

143. Fluorénacènes et fluorénaphènes.

Synthèses dans la série des indéno-fluorènes IX¹⁾.

Cis-fluorénacène et *trans*-fluorénaphène à partir du fluorène

par Louis Chardonnes et Jean Rody

En hommage au professeur P. KARRER à l'occasion de son 70^e anniversaire

(27 IV 59)

Le *cis*-fluorénacène (I) ou indéno-2',1':2,3-fluorène et le *trans*-fluorénaphène (II) ou indéno-1',2':1,2-fluorène sont accessibles par plusieurs voies indépendantes²⁾. Nous avons trouvé que l'on peut préparer commodément ces deux hydrocarbures en quatre étapes à partir du fluorène et d'un acide o-halogéno-benzoïque. On condense le chlorure de l'acide o-chlorobenzoïque ou celui de l'acide o-bromobenzoïque avec le fluorène suivant FRIEDEL-CRAFTS et obtient sans ambiguïté resp. l'(o-chlorobenzoyl)-2-fluorène (III) et l'(o-bromobenzoyl)-2-fluorène (IV). En chauffant l'une ou l'autre de ces cétones en autoclave avec une solution aqueuse de soude caustique en présence de quinoléine, on aboutit, par élimination d'acide halogénohydrique, à un mélange de *cis*-fluorénacène-one-9 (V) et de *trans*-fluorénaphène-one-12 (VI)³⁾. La séparation de ces deux monocétones est laborieuse et l'on ne réussit à isoler à l'état pur que la première; sa constitution est prouvée par le fait que son oxydation donne la *trans*-fluorénaphène-dione (X), et sa réduction, le *trans*-fluorénaphène (II), produits tous deux déjà décrits^{2b)}. Au point de vue préparatif, il est préférable d'oxyder préalablement les (o-halogéno-benzoyl)-2-fluorènes III et IV en (o-halogéno-benzoyl)-2-fluorénones VII et VIII; le traitement en autoclave donne alors un mélange de *cis*-fluorénacène-dione (IX) et de *trans*-fluorénaphène-dione (X), que l'on obtient aussi d'ailleurs en oxydant le mélange des monocétones V et VI. En utilisant la différence de leur solubilité dans l'éther, on sépare les deux diones IX et X sans peine; leur identification se fait par comparaison avec des produits connus²⁾. Une réduction finale suivant WOLFF-KISHNER conduit aux hydrocarbures, *cis*-fluorénacène (I) et *trans*-fluorénaphène (II). Ces derniers fournissent en retour, par oxydation ménagée, les monocétones V et VI; la *cis*-fluorénacène-one-9 (V) s'obtient de cette manière à l'état pur, résultat qui n'avait pu être atteint par séparation directe des deux isomères.

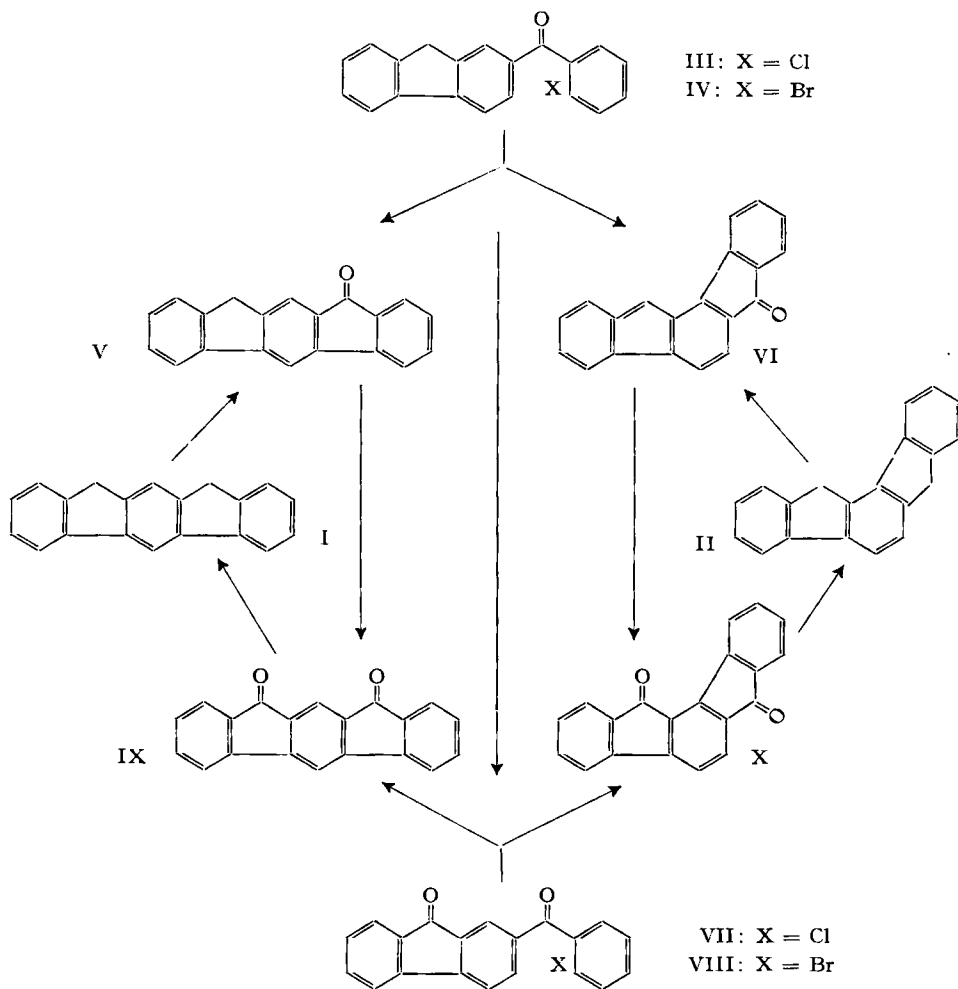
¹⁾ VIII: L. CHARDONNES & J. RODY, Helv. **41**, 2436 (1958).

