

- [4] R. SCHÖNTAL, J. exp. Med. Soc. 4, 126 (1961).
[5] C. C. J. CULVENOR, A. T. DANN & A. T. DICK, Nature 195, 570 (1962).
[6] M. J. KOEKEMOER & F. L. WARREN, J. chem. Soc. 1957, 66.
[7] V. S. ALEXEJW & O. J. BANKOVSKI, Farmaceuticesky Žur. 20, 49 (1965).
[8] N. SAPEIKA, South African med. J. 26, 485 (1952).
[9] J. VANEK, Acta morphol. Acad. Sci. hung. 8, 323 (1958).
[10] R. B. BRADBURY & C. C. J. CULVENOR, Austral. J. Chemistry 7, 378 (1954).
[11] R. H. F. MANSKE, Canad. J. Res. B 17, 1 (1939).
[12] NELSON J. LEONARD in R. H. F. MANSKE (Editor), «The Alkaloids», Vol. 1, 107–164 (1950), und Vol. 6, 35–121, Academic Press New York – London 1960.
[13] J. FRIDRICHSONS, A. McL. MATHIESON & J. D. SUTOS, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 23, 35.
[14] S. MASAMUNE, J. Amer. chem. Soc. 82, 5253 (1960).
[15] C. C. J. CULVENOR, Austral. J. Chemistry 17, 233 (1964).
[16] a) C. C. J. CULVENOR, M. L. HEFFERNAN & W. G. WOODS, Austral. J. Chemistry 18, 1605 (1965);
b) C. C. J. CULVENOR & W. G. WOODS, *ibid.* 18, 1625 (1965).
[17] R. B. BRADBURY & J. B. WILLIS, Austral. J. Chemistry 9, 258 (1956).
[18] F. L. WARREN, «The Pyrrolizidine Alkaloids II», in L. ZECHMEISTER (Edit.), Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe 24, 329–406, Springer-Verlag, Wien – New York 1966, u. frühere Lit. d. selbst.
[19] R. SCHÖNTAL, Nature 175, 595 (1955).
[20] H. BERGER & H. GAMS in G. HEGI, «Illustrierte Flora von Mitteleuropa», 1. Aufl., Bd. VI. 2, S. 726–727, Freising 1929.
[21] F. ŠANTAVÝ, Acta Univ. Olomouc, Fac. Med. 33, 7 (1963).
[22] E. STAHL, Angew. Chem. 73, 646 (1961).
[23] R. MUNIER, Bull. Soc. chim. biol. 35, 1225 (1953).
[24] R. HILZ, F. F. CASTANO & G. A. LIGHTBOURN, J. Lab. clin. Med. 54, 634 (1959).

122. Fluorénacènes et fluorénaphènes Synthèses dans la série des indéno-fluorènes XI [1]

Trans-Fluorénacène et dérivés méthylés

par Louis Chardonens et Luc Salamin

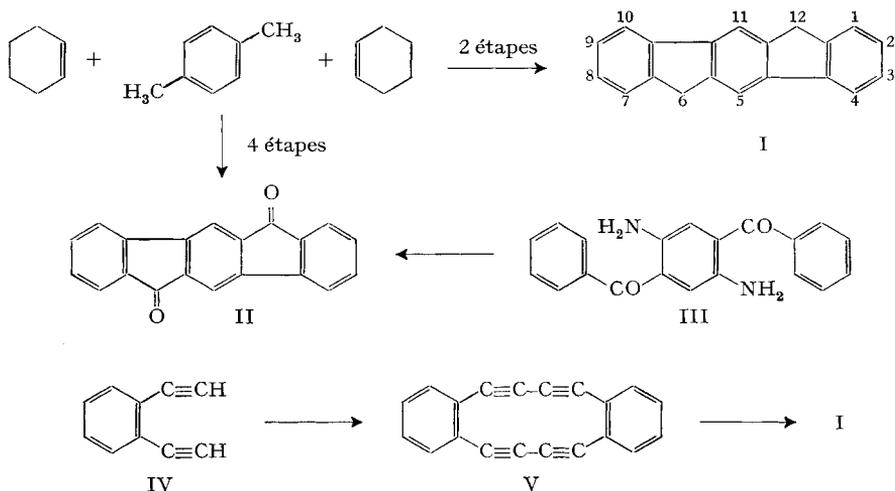
Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(1 V 68)

