

- [6] R. KELLY, D. M. MACDONALD & K. WIESNER, *Nature* **166**, 225 (1950); D. J. CRAM, N. L. ALLINGER & H. STEINBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 6132 (1954).
- [7] V. PRELOG & K. WIESNER, *Helv.* **30**, 1465 (1947).
- [8] N. K. KOČETKOV, J. V. DOMBROVSKI, A. V. BAZENOVA, E. S. SEVERIN & A. N. NESMEYANOV, *Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* **1956**, 172; vgl. auch E. BENARY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **60**, 914 (1927).
- [9] E. HARDEGGER & E. NIKLES, *Helv.* **40**, 1016 (1957).
- [10] H. R. BILAND, *Diss. ETH, Prom. Nr. 3148*, Zürich 1961.
- [11] J. N. COLLIE, *Liebigs Ann. Chem.* **226**, 294 (1884).
- [12] J. SZMUSZKOVICZ, «*Adv. Org. Chemistry*, »Vol. IV, Seite 1–113. Interscience Publishers, New York 1963.
- [13] P. M. WEINTRAUB, *Chemistry & Ind.* **1966**, 1497.
- [14] N. K. KOČETKOV, *Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk*, **1954**, 47, *Chem. Abstr.* **49**, 6090 (1955); *Ch. Jutz*, *Chem. Ber.* **91**, 1867 (1958); T. CUVIGNY & H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 515; G. SCHRÖLL, H. J. JAKOBSEN & S. LAWESSON, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 597 (1965).
- [15] I. FELNER, A. FISCHLI, A. WICK, M. PESARO, D. BORMANN, E. L. WINNACKER & A. ESCHENMOSER, *Angew. Chem.* **79**, 863 (1967).
- [16] R. SCHEFFOLD, *Diss. ETH, Prom.-Nr. 3356*, Zürich 1963.
- [17] A. N. NESMEYANOV, N. K. KOČETKOV & J. V. DOMBROVSKI, *Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* **1955**, 179.
- [18] CH. C. PRICE & J. A. PAPPALARDO, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2613 (1950).
- [19] G. O. DUDEK & G. P. VOLPP, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2697 (1963); J. DABROWSKI & J. TERPINSKI, *Tetrahedron Letters* **1965**, 1363.
- [20] J. S. WAUGH & R. W. FESSENDEN, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 846 (1957).
- [21] D. J. CRAM & M. GOLDSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1063 (1963).
- [22] A. LÜTTRINGHAUS & H. GRALHEER, *Liebigs Ann. Chem.* **550**, 67 (1941); **557**, 108, 112 (1947).
- [23] K. WEIL & W. KUHN, *Helv.* **27**, 1648 (1944).
- [24] G. H. WHITHAM & M. WRIGHT, *Chem. Commun.* **1967**, 294.
- [25] R. F. ZÜRCHER, *Helv.* **46**, 2054 (1963); K. TORI & T. KOMENO, *Tetrahedron* **21**, 309 (1965); R. U. LEMIEUX & J. D. STEVENS, *Canad. J. Chemistry* **44**, 249 (1966).
- [26] J. DABROWSKI & J. TERPINSKI, *Bull. Acad. polon. Sci.* **9**, 779 (1961); N. K. KOČETKOV & J. V. DOMBROVSKI, *Ž. obšč. Chim.* **26**, 3081 (1956).

232. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes IV [1] Hydroxy-8-dihydro-9,15-7H-bis-indéno[2,1-b;2',1'-g]fluorène

par Louis Chardonnens et Wolfgang Hammer

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

(23 X 68)

Summary. 8-Hydroxy-9,15-dihydro-7H-diindeno[2,1-b;2',1'-g]fluorene, a derivative of a new mono-angular diindenofluorene system, has been synthesised in 6 steps (overall yield 42%) starting from 9-oxo-fluorene-1-carbaldehyde and acetophenone. The corresponding hydrocarbon could not be obtained by reductive scission of the hydroxyl group.

Mettant à profit l'expérience acquise dans les synthèses du *cis*-fluorénacène (I) (dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène) à partir de la chalcone (II) et soit le diester éthylique de l'acide acétone-dicarboxylique (III, R = COOC₂H₅) [2] soit la diéthylcétone (III, R = CH₃) [3], nous avons voulu appliquer les mêmes principes à la construction d'un système bis-indéno-fluorénique nouveau.