²⁾ a) *Cis*-fluorénacène: W. DEUSCHEL, Helv. **34**, 168 (1951); L. CHARDONNES & R. RITTER, Helv. **38**, 393 (1955); L. CHARDONNES & H. CHARDONNES, Helv. **41**, 2109 (1958). b) *Trans*-fluorénaphène: D. RADULESCU & M. ALEXA, Chem. Zbl. **1943**, I, 622; L. CHARDONNES & R. RITTER, Helv. **38**, 398 (1955).

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

⁴⁾ Ces deux étapes sont mentionnées, sans détails, dans un brevet: O. NICODEMUS & W. BERNDT, DRP 512717; Chem. Zbl. **1931**, I, 2397. Le brevet attribue cependant au produit de réaction de la première étape une constitution erronée, celle d'un (o-halogéno-benzoyl)-3-fluorène; de plus, d'après ses indications, la cyclisation ultérieure, qui se fait en phase gazeuse sur des contacts appropriés, n'aboutirait qu'à un seul produit de réaction.

A partir de 100 g d'acide *o*-chlorobenzoiïque, on peut obtenir jusqu'à 31,5 g de *cis*-fluorénacène (I) et 35,5 g de *trans*-fluorénaphène (II).



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⁾

(*o*-Chlorobenzoyl)-2-fluorène (III). Au moyen de chlorure de thionyle, on transforme 31,2 g d'acide *o*-chlorobenzoiïque en chlorure, dissout celui-ci avec 35 g de fluorène dans 200 ml de CS₂ et introduit cette solution goutte à goutte, dans l'espace de 2 h à température ordinaire et sous bonne agitation, dans une suspension de 40 g de AlCl₃ dans 50 ml de CS₂. On chauffe ensuite 30 min à 35–40°, refroidit et décompose par l'eau glacée. Le traitement ultérieur se fait de la manière usuelle. On purifie le produit brut, de couleur brune, par distillation sous vide poussé

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

(Eb. 205°/0,1 Torr): 53 g (87%), F. 136–137°. La cétone cristallise dans l'alcool ou l'acétone en aiguilles ou prismes allongés incolores.

$C_{20}H_{13}OCl$ (304,78) Calculé C 78,82 H 4,30% Trouvé C 78,87 H 4,35%

(*o*-Bromobenzoyl)-2-fluorène (IV). En opérant comme ci-dessus, on obtient, à partir de 20,1 g d'acide *o*-bromobenzoïque, 29 g (83%) de cétone pure, cristallisée une fois dans l'alcool. Aiguilles incolores ou prismes à reflets jaune pâle; F. 125–127°; Eb. 235°/0,1 Torr.