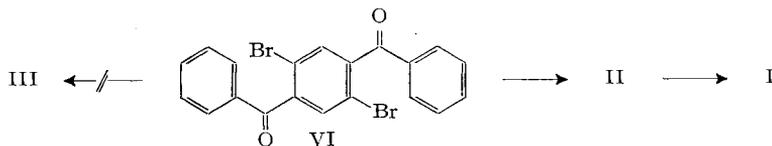
Résumé. On décrit la préparation, à partir de la dibromo-2,5-téréphtalophénone et de quelques-uns de ses dérivés méthylés, par déshydrobromation accompagnée d'une double cyclisation, de la *trans*-fluorénacène-dione (dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène) et de quelques dérivés méthylés. Ces dicétones polycycliques sont colorées en orangé, rouge ou violet, et cuvables. Leur réduction selon WOLFF-KISHNER fournit les hydrocarbures correspondants.

Le dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (I) (*trans*-fluorénacène en nomenclature abrégée [2]) a été décrit pour la première fois par DEUSCHEL [3], qui l'a synthétisé en deux étapes à partir du cyclohexène et du *p*-xylène avec un rendement de 13,4% de la théorie. Dans la suite, EBEL & DEUSCHEL [4] ont amélioré la méthode en simplifiant la technique et abouti en quatre étapes (rendement global 68,5%) à la dione correspondante, soit au dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (II) ou *trans*-fluorénacène-dione.

Depuis lors, soit la dicétone II, soit l'hydrocarbure I ont été obtenus par d'autres chemins: la dicétone, en petite quantité, par tétrazotation de la diamino-2,5-téréphtalophénone (III), elle-même accessible en plusieurs étapes à partir de la benzoïne et de la *p*-phénylène-diamine [5]; l'hydrocarbure, en petite quantité également, parmi les produits de l'hydrogénation catalytique de la dibenzo[1,2;7,8]cyclododécadiène-1,7-tétra-yne-3,5,9,11 (V), elle-même formée par couplage oxydatif de deux molécules d'*o*-diéthynyl-benzène (IV) [6].

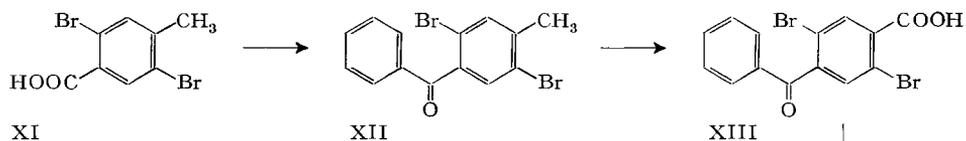


La méthode la plus rentable est celle de EBEL & DEUSCHEL [4], conduisant à la dicétone II réductible en hydrocarbure I. Cependant, une des étapes de la préparation de II étant une oxydation, le procédé n'est pas directement applicable à la préparation de dérivés méthylés. Une synthèse du *trans*-fluorénacène (I) ne comportant pas d'étape d'oxydation était concevable à partir de la dibromo-2,5-téréphtalophénone (VI), que l'on obtient en condensant le dichlorure de l'acide dibromo-2,5-téréphtalique avec le benzène [7]; l'échange des atomes de brome contre des groupes aminés aurait donné la diamino-2,5-téréphtalophénone (III), déjà citée plus haut, dont la tétrazotation, connue [5] mais de faible rendement, aurait fourni la *trans*-fluorénacène-dione (II). Malheureusement, nous ne sommes pas arrivés à remplacer, dans la dibromotéréphtalophénone VI, les atomes de brome par des groupes aminés par action de l'ammoniac sous pression, réaction qui se fait facilement chez la dibromo-4,6-isophtalophénone [8] et certains de ses dérivés méthylés [9]. Nous avons alors recouru à une cyclisation directe par déshydrobromation, procédé déjà utilisé dans des travaux antérieurs de la même série [10]. On chauffe la dibromo-2,5-téréphtalophénone (VI) en autoclave avec de la soude caustique et de la quinoléine et obtient, avec un rendement d'environ



16% de la théorie, la *trans*-fluorénacène-dione (II). Si, en raison de réactions secondaires, le rendement laisse à désirer, le procédé est simple et rapide. Le réduction de la dione II en hydrocarbure I se fait d'ailleurs avec un excellent rendement.

