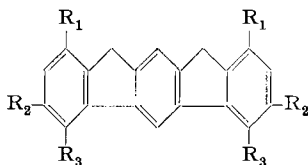


256. Fluorénacènes et fluorénaphènes.
Synthèses dans la série des indéno-fluorènes VIII.¹⁾
Méthyl-3-, diméthyl-1,4-, diméthyl-1,3-
et triméthyl-1,3,4-*cis*-fluorénacène

par Louis Chardonnens et Jean Rody

(24 X 58)

Dans la V^e communication de cette série, SCHMITZ et l'un de nous²⁾ ont décrit la synthèse de dérivés méthylés du *cis*-fluorénacène [indéno-2',1':2,3-fluorène] symétriques; ils ont obtenu, en quatre étapes, à partir de l'acide dibromo-4,6-isophtalique, le diméthyl-3,6-*cis*-fluorénacène (I), le tétraméthyl-1,3,6,8-*cis*-fluorénacène (II) et le tétraméthyl-1,4,5,8-*cis*-fluorénacène (III)³⁾.



- I: R₂ = CH₃; R₁ = R₃ = H
 II: R₁ = R₂ = CH₃; R₃ = H
 III: R₁ = R₃ = CH₃; R₂ = H

En partant de l'acide méthyl-3-dibromo-4,6-benzoïque (IV)⁴⁾, au lieu de l'acide dibromo-4,6-isophtalique, on aboutit, en deux étapes de plus, à des dérivés du *cis*-fluorénacène portant le ou les groupes méthyliques sur l'un des noyaux terminaux, donc à des dérivés asymétriquement substitués. Le chlorure de l'acide méthyl-3-dibromo-4,6-benzoïque est condensé avec le benzène d'après FRIEDEL-CRAFTS en dibromo-2,4-méthyl-5-benzophénone (V); par oxydation du groupe méthyle on obtient l'acide dibromo-2,4-benzoyl-5-benzoïque (VI), produit de départ commun pour les synthèses envisagées ici. On en fait le chlorure, condense celui-ci avec un homologue du benzène (toluène, *p*-xylène, *m*-xylène, pseudo-cumène) d'après FRIEDEL-CRAFTS, échange les atomes de brome contre des groupes aminés et soumet les diamines à la diazotation; il se forme, par cyclisation, des dérivés de la *cis*-fluorénacène-dione, que l'on réduit en hydrocarbures correspondants. C'est ainsi que l'on obtient à partir de VI avec le toluène comme composant réactionnel, successivement le dibromo-4,6-benzoyl-1-(méthyl-4'-benzoyl)-3-benzène (VII), le diamino-4,6-benzoyl-1-(méthyl-4'-benzoyl)-3-benzène (VIII), la méthyl-3-*cis*-fluorénacène-dione (IX) et le méthyl-3-*cis*-fluorénacène (X). En prenant le *p*-xylène, le *m*-xylène et le pseudo-cumène comme composants, on aboutit respectivement, par une suite semblable de réactions, à la diméthyl-1,4-*cis*-fluorénacène-dione

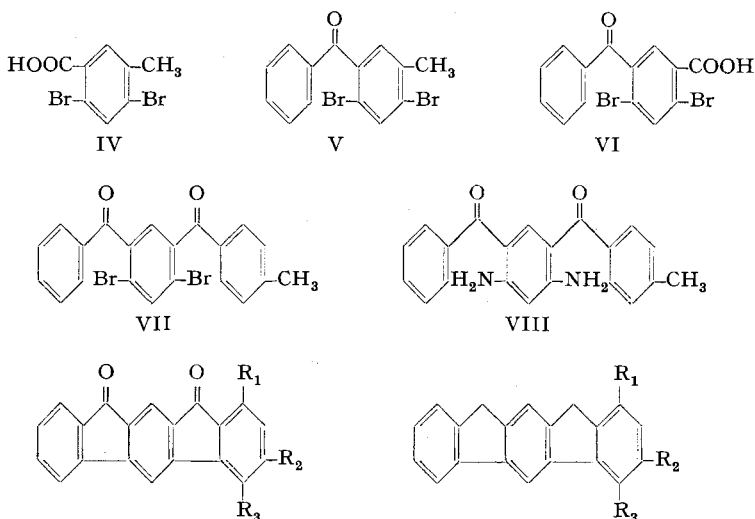
¹⁾ VII: L. CHARDONNENS & H. CHARDONNENS, Helv. **41**, 2109 (1958).

²⁾ L. CHARDONNENS & M. SCHMITZ, Helv. **39**, 1981 (1956).

³⁾ Nomenclature et numérotage voir: W. DEUSCHEL, Helv. **34**, 168 (1951).

⁴⁾ A. ECKERT & F. SEIDEL, J. prakt. Chem. [2] **102**, 341 (1921).