$C_{20}H_{13}OBr$ (349,24) Calculé C 68,78 H 3,75% Trouvé C 68,81 H 3,81%

(*o*-Chlorobenzoyl)-2-fluorène (VII). En analogie aux indications données par M. FORTNER⁶⁾ pour l'oxydation du benzoyl-2-fluorène en benzoyl-2-fluorénone, on dissout à chaud 10 g de III dans 150 ml d'acide acétique glacial, ajoute 15 g de dichromate de sodium et chauffe le mélange à l'ébullition. Au bout de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 h, le produit de réaction commence à cristalliser; après 3 h, on ajoute lentement 100 ml d'eau bouillante et laisse refroidir. Le précipité jaune cristallin est essoré, lavé à l'eau et séché: 9,5 g (91%). On le cristallise dans l'acide acétique ou dans la benzine (Eb. 120–180°). Aiguilles jaunes, F. 203–204°.

$C_{20}H_{11}O_2Cl$ (318,77) Calculé C 75,36 H 3,48% Trouvé C 75,41 H 3,52%

(*o*-Bromobenzoyl)-2-fluorénone (VIII). En oxydant, comme ci-dessus, 10 g de IV, on obtient 10 g (96%) de dicétone, que l'on cristallise dans l'acide acétique. Aiguilles ou prismes jaunes, F. 207–208°.

$C_{20}H_{11}O_2Br$ (363,22) Calculé C 66,14 H 3,05% Trouvé C 66,30 H 3,12%

Cis-fluorénacène-dione (IX) et *trans*-fluorénaphène-dione (X). Dans une éprouvette en fer de 35 ml on introduit 4 g de VII, 10 ml de quinoléine et la solution de 2 g de NaOH dans 10 ml d'eau et chauffe le mélange dans un autoclave rotatif en acier inoxydable 8 h à 250°. Après refroidissement, on transvase dans 200 ml de HCl à 12%, laisse reposer, essore le précipité, lave à fond à l'eau et sèche. On extrait le produit à l'éther au Soxhlet et sublime le résidu à 250° sous 0,05 Torr; on obtient 1 g de *cis*-fluorénacène-dione (IX) déjà pur: aiguilles jaune d'or, F. 358°⁷⁾. De l'extrait étheré on tire par distillation du dissolvant et sublimation du résidu sous haut vide à 210°, 1,1 g de *trans*-fluorénaphène-dione (X) pure: aiguilles jaunes, F. 231–232°. Le produit est identique à celui qui a été décrit par CHARDONNENS & RITTER⁸⁾; toutefois le F. 223° indiqué par ces auteurs s'est révélé inexact. Le rendement global de la cyclisation est de 59% de la théorie. En opérant avec 4 g de VIII on obtient de manière analogue 1 g de IX et 1,1 g de X; il suffit cependant de chauffer 6 h à 200–210°.

Bis-phénylhydrazone de la *trans*-fluorénaphène-dione. On dissout 100 mg de X dans 10 ml de pyridine, ajoute 10 gouttes d'acide acétique et de la phénylhydrazine en excès et chauffe 6 h à reflux. On dilue ensuite avec un peu d'eau et laisse cristalliser. Le produit est finalement recristallisé dans la pyridine additionnée d'un peu d'eau. Aiguilles jaunes, F. 206–208° (déc.).

$C_{32}H_{22}N_4$ (462,56) Calculé N 12,11% Trouvé N 11,94%

Trans-fluorénaphène (II). La réduction de la *cis*-fluorénacène-dione en hydrocarbure suivant WOLFF-KISHNER a déjà été décrite⁷⁾. Le *trans*-fluorénaphène a été obtenu précédemment⁸⁾ par distillation de la dione X sur la poudre de zinc. Le résultat est meilleur par la méthode de WOLFF-KISHNER: On opère comme pour la réduction de la méthyl-3-*cis*-fluorénacène-dione⁸⁾; rendement 89%. Feuilletts incolores, F. 216°. Le produit est identique à celui (F. 213°) qui a été obtenu par réduction à la poudre de zinc.

Cis-fluorénacène-*one*-9 (V) et *trans*-fluorénaphène-*one*-12 (VI). Le mélange de 4 g de III, 10 ml de quinoléine, 10 ml d'eau et 2 g de NaOH, contenu dans une éprouvette en fer, est chauffé 8 h à 250–260° dans un autoclave rotatif en acier inoxydable. Si l'on prend 4 g de IV, avec les mêmes réactifs, il suffit de chauffer 6 h à 240–250°. La réaction terminée, on reprend la masse réactionnelle par 20 ml de NaOH à 10% et entraîne la quinoléine à la vapeur d'eau. Le résidu brun (3,5 g), essoré, lavé et séché, est dissous dans 50 ml de benzène et la solution, filtrée sur Al_2O_3 .