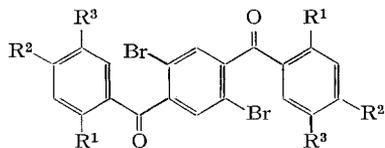
La méthode est applicable à l'obtention de dérivés méthylés. On part, à cet effet, de dibromo-téréphtalophénones analogues à VI, mais portant, soit sur les deux noyaux benzéniques terminaux, soit sur l'un d'eux, un ou plusieurs groupes méthyliques en position adéquate. Les premières (VII à X) s'obtiennent par condensation du dichlorure de l'acide dibromo-2,5-téréphtalique avec le toluène, le *m*-xylène, le *p*-xylène ou le pseudocumène. Pour les secondes (XIV à XVII), on part de l'acide dibromo-2,5-méthyl-4-benzoïque (XI), dont le chlorure, condensé avec le benzène, fournit la dibromo-2,5-méthyl-4-benzophénone (XII), oxyde le méthyle de XII en carboxyle (\rightarrow XIII) et condense finalement le chlorure de l'acide dibromo-2,5-benzoyl-4-benzoïque (XIII) avec le toluène, le *m*-xylène, le *p*-xylène ou le pseudocumène. Les dibromotéréphtalophénones substituées des deux séries donnent toutes, par chauffage en autoclave avec la soude caustique et la quinoléine, les *trans*-fluorénacène-diones correspondantes XVIII à XXV, avec des rendements allant de 19 à 28% de la théorie. Ces diones sont toutes assez intensément colorées: si la dione fondamentale II est rouge carmin, la couleur de ses dérivés méthylés varie du violet à l'orangé. Toutes



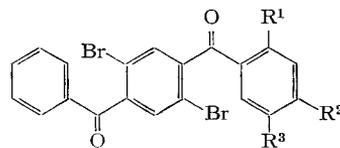
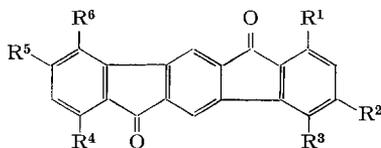
XI

XII

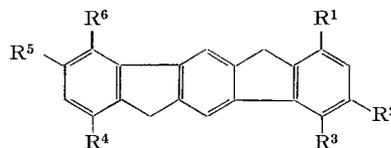
XIII


 VII
VIII
IX
X

$R^2 = CH_3; R^1 = R^3 = H$
 $R^1 = R^2 = CH_3; R^3 = H$
 $R^1 = R^3 = CH_3; R^2 = H$
 $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$


 XIV
XV
XVI
XVII

 XVIII
XIX
XX
XXI
XXII
XXIII
XXIV
XXV

$R^2 = R^5 = CH_3; R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = H$
 $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = CH_3; R^3 = R^6 = H$
 $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = CH_3; R^2 = R^5 = H$
 $R^1 \text{ à } R^6 = CH_3$
 $R^2 = CH_3; R^1 \text{ et } R^3 \text{ à } R^6 = H$
 $R^1 = R^2 = CH_3; R^3 \text{ à } R^6 = H$
 $R^1 = R^3 = CH_3; R^2 \text{ et } R^4 \text{ à } R^6 = H$
 $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3; R^4 \text{ à } R^6 = H$


 XVIIIa
XIXa
XXa
XXIa
XXIIa
XXIIIa
XXIVa
XXVa

ces diones sont cuvables, la cuve alcaline au dithionite étant bleu foncé, bleu clair ou violette. Les hydrocarbures XVIIIa à XXVa, soit, dans l'ordre et en nomenclature rationnelle, le diméthyl-3,9-, le tétraméthyl-1,3,7,9-, le tétraméthyl-1,4,7,10-, l'hexaméthyl-1,3,4,7,9,10-, le méthyl-3-, le diméthyl-1,3-, le diméthyl-1,4- et le triméthyl-1,3,4-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène, s'obtiennent, avec d'excellents rendements, par réduction des diones XVIII à XXV selon WOLFF-KISHNER. Ils sont incolores ou très légèrement jaunâtres, insolubles ou très peu solubles dans l'acide

Spectres d'absorption UV. des hydrocarbures I et XVIIIa–XXVa
[cyclohexane (* alcool), $2 \cdot 10^{-5}$ M, λ en nm, ϵ = épaulement]