(XI) et au diméthyl-1,4-*cis*-fluorénacène (XII), à la diméthyl-1,3-*cis*-fluorénacène-dione (XIII) et au diméthyl-1,3-*cis*-fluorénacène (XIV), à la triméthyl-1,3,4-*cis*-fluorénacène-dione (XV) et au triméthyl-1,3,4-*cis*-fluorénacène (XVI). Le rendement global varie entre 36 et 43% de la théorie. Les hydrocarbures finals sont incolores ou très faiblement jaunâtres; ils se dissolvent plus ou moins facilement, en bleu, dans l'acide sulfurique concentré.



IX: $R_2 = \text{CH}_3$; $R_1 = R_3 = \text{H}$
 XI: $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$
 XIII: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$
 XV: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

X: $R_2 = \text{CH}_3$; $R_1 = R_3 = \text{H}$
 XII: $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$
 XIV: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$
 XVI: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

Ce travail a été facilité par les moyens mis à la disposition de l'un de nous (L. C.) par le *Fonds national suisse de la recherche scientifique*, que nous remercions vivement de l'aide qu'il nous a accordée.

Partie expérimentale⁵⁾

Dibromo-2,4-méthyl-5-benzophénone (V). Au moyen de chlorure de thionyle, on transforme l'acide méthyl-3-dibromo-4,6-benzoïque (IV) en son chlorure, Eb. 170°/15 Torr. Dans une suspension de 30 g de AlCl_3 pulvérisé dans 50 ml de benzène on introduit à la température ordinaire, goutte à goutte et en agitant, la solution de 31,2 g (0,1 mole) de chlorure d'acide dans 50 ml de benzène. On chauffe ensuite 15 min à 50°, décompose par de l'eau glacée additionnée de HCl , chasse le benzène en excès par la vapeur d'eau, fait digérer le résidu avec une solution diluée de NaOH , essore, lave à l'eau et sèche. Le produit brun (35 g), difficile à purifier par cristallisation, est distillé sous haut vide (Eb. 152°/0,05 Torr), puis cristallisé dans l'alcool: 31 g (87,5%). Prismes incolores, F. 95°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$ (354,06) Calculé C 47,49 H 2,85% Trouvé C 47,46 H 2,87%

Acide dibromo-2,4-benzoyl-5-benzoïque (VI). On chauffe 6 h à 200° dans un autoclave en acier spécial 30 g de cétone V avec 300 ml de HNO_3 (D = 1,075). Le produit de réaction,

⁵⁾ Les F. sont corrigés. Les analyses ont été faites par M. le Dr K. EDER, laboratoire microchimique, Genève.

lavé à l'eau, est cristallisé dans l'acide acétique: 30 g (92%). Pour l'analyse, on le cristallise encore dans l'alcool dilué et le benzène. Aiguilles incolores, F. 183°.

$C_{14}H_8O_3Br_2$ (384,05) Calculé C 43,78 H 2,10% Trouvé C 44,03 H 2,18%

Dibromo-4,6-benzoyl-1-(méthyl-4'-benzoyl)-3-benzène (VII). On chauffe 19,2 g (0,05 mole) de VI 2 h à reflux avec du chlorure de thionyle en excès. On distille ensuite l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie, finalement sous vide, et dissout le résidu dans 100 ml de CS_2 + 20 ml de toluène. Cette solution est introduite goutte à goutte, sous agitation, dans une suspension de 15 g de $AlCl_3$ dans 50 ml de CS_2 . Au début, on chauffe au bain-marie à 25–30°, puis la réaction s'entretient d'elle-même; on chauffe finalement 1 h à 50°. Le produit de réaction isolé de la manière usuelle est cristallisé dans l'alcool (noir animal): 21 g (92%). Feuillettes incolores, F. 109°, solubles dans l'éther, le benzène, l'acétone et l'acide acétique.

$C_{21}H_{14}O_2Br_2$ (458,17) Calculé C 55,05 H 3,08% Trouvé C 55,02 H 3,06%

En procédant comme ci-dessus, avec les mêmes quantités (20 ml) de *p*-xylène, de *m*-xylène et de pseudo-cumène respectivement, on obtient les trois produits suivants.

Dibromo-4,6-benzoyl-1-(diméthyl-2',5'-benzoyl)-3-benzène. Rdt 21,3 g (90%). Feuillettes incolores, F. 132°.

$C_{22}H_{16}O_2Br_2$ (472,20) Calculé C 55,96 H 3,42% Trouvé C 56,16 H 3,72%

Dibromo-4,6-benzoyl-1-(diméthyl-2',4'-benzoyl)-3-benzène. Rdt 21,2 g (90%). Feuillettes incolores, F. 129°.

