à 180° 2 g du produit ci-dessus avec 12 cm³ d'ammoniaque (d = 0,910). Le produit de réaction, lavé à l'eau et séché, est repris par peu de benzène et la solution benzénique est additionnée de ligroïne; par refroidissement, il se sépare en cristaux bruns: 1,30 g (87%). Pour obtenir un produit pur, il faut recristalliser plusieurs fois dans l'alcool en présence de noir animal. Prismes jaune clair, F. 216°, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone, le chloroforme et l'acide acétique, peu dans l'éther.

$C_{24}H_{24}O_2N_2$ (372,47) Calculé N 7,52% Trouvé N 7,44%

Tétraméthyl-1,4,5,8-cis-fluorènacène-dione (XII). A partir de 2 g du produit précédent, dans les mêmes conditions opératoires que dans les exemples similaires décrits plus haut, on obtient 1,4 g (77%) de produit cristallisé une fois dans la pyridine. Après une nouvelle cristallisation dans la pyridine, suivie d'un traitement à l'alcool bouillant, le composé est pur. Aiguilles jaune d'or, F. 332°. Pour l'analyse, on sèche sur P_2O_5 à 110° sous 0,001 mm. Les solubilités sont semblables à celles des diones décrites ci-dessus.

$C_{24}H_{18}O_2$ (338,41) Calculé C 85,18 H 5,36% Trouvé C 85,22 H 5,34%

Tétraméthyl-1,4,5,8-cis-fluorènacène (XIII). La réduction de la dione XII en carbure, ainsi que la purification de celui-ci, se font comme dans les exemples analogues déjà décrits. A partir de 1 g de dione on obtient 0,83 g (90%) d'aiguilles jaune pâle, F. 263° (déc.). La solution sulfurique est, ici aussi, d'abord jaune, puis verte et finalement bleue. Pour l'analyse on sublime à 220° sous 0,01 mm.

$C_{24}H_{22}$ (310,44) Calculé C 92,86 H 7,14% Trouvé C 92,93 H 7,01%

RÉSUMÉ.

On décrit la synthèse, en quatre étapes à partir de l'acide dibromo-4,6-isophtalique, de dérivés di- et tétraméthylés du cis-fluorénacène ([indéno-2',1':2,3-fluorène]). Ce sont le diméthyl-3,6-cis-fluorénacène ou diméthyl-6,6'-[indéno-2',1':2,3-fluorène], le tétraméthyl-1,3,6,8-cis-fluorénacène ou tétraméthyl-6,8,4',6'-[indéno-2',1':2,3-fluorène] et le tétraméthyl-1,4,5,8-cis-fluorénacène ou tétraméthyl-5,8,4'7'-[indéno-2',1':2,3-fluorène].

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

231. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe.

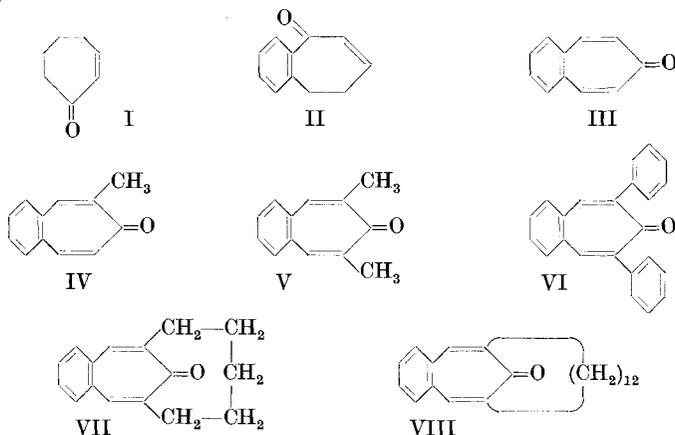
V. Die Dipolmomente des 2,3-Benztropons, des 4,5-Benztropons und 2,7-disubstituierter 4,5-Benztropane

von T. Gäumann, R. W. Schmid und E. Heilbronner.

(4. X. 56.)

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Feinstruktur von Verbindungen aus der Benzotropylium-Reihe¹⁾, durch die Messung der Dipolmomente von Benzotroponen zusätzliche Information über die Polarität solcher Systeme zu erhalten.

In der Tab. I sind die bereits bekannten Dipolmomente der Verbindungen I, IV, V und VI eingetragen. Neben den Momenten und Angaben über die Messmethodik wurde, sofern aus den Originalarbeiten ersichtlich, auch das Konzentrations-Gebiet angegeben, innerhalb dessen die Messungen ausgeführt wurden. Letztere Angabe ist in Anbetracht der deutlichen Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Momente (siehe Tab. II) von Interesse.



¹⁾ Teil IV: R. W. Schmid, Else Kloster-Jensen, E. Kováts & E. Heilbronner, Helv. 39, 806 (1956).