I	max	λ	233	241	287		300	317	324	331	
		$\log \epsilon$	4,17	3,70	4,45		4,55	4,49	4,52	4,72	
	min	λ	230	239	246	291			311	320	326
$\log \epsilon$		4,16	3,60	3,20	4,41			4,25	4,42	4,44	
XVIIIa	max	λ	234	242	287		299	310	317	325	333
		$\log \epsilon$	4,06	3,70	4,42		4,51	4,23	4,51	4,55	4,84
	min	λ	231	239	246	290		307	311	321	327
$\log \epsilon$		4,04	3,49	3,00	4,38		4,20	4,22	4,43	4,52	
XIXa	max	λ	235	245	287	293	300	308	317	325	332
		$\log \epsilon$	4,15	3,90	4,50	4,48	4,56	4,31	4,53	4,58	4,83
	min	λ	233	242	247	290	295	306	311	319	326
$\log \epsilon$		4,11	3,80	3,68	4,47	4,46	4,30	4,30	4,46	4,57	
XXa	max	λ	234	243	289	298e	302	309	317	325	
		$\log \epsilon$	4,32	4,10	4,53	4,56	4,63	4,64	4,59	4,92	
	min	λ	232	241	247	287		306	313	319	
$\log \epsilon$		4,30	4,01	3,74	4,49		4,53	4,48	4,51		
XXIa*	max	λ	238	247	290	296	304		320		334
		$\log \epsilon$	4,00	3,68	4,36	4,38	4,42		4,41		4,64
	min	λ		245	254	294	299		314		323
$\log \epsilon$			3,63	3,11	4,34	4,33		4,21		4,36	
XXIIa	max	λ	232c	242	286	294e	299	309	317	324	332
		$\log \epsilon$	4,09	3,60	4,45	4,43	4,53	4,25	4,51	4,55	4,82
	min	λ		240	246	290		307	311	320	326
$\log \epsilon$			3,51	3,04	4,41		4,24	4,24	4,44	4,52	
XXIIIa*	max	λ			290	296	302		318	326	333
		$\log \epsilon$			4,66	4,67	4,74		4,71	4,74	4,90
	min	λ			250	292	298		312	322	327
$\log \epsilon$				3,32	4,64	4,66		4,49	4,66	4,73	
XXIVa	max	λ	230e	239	287	294e	299	313	319	327	
		$\log \epsilon$	4,24	4,00	4,46	4,47	4,58	4,56	4,57	4,85	
	min	λ		237	246	289		308	316	322	
$\log \epsilon$			3,95	3,24	4,44		4,35	4,45	4,50		
XXVa	max	λ	232e	241	287	294e	299	313	320	328	
		$\log \epsilon$	4,22	4,04	4,47	4,47	4,59	4,58	4,58	4,87	
	min	λ		238	248	290		308	316	323	
$\log \epsilon$			3,97	3,41	4,44		4,36	4,47	4,53		

sulfurique concentré, et alors avec une coloration bleue ou bleu vert. Leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet (v. tableau) diffèrent très peu, soit les uns des autres, soit du spectre de l'hydrocarbure fondamental I.

Partie expérimentale

Les F. jusqu'à 340° sont corrigés. Les analyses, sauf celle du premier produit (VI), ont été faites par le Dr K. EDER, laboratoire microchimique de l'École de Chimie, Université de Genève.

Dibromo-2,5-téréphtalophénone (VI) [7]. On chauffe à reflux au bain-marie, jusqu'à dissolution, 20 g d'acide dibromo-2,5-téréphtalique [11] avec 200 ml de SOCl_2 , fait bouillir encore une heure, distille l'excès de SOCl_2 (finalemeut sous vide) et reprend le résidu à chaud par 70 ml de benzène. Après refroidissement, on ajoute en 5 portions 20 g de AlCl_3 pulvérisé, chauffe lentement à 60° et maintient 2 h à cette température. Le traitement ultérieur se fait de la manière usuelle: décomposition par l'eau glacée additionnée de HCl, entraînement du benzène en excès à la vapeur d'eau, traitement du résidu par NaOH dil. à chaud et essorage. Le produit est cristallisé dans l'acétone diluée: 23 g (84%); prismes incolores, F. 195°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$	Calc.	C 54,09	H 2,72	Br 35,98%
(444,14)	Tr. (PERRIG [7])	„ 53,84	„ 2,94	„ 36,03%

Dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (II). Dans une éprouvette en fer, placée dans un autoclave rotatif en acier inoxydable, on chauffe 3 h à 250° le mélange de 2 g de VI, 10 ml de NaOH à 10% et 10 ml de quinoléine. Après refroidissement, on traite par HCl dil. en excès et essore le précipité, qui est lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau et finalement plusieurs fois à l'alcool bouillant. Le résidu est cristallisé dans le bromobenzène: 0,2 g (15,7%); aiguilles rouge carmin, F. 344–346°. Identique aux produits préparés selon DEUSCHEL [3] (F. 345–346°) ou selon EBEL & DEUSCHEL [4] (F. 340–342°): les F. des mélanges avec ces divers échantillons ne sont pas abaissés.

Dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (I). On chauffe 7 h à léger reflux le mélange de 5,6 g de II (préparé selon EBEL & DEUSCHEL [4]), 15 ml de N_2H_4 , H_2O et la solution de 10 g de Na dans 200 ml de diéthylène-glycol pur. La solution devenue vert clair est versée encore chaude dans un excès de HCl dil. Après quelques heures le précipité est essoré, lavé à l'eau, séché (produit jaune pâle) et sublimé à 270–280°/0,05 Torr, puis cristallisé dans le xylène: 4,6 g (91%) de feuillets incolores, F. 309–311°. Identique au produit préparé par DEUSCHEL [3] qui indique F. 300–302°.

Diméthyl-4',4''-dibromo-2,5-téréphtalophénone (VII). Le dichlorure obtenu comme décrit ci-haut à partir de 20 g d'acide dibromo-2,5-téréphtalique est condensé avec 70 ml de toluène dans les conditions expérimentales de la préparation de la dibromo-2,5-téréphtalophénone (VI), sauf que la réaction est achevée par chauffage de 2 h au bain-marie. Cristallisation dans l'acétone: 26 g (89%) d'aiguilles incolores, F. 210–213°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (472,20) Calc. C 55,96 H 3,41 Br 33,85% Tr. C 56,08 H 3,54 Br 33,99%

Tétraméthyl-2',4',2'',4''-dibromo-2,5-téréphtalophénone (VIII): obtenue comme VII, mais avec 50 ml de *m*-xylène à la place du toluène, Rdt 21,7 g (70%). Aiguilles incolores, F. 184–185°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$ (500,25) Calc. C 57,63 H 4,03 Br 31,95% Tr. C 57,49 H 4,02 Br 32,06%

Tétraméthyl-2',5',2'',5''-dibromo-2,5-téréphtalophénone (IX): Même méthode; on remplace le *m*-xylène par la même quantité de *p*-xylène. Rdt 24,5 g (79%) de feuillets incolores, F. 220–222°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$ (500,25) Calc. C 57,63 H 4,03 Br 31,95% Tr. C 57,77 H 4,14 Br 32,12%

Hexaméthyl-2',4',5',2'',4'',5''-dibromo-2,5-téréphtalophénone (X). Au chlorure d'acide préparé, comme dans les cas précédents, à partir de 20 g d'acide dibromo-2,5-téréphtalique, on ajoute, dans un ballon à trois cols avec agitateur, réfrigérant à reflux et entonnoir à robinet, 150 ml de CS_2 et 20 g de AlCl_3 pulvérisé. On chauffe à ébullition, fait s'écouler lentement, tout en agitant, 60 ml de pseudocumène et chauffe encore 6 h. Le produit de condensation, obtenu comme d'habitude, est cristallisé dans l'acétone, puis dans l'alcool: 21,5 g (66%) de fines aiguilles incolores, F. 241–243°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_2$ (528,30) Calc. C 59,11 H 4,58 Br 30,25% Tr. C 59,26 H 4,67 Br 30,31%

Méthyl-4-dibromo-2,5-benzophénone (XII). On transforme par SOCl_2 de la manière usuelle 150 g d'acide méthyl-4-dibromo-2,5-benzoïque (XI) [11] en son chlorure. On dissout ce chlorure à

chaud dans 500 ml de benzène sec, introduit après refroidissement par petites portions, tout en agitant, 80 g de AlCl_3 pulvérisé, chauffe 2 h au bain-marie et termine par le traitement habituel. Des extraits alcalins du produit brut on tire par acidulation 7 g d'acide de départ. Le résidu insoluble dans NaOH est cristallisé dans l'alcool: 138 g (80%, compte tenu de l'acide XI récupéré) de bâtonnets incolores, F. 128–129°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ (354,05) Calc. C 47,50 H 2,85 Br 45,14% Tr. C 47,62 H 2,87 Br 44,98%