$C_{22}H_{16}O_2Br_2$ (472,20) Calculé C 55,96 H 3,42% Trouvé C 56,18 H 3,48%

Dibromo-4,6-benzoyl-1-(triméthyl-2',4',5'-benzoyl)-3-benzène. Rdt 21 g (87%). Le produit brut, lavé d'abord à l'alcool, est cristallisé dans l'acétone. Plaquettes ou prismes incolores, F. 164°, très peu solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique.

$C_{23}H_{18}O_2Br_2$ (486,23) Calculé C 56,82 H 3,73% Trouvé C 56,52 H 3,95%

Diamino-4,6-benzoyl-1-(méthyl-4'-benzoyl)-3-benzène (VIII). Dans un autoclave rotatif en acier inoxydable, on chauffe 8 h à 105–110° 5 g de VII et 10–15 ml d'ammoniac liquide; la pression atteint 65–70 atm. Le produit de réaction est pulvérisé sous l'eau, lavé et séché à l'air. On le fait digérer avec un peu de benzène et essore à nouveau: 2,9 g (80%). Après cristallisations répétées dans l'alcool (noir animal), feuillettes jaune pâle, F. 209°, peu solubles dans le benzène, solubles dans l'acétone et l'acide acétique.

$C_{21}H_{18}O_2N_2$ Calculé C 76,35 H 5,49 N 8,48%
(330,39) Trouvé ,, 76,30 ,, 5,74 ,, 8,71%

Les trois diamines suivantes s'obtiennent par le même procédé à partir des dérivés dibromés correspondants. On les purifie de manière analogue; leurs solubilités sont semblables à celle de VIII.

Diamino-4,6-benzoyl-1-(diméthyl-2',5'-benzoyl)-3-benzène. Rdt 78%. Cristaux de forme bipyramidale, jaune clair, F. 201°.

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ Calculé C 76,72 H 5,85 N 8,13%
(344,42) Trouvé ,, 76,43 ,, 5,93 ,, 8,56%

Diamino-4,6-benzoyl-1-(diméthyl-2',4'-benzoyl)-3-benzène. Rdt 75%. Prismes jaune clair, F. 195°. Les résultats d'analyse ayant été peu satisfaisants, on a préparé le *dérivé bis-acétylé*: bâtonnets incolores (dans de l'alcool), F. 185°.

$C_{26}H_{24}O_4N_2$ Calculé C 72,88 H 5,65 N 6,54%
(428,50) Trouvé ,, 72,80 ,, 5,95 ,, 6,72%

Diamino-4,6-benzoyl-1-(triméthyl-2',4',5'-benzoyl)-3-benzène. Rdt 87%. Prismes jaune clair, F. 207°.

$C_{23}H_{22}O_2N_2$ Calculé C 77,07 H 6,19 N 7,82%
(358,44) Trouvé ,, 77,18 ,, 6,25 ,, 7,71%

Méthyl-3-cis-fluorénacène-dione (IX). On dissout 2 g de diamine VIII dans 20 ml de H_2SO_4 à 80%, refroidit à 0° et ajoute goutte à goutte en agitant 30 ml d'une solution, préparée à froid, de 5 g de $NaNO_2$ sec dans 150 ml de H_2SO_4 + 25 ml d'eau. Aussitôt après, on plonge le récipient dans un bain-marie bouillant en agitant vigoureusement. Le dégagement d'azote cesse au bout de 30–40 min. On refroidit, verse dans 50 ml d'eau glacée et laisse reposer plusieurs jours. Le précipité, lavé à l'eau, est traité à chaud par une solution diluée de NaOH, essoré, lavé, séché et cristallisé dans la pyridine: 1,3 g (72,5%). Feuilletés jaune or, insolubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans le chloroforme et l'acide acétique, assez solubles dans la pyridine et le chlorobenzène. Pour l'analyse, le produit a été sublimé à 270°/0,03 Torr, recristallisé dans la pyridine et séché à 150° sous haut vide. F. 351°.

$C_{21}H_{12}O_2$ (296,33) Calculé C 85,12 H 4,08% Trouvé C 85,35 H 4,32%

Bis-phénylhydrazone de IX. A la suspension de 100 mg de IX dans 50 ml d'alcool on ajoute 10 gouttes d'acide acétique et de la phénylhydrazine en excès et chauffe 6 h au reflux. Après repos d'une nuit, on cristallise le précipité dans un mélange d'alcool et d'acétone. Cristaux brun orangé, F. 212–214° (déc.)

$C_{33}H_{24}N_4$ (476,58) Calculé N 11,76% Trouvé N 12,16%

En procédant comme pour la dione IX, on prépare les diones XI, XIII et XV à partir de 2 g des diamines correspondantes. Leurs bis-phénylhydrazones s'obtiennent par chauffage à l'ébullition durant 8 h de la solution pyridinique des composants, additionnée de quelques gouttes d'acide acétique; on cristallise les bis-phénylhydrazones, à la température du bain-marie, dans la pyridine additionnée d'un peu d'eau.