⁶⁾ Mh. Chem. 23, 921 (1902); 25, 443 (1904).

⁷⁾ Cf. L. CHARDONNENS & H. CHARDONNENS, Helv. 41, 2111 (1958).

⁸⁾ Helv. 38, 396 (1955).

⁹⁾ L. CHARDONNENS & J. RODY, Helv. 41, 2439 (1958).

Le produit adsorbé, qui forme une zone brune, se laisse éluer au benzène: 2,1 g. Par cristallisation fractionnée dans l'alcool ou l'acétone, on le sépare en une fraction moins soluble A (aiguilles jaune citron, F. 202–203°) et une autre plus soluble B (losanges jaune citron, F. 175–176°); les deux produits se dissolvent en vert dans H₂SO₄ conc. et ont donné à l'analyse le même résultat.

C ₂₀ H ₁₂ O (268,32)	Calculé	C 89,53	H 4,51%	
	Trouvé (A)	C 89,75	„ 4,72%	(B) C 89,59 H 4,62%

Le produit A est la *trans-fluorénaphène-one-12* (VI). Son oxydation en milieu acétique par Na₂Cr₂O₇ donne en effet X (F. 231–232°); sa réduction selon WOLFF-KISHNER fournit II (F. 216°). Avec la phénylhydrazine dans l'alcool bouillant additionné d'un peu d'acide acétique, il donne une phénylhydrazone: aiguilles jaunes, F. 215–217° (déc.). L'oxydation partielle du *trans-fluorénaphène* (II) peut conduire en principe à deux monocétone isomères: la *trans-fluorénaphène-one-9* et la *trans-fluorénaphène-one-12* (VI). L'expérience a montré que, dans les conditions suivantes, c'est VI qui se forme. Dans un ballon à distiller on dissout 0,2 g de II dans 40 ml de CH₃COOH, chauffe à l'ébullition et ajoute goutte à goutte la solution de 0,157 g de Na₂Cr₂O₇, 2H₂O dans 20 ml de CH₃COOH; on règle le chauffage de telle sorte que par distillation du dissolvant le volume de la solution reste constant. La réaction terminée, on distille encore 15 ml de CH₃COOH, ajoute 25 ml d'eau chaude et laisse reposer; le produit de réaction est cristallisé dans l'alcool: aiguilles jaune citron, F. 202–203°. En mélange avec A, aucune dépression du F.

Le produit B est la *cis-fluorénacène-one-9* (V), à laquelle est mélangé un peu de son isomère VI. En effet, l'oxydation de B fournit la *cis-fluorénacène-dione* (IX), sa réduction selon WOLFF-KISHNER, l'hydrocarbure I; il donne une phénylhydrazone: aiguilles jaunes, F. 205–207° (déc.). Cependant, on n'obtient V à l'état pur que par oxydation ménagée de I. On opère comme ci-dessus pour l'oxydation partielle du *trans-fluorénaphène*, mais laisse le mélange se refroidir sans le diluer; un peu de dione IX se sépare; le filtrat est dilué à chaud jusqu'au trouble et le précipité est cristallisé dans l'alcool et dans l'acétone: aiguilles jaune citron, F. 191°. Le produit donne la même phénylhydrazone que B.

C ₂₀ H ₁₂ O (268,32)	Calculé	C 89,53	H 4,51%	Trouvé	C 89,60	H 4,71%
--	---------	---------	---------	--------	---------	---------

En abandonnant à une cristallisation lente dans l'alcool ou dans l'acétone un mélange en quantités égales de la monocétone de F. 191° (aiguilles) et de la monocétone isomère VI, de F. 202–203°, on obtient tout d'abord les cristaux de ce dernier produit, puis, des liqueurs mères, les losanges jaune citron, F. 175–176°, du produit B; celui-ci est donc bien la *cis-fluorénacène-one-9* (V), légèrement souillée de traces d'isomère.

RÉSUMÉ

La cyclisation des (*o*-halogénobenzoyl)-2-fluorénones conduit, avec un rendement satisfaisant, à un mélange aisément séparable de *cis*-fluorénacène-dione et de *trans*-fluorénaphène-dione. La cyclisation des (*o*-halogénobenzoyl)-2-fluorènes conduit de manière analogue à un mélange de *cis*-fluorénacène-one et de *trans*-fluorénaphène-one, monocétone que l'on obtient plus commodément par oxydation ménagée des hydrocarbures correspondants.

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