Acide dibromo-2,5-benzoyl-4-benzoïque (XIII). Dans un ballon tricol avec réfrigérant à reflux et vibromélangeur, on dissout 80 g de XII dans 1 l de pyridine pure. On chauffe au bain-marie et introduit sous agitation 300 g de KMnO_4 pulvérisé: au début 100 g et ensuite, à intervalles de 1 h, le reste par portions de 40 g avec chaque fois 30 ml d'eau. Après décoloration finale complète de la solution, on essore à chaud le précipité de MnO_2 et le lave avec le mélange bouillant de pyridine et d'eau (5:1). Les filtrats réunis sont distillés sous pression réduite; le résidu, trituré avec HCl dil., est essoré, lavé à l'eau et traité à chaud par un excès de NaOH dil. L'insoluble (15 g) est du produit de départ. L'acidulation de l'extrait alcalin précipite l'acide XIII, que l'on cristallise dans CH_3COOH : 67 g (95%). Pour l'analyse, on recristallise dans l'alcool dilué et dans le benzène: courts bâtonnets incolores, F. 224–225°.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$ (384,03) Calc. C 43,79 H 2,10 Br 41,62% Tr. C 43,92 H 2,15 Br 41,51%

Méthyl-4'-dibromo-2,5-téréphtalophénone (XIV). On chauffe à reflux au bain d'huile 3 h à 100° 11,5 g (0,03 mole) de XIII avec 50 ml de toluène, 3 ml de SOCl_2 et 2,5 ml de diméthylformamide, élimine l'excès de SOCl_2 par un chauffage de quelques minutes en vase ouvert, ajoute 6 g de AlCl_3 pulvérisé et chauffe encore à reflux 3 h à 100°. Le traitement ultérieur se fait comme d'habitude. De l'extrait alcalin du produit brut on récupère par acidulation un peu de l'acide de départ. La partie insoluble dans NaOH est cristallisée dans l'alcool et dans l'acétone: 11 g (80%). Feuilletts incolores, F. 175–176°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ (458,16) Calc. C 55,05 H 3,08 Br 34,88% Tr. C 55,17 H 3,16 Br 34,97%

Diméthyl-2',4'-dibromo-2,5-téréphtalophénone (XV): obtenu comme XIV, le toluène étant toutefois remplacé par la même quantité de *m*-xylène. Rdt 12,8 g (90%). Feuilletts incolores, F. 162–163°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (472,20) Calc. C 55,96 H 3,42 Br 33,85% Tr. C 55,89 H 3,51 Br 33,69%

Diméthyl-2',5'-dibromo-2,5-téréphtalophénone (XVI). Même méthode, mais avec du *p*-xylène à la place du *m*-xylène: 11,7 g (83%) de feuilletts incolores, F. 162–163°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (472,20) Calc. C 55,96 H 3,42 Br 33,85% Tr. C 56,12 H 3,56 Br 33,71%

Triméthyl-2',4',5'-dibromo-2,5-téréphtalophénone (XVII). Même méthode, mais avec 50 ml de pseudocumène: 13,8 g (97%) de feuilletts incolores, F. 149°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$ (486,22) Calc. C 56,82 H 3,73 Br 32,87% Tr. C 56,88 H 3,84 Br 33,01%

*Diméthyl-3,9-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (XVIII)*. Dans une éprouvette en fer, on chauffe 1 h à 250° en autoclave rotatif le mélange de 2 g de VII, 10 ml de NaOH à 10% et 10 ml de quinoléine. Après refroidissement, on essore le précipité qui est lavé à l'eau et à l'acétone chaude et cristallisé dans le bromobenzène: 0,37 g (28%). Aiguilles rouges, F. 376–378°. La cuve alcaline au dithionite est violette. La solution dans H_2SO_4 conc. est jaune citron.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (310,36) Calc. C 85,14 H 4,55% Tr. C 85,30 H 4,70%

*Tétraméthyl-1,3,7,9-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (XIX)*. On opère comme ci-dessus, mais 45 min à 260°, avec 11 g de VIII, 50 ml de NaOH à 10% et 50 ml de quinoléine. On obtient, après lavage du précipité à l'eau et à l'acétone bouillante, 1,6 g (21%) de poudre brune. Par cristallisation dans le bromobenzène, sublimation sous 0,05 Torr et recristallisation on obtient des bâtonnets vermillon, F. 403–405° (bloc préalablement chauffé à 400°). – Cuve bleu roi, solution dans H_2SO_4 conc.: jaune foncé. L'analyse a donné, malgré des purifications répétées, des résultats un peu trop faibles (1%) en C. Le produit de réduction XIXa, par contre, a donné (voir plus loin) des résultats corrects.