Diméthyl-1,4-cis-fluorénacène-dione (XI). Rdt 1,4 g (78%). Feuilletés ou aiguilles jaune or, F. 306°.

$C_{22}H_{14}O_2$ (310,35) Calculé C 85,14 H 4,55% Trouvé C 85,11 H 4,67%

Bis-phénylhydrazone de XI: aiguilles brunes, F. 232–234° (déc.)

Diméthyl-1,3-cis-fluorénacène-dione (XIII). Rdt 1,3 g (73%). Aiguilles jaune or, F. 314°. Malgré sublimation et recristallisations, le résultat de l'analyse est resté médiocre. La *bis-phénylhydrazone* (cristaux bruns, F. 234–236° (déc.)) a donné par contre un résultat satisfaisant.

$C_{34}H_{26}N_4$ (490,61) Calculé N 11,42% Trouvé N 11,57%

Triméthyl-1,3,4-cis-fluorénacène-dione (XV). Rdt 1,4 g (77%). Feuilletés ou aiguilles jaune or, F. 308°.

$C_{23}H_{16}O_2$ (324,38) Calculé C 85,16 H 4,97% Trouvé C 85,12 H 5,06%

Bis-phénylhydrazone de XIII: aiguilles brun verdâtre, F. 222–225° (déc.).

Méthyl-3-cis-fluorénacène (X). On dissout 5 g de KOH dans 50 ml de diéthylène-glycol, ajoute 1 g de IX et 3 ml d'hydrate d'hydrazine et chauffe 8 h à reflux dans un bain d'huile à 200°. Après refroidissement, on verse dans 200 ml d'eau glacée additionnée de la quantité suffisante de HCl et laisse reposer 24 h. Le précipité incolore, essoré et séché, est dissous dans le benzène, et la solution, filtrée sur Al_2O_3 . Par concentration du filtrat et adjonction d'éther de pétrole, le produit se précipite, cristallin: 0,75 g (83%), F. 199°. Aiguilles incolores, très peu solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et l'acétone, plus facilement dans le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone. Pour l'analyse, sublimation à 180°/0,02 Torr.

$C_{21}H_{16}$ (268,36) Calculé C 93,99 H 6,01% Trouvé C 94,28 H 6,13%

Les hydrocarbures XII, XIV et XVI s'obtiennent exactement de la même manière à partir des diones correspondantes XI, XIII et XV. Après filtrage de leurs solutions benzéniques sur Al_2O_3 , on cristallise les produits dans le benzène. Leurs solubilités sont analogues à celles de X.

Diméthyl-1,4-cis-fluorénacène (XII). Rdt 0,81 g (89%). Aiguilles incolores, F. 216°. Sublimation à 200°/0,03 Torr.

$C_{22}H_{18}$ (282,38) Calculé C 93,58 H 6,42% Trouvé C 93,46 H 6,75%

Diméthyl-1,3-cis-fluorénacène (XIV). Rdt 0,83 g (91%). Bâtonnets jaune clair, F. 240°. Sublimation à 220°/0,03 Torr.

$C_{22}H_{18}$ (282,38) Calculé C 93,58 H 6,42% Trouvé C 93,58 H 6,54%

Triméthyl-1,3,4-cis-fluorénacène (XVI). Rdt 0,84 g (92%). Fines aiguilles incolores, F. 257,5°. Sublimation à 220°/0,05 Torr.

$C_{23}H_{20}$ (296,41) Calculé C 93,20 H 6,80% Trouvé C 93,26 H 6,89%

RÉSUMÉ

Les dérivés suivants du *cis*-fluorénacène ont été synthétisés en six étapes à partir de l'acide méthyl-3-dibromo-4,6-benzoïque: le méthyl-3-*cis*-fluorénacène ou méthyl-6'-[indéno-2',1':2,3-fluorène], le diméthyl-1,4-*cis*-fluorénacène ou diméthyl-4',7'-[indéno-2',1':2,3-fluorène], le diméthyl-1,3-*cis*-fluorénacène ou diméthyl-4',6'-[indéno-2',1':2,3-fluorène] et le triméthyl-1,3,4-*cis*-fluorénacène ou triméthyl-4',6',7'-[indéno-2',1':2,3-fluorène]. Les rendements globaux en hydrocarbures cristallisés sont de 36–43% de la théorie.

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

International Conference on Co-ordination Chemistry

London, April 6th – 11th 1959

(Under the Sponsorship of the International
Union of Pure and Applied Chemistry)

Organised by THE CHEMICAL SOCIETY, London

Information and registration forms to be obtained from: The Secretary,
The International Conference on Co-ordination Chemistry,
Burlington House, London W. 1