*Tétraméthyl-1,4,7,10-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (XX)*. On opère comme pour XIX, mais avec 17,2 g de IX, 80 ml de NaOH à 10% et 80 ml de quinoléine. Le produit brut

(2,5 g; 21,5%) est cristallisé dans le bromobenzène: courts bâtonnets rouge légèrement carminé, F. 373–375° (bloc chauffé à 370°). Cuve bleue; solution dans H₂SO₄ conc.: orangée. L'analyse, ici aussi, a donné des résultats de 1% trop faibles en C.

Hexaméthyl-1,3,4,7,9,10-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XXI). Même méthode que ci-dessus avec 7,7 g de X, 40 ml de NaOH à 10% et 10 ml de quinoléine. Le produit brut, lavé à l'acétone bouillante, est déjà cristallin. Après cristallisation dans le bromobenzène, sublimation dans le vide et recristallisation, on obtient 1,05 g (19,6%) d'aiguilles orangées, F. 396–398° (ramoll. 393°, bloc chauffé à 390°). Cuve bleu ciel; solution dans H₂SO₄ conc.: rouge cerise.

C₂₆H₂₂O₂ (366,46) Calc. C 85,22 H 6,05% Tr. C 85,14 H 6,26%

Les *dioxo-dihydro-indénofluorènes méthylés XXII à XXV* se préparent tous de la même manière: on chauffe en autoclave 45 min à 250° le mélange de 5 g de dibromophthalophénone substituée XIV, XV, XVI ou XVII, 30 ml de NaOH à 10% et 30 ml de quinoléine. Le produit de réaction, essoré, est lavé à l'acétone bouillante et purifié par cristallisation dans le bromobenzène, sublimation à 270–280°/0,05 Torr et recristallisation dans le bromobenzène.

Méthyl-3-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XXII). Rdt. 20,6%. Feuilletts violets, F. 319–321°. Cuve violette; H₂SO₄ conc.: jaune citron.

C₂₁H₁₂O₂ (296,33) Calc. C 85,12 H 4,08% Tr. C 85,04 H 4,11%

Diméthyl-1,3-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XXIII). Rdt 27%. Feuilletts orangés, F. 334–336°. Cuve bleu violacé; H₂SO₄ conc.: jaune.

C₂₂H₁₄O₂ (310,36) Calc. C 85,14 H 4,55% Tr. C 85,29 H 4,60%

Diméthyl-1,4-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XXIV). Rdt. 25%. Aiguilles rouge violacé, F. 328–329°. Cuve bleue; H₂SO₄ conc.: orangée.

C₂₂H₁₄O₂ (310,36) Calc. C 85,14 H 4,55% Tr. C 85,03 H 4,68%

Triméthyl-1,3,4-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XXV). Rdt 21%. Aiguilles rouge orangé, F. 338–340°. Cuve bleue; H₂SO₄ conc.: orangée.

C₂₃H₁₆O₂ (324,39) Calc. C 85,16 H 4,97% Tr. C 85,30 H 5,01%

Les *dihydro-indénofluorènes méthylés XVIIIa à XXVa* sont tous préparés de la même manière: dans un ballon surmonté d'un court tube réfrigérant on chauffe au bain d'huile le mélange de 200 mg de la dione respective XVIII à XXV, 20 ml de diéthylène-glycol pur, 3 ml d'hydrate d'hydrazine à 98–100% et 600 mg de NaOH. On élève la température du bain jusqu'à 170°, la maintient 1 h et l'élève ensuite progressivement jusqu'à 200°, température que l'on maintient jusqu'à ce que la solution soit presque décolorée, ce qui demande 6 à 8 h. Après refroidissement, on verse dans HCl dil. en excès et essore le précipité qui est lavé, séché puis purifié par sublimation à 270–280°/0,05 Torr, suivie de cristallisations dans le xylène, si nécessaire en présence de noir animal.

Diméthyl-3,9-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XVIIIa). Rdt 66%. Feuilletts presque incolores, F. 314–316°.

C₂₂H₁₈ (282,39) Calc. C 93,58 H 6,42% Tr. C 93,53 H 6,63%

Tétraméthyl-1,3,7,9-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XIXa). Rdt 91%. Aiguilles presque incolores, F. 322–324°.

C₂₄H₂₂ (310,44) Calc. C 92,86 H 7,14% Tr. C 92,94 H 7,25%

Tétraméthyl-1,4,7,10-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XXa). Rdt 99%. Feuilletts transparents jaune clair, F. 339–341°.

C₂₄H₂₂ (310,44) Calc. C 92,86 H 7,14% Tr. C 92,87 H 7,23%

Hexaméthyl-1,3,4,7,9,10-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XXIa). Rdt environ 100%. Feuilletts incolores à reflets jaunes, F. 394–395°.

C₂₆H₂₆ (338,50) Calc. C 92,26 H 7,74% Tr. C 92,09 H 7,88%

Méthyl-3-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XXIIa). Rdt env. 100%. Aiguilles ou bâtonnets incolores, F. 267–268°.

C₂₁H₁₆ (268,36) Calc. C 93,99 H 6,01% Tr. C 93,98 H 6,17%

Diméthyl-1,3-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (XXIII*a*). Rdt 88%. Aiguilles incolores, F. 238–239°.

C₂₂H₁₈ (282,39) Calc. C 93,58 H 6,42% Tr. C 93,53 H 6,58%

Diméthyl-1,4-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (XXIV*a*). Rdt 99%. Feuilletts incolores, F. 218–219°.

C₂₂H₁₈ (282,39) Calc. C 93,58 H 6,42% Tr. C 93,71 H 6,35%

Triméthyl-1,3,4-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (XXV*a*). Rdt 98%. Feuilletts incolores, F. 257–258°.

C₂₅H₂₀ (296,42) Calc. C 93,20 H 6,80% Tr. C 93,10 H 7,00%

Le présent travail a bénéficié du soutien du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (projets 858 et 1641), que nous remercions de l'aide qu'il nous a accordée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] X^{me} communication: L. CHARDONNENS & H. CHARDONNENS, *Helv.* **49**, 1931 (1966).
 [2] W. DEUSCHEL, *Helv.* **34**, 168 (1951).
 [3] W. DEUSCHEL, *Helv.* **34**, 2403 (1951).
 [4] F. EBEL & W. DEUSCHEL, *Chem. Ber.* **89**, 2794 (1956).
 [5] D. A. KINSLEY & S. G. P. PLANT, *J. chem. Soc.* **1958**, 1.
 [6] O. M. BEHR, G. EGLINTON, A. R. GALBRAITH & R. A. RAPHAËL, *J. chem. Soc.* **1960**, 3614.
 [7] W. PERRIG, thèse Fribourg 1924; M. SCHMITZ, thèse Fribourg 1956.
 [8] L. CHARDONNENS & R. RITTER, *Helv.* **38**, 393 (1955).
 [9] L. CHARDONNENS & M. SCHMITZ, *Helv.* **39**, 1981 (1956); L. CHARDONNENS & J. RODY, *Helv.* **41**, 2436 (1958).
 [10] L. CHARDONNENS & J. RODY, *Helv.* **42**, 1328 (1959).
 [11] A. ECKERT & F. SEIDEL, *J. prakt. Chem.* [2] **702**, 358 (1921).

123. Fluorénacènes et fluorénaphènes

Synthèses dans la série des indéno-fluorènes XII [1]

Méthyl-11-dihydro-10,12-indéno [2,1-*b*] fluorène

par Louis Chardonrens, Fritz Maritz et Thomas Stauner

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(14 V 68)

Résumé. La bis-cyclohexylation du *m*-xylène selon FRIEDEL-CRAFTS se fait, pour une bonne part, dans les positions 4 et 6; l'aromatization du produit obtenu donne en effet le diphényl-4,6-xylène-1,3 connu. La bis-cyclohexylation de l'hémimellitène se fait de même, du moins en partie, en 4 et 6; une série de transformations (aromatization, oxydation, cyclisation et réduction) conduit au méthyl-11-dihydro-10,12-indéno [2,1-*b*] fluorène ou isophtalacène d'ERRERA.

La synthèse du dihydro-6,12-indéno [1,2-*b*] fluorène (*trans*-fluorénacène en nomenclature abrégée [2]) indiquée par DEUSCHEL [3] a son départ dans la bis-cyclohexylation du *p*-xylène, qui se fait dans les positions 2 et 5 de cet hydrocarbure. La bis-cyclohexylation d'autres homologues du benzène pouvait conduire à la synthèse d'autres indéno-fluorènes.

Nous avons tout d'abord condensé, en milieu cyclohexanique au moyen de chlorure d'aluminium, le cyclohexène avec le *m*-xylène dans le rapport moléculaire 2 à 1.