Le produit de départ adéquat nous a paru être le benzoyl-1-(fluorénonyl-1)-2-éthylène (VI), qui devait, pensions-nous, s'obtenir sans peine et directement par condensation du fluorénone-carbaldéhyde-1 (IV) avec l'acétophénone (V). En fait, VI doit se préparer en deux étapes. Si l'on fait réagir IV avec V en quantités équimoléculaires, en milieu soit acide soit basique, on ne peut isoler aucun produit de condensation. Avec un grand excès d'acétophénone toutefois, deux molécules de ce composé réagissent avec une de IV en produisant le dibenzoyl-1,3-(fluorénonyl-1)-2-propane (VII). Chauffé à 220° sous 0,01 Torr, ce dernier perd une molécule d'acétophénone et fournit la «chalcone» VI; en élevant la température à 270–290°, on distille VI, obtenu avec un rendement global de 58–62% de la théorie. La condensation de VI avec la diéthylcétone (III, R = CH₃) n'a pas réussi, mais bien, par contre, celle de VI avec l'ester diéthylique de l'acide acétone-dicarboxylique (III, R = COOC₂H₅). On obtient le diester de l'acide phényl-4-(fluorénonyl-1)-6-cyclohexène-3-one-2-dicarboxylique-1,3 (VIII) avec un bon rendement. L'aromatisation de VIII en diester éthylique de l'acide phényl-4-(fluorénonyl-1)-6-hydroxy-2-isophtalique (IX) se fait par le brome en milieu de sulfure de carbone. Un court chauffage de IX dans l'acide sulfurique concentré donne, par double cyclisation, l'hydroxy-8-trioxo-7,9,15-dihydro-9,15-7*H*-bis-indéno[2,1-*b*; 2',1'-*g*] fluorène (X), hydroxy-tricétone orangée, F. 404–406°. La réduction de X selon WOLFF-KISHNER fournit l'hydroxy-8-dihydro-9,15-7*H*-bis-indéno[2,1-*b*; 2',1'-*g*] fluorène (XIa), produit à peu près incolore que l'on caractérise par son dérivé O-acétylé XIb. La synthèse de XIa, en 6 étapes à partir de l'aldéhyde IV se fait avec un rendement global de 42%. La scission réductive du groupe hydroxyle dans XIa ne nous a pas réussi: chauffé sur la poudre de zinc dans l'hydrogène, à 410° sous vide poussé, le produit est en partie détruit et en partie sublime inchangé. Le spectre UV. de XIa (voir partie expérimentale) est semblable, bien que de structure simplifiée, à celui de l'hydroxy-11-dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*] fluorène (XII) [2]. L'acétylation de l'hydroxyle dans XIa fait apparaître dans le spectre de XIb une structure plus détaillée, où la plupart des épaulements du spectre de XIa font place à des maximums et minimums peu marqués.

Partie expérimentale. – Les F. jusqu'à 300° (appareil de TORROLI) sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr K. EDER, laboratoire microchimique de l'Ecole de Chimie, Université de Genève.

Dibenzoyl-1,3-(fluorénonyl-1)-2-propane (VII). On dissout à chaud dans 35 ml d'acétophénone 7 g de fluorénone-carbaldéhyde-1 (préparé selon [4] par ozonation du fluoranthène) et ajoute, à 60°, en agitant vigoureusement, 3 ml d'une solution méthanolique à 5% de CH₃ONa. La réaction est vive; le produit de réaction se sépare presque aussitôt et le contenu du ballon se prend en masse. Après refroidissement, le précipité est essoré, lavé au méthanol et séché à 100°: 12,9 g (89%) de petites aiguilles jaunes, F. 202–203°. Pour l'opération suivante, le produit est employé tel quel. Pour l'analyse, on le cristallise deux fois dans l'alcool; F. 207°.

C₃₀H₂₂O₃ (430,51) Calc. C 83,70 H 5,15% Tr. C 83,41 H 5,59%

Benzoyl-1-(fluorénonyl-1)-2-éthylène (VI). Dans un ballon de CLAISEN-ANSCHÜTZ on chauffe au bain d'huile sous 0,01 Torr 10 g de VII *brut* (la réaction se fait très mal avec un produit purifié). A 220°, de l'acétophénone distille (que l'on peut récupérer). Lorsque la réaction se calme et qu'il ne passe plus d'acétophénone, on fait monter la température à 270–290°, et VI distille à son tour sous la forme d'une huile jaune qui se solidifie bientôt: 4,7–5 g (65–69%). On cristallise le produit dans l'alcool: aiguilles jaunes, F. 120°.

C₂₂H₁₄O₂ (310,36) Calc. C 85,14 H 4,55% Tr. C 85,16 H 4,66%

Phényl-4-(fluorénonyl-1)-6-cyclohexène-3-one-2-dicarboxylate-1,3 d'éthyle (VIII). On chauffe à reflux 31 g (0,1 mole) de VI, 20,4 g d'acétone-dicarboxylate d'éthyle (III, R = COOC₂H₅) et 3 ml

de pipéridine dans 1100 ml d'alcool absolu. VI se dissout peu à peu et au bout de 6 à 8 h le produit de réaction commence à cristalliser. Après 12 h d'ébullition, on refroidit et essore le précipité qu'on lave à l'alcool et sèche à 110°: 35 g d'aiguilles jaunes soyeuses, F. 182–185°. Des liqueurs-mères concentrées à 200 ml on tire 5 g du même produit (rdt total 81%). Pour l'analyse, on le cristallise deux fois dans l'alcool et sèche à 150°/0,01 Torr; F. 188–192* (ramoll. à 180°).

$C_{31}H_{26}O_6$ (494,55) Calc. C 75,29 H 5,30% Tr. C 75,53 H 5,38%

Phényl-4-[fluorénonyl-(1)]-6-hydroxy-2-isophtalate d'éthyle (IX). Dans un ballon tricol avec agitateur, entonnoir compte-gouttes et réfrigérant surmonté d'un tube à $CaCl_2$, on chauffe à l'ébullition 4,94 g (0,01 mole) de VIII avec 70 ml de CS_2 sec, et introduit sous agitation, goutte à goutte, 1 ml de la solution de 1,7 g de brome dans 10 ml de CS_2 . La réaction se déclanche presque aussitôt, reconnaissable à la disparition de la couleur du brome. On introduit alors le reste de la solution de brome dans l'espace de quelques minutes, chauffe à reflux encore 10 min et distille le CS_2 et l'excès de brome sous pression réduite. On dissout le résidu cristallin en le chauffant 15 min à reflux avec 25 ml de pyridine et ajoute, après refroidissement, 100 ml d'eau. Le précipité floconneux jaune est essoré, séché sous vide et cristallisé dans l'alcool (noir animal). Feuilletés jaunes, F. 124–125°; rdt environ 100%. Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans l'alcool et sèche à 100° sous vide poussé.

$C_{31}H_{24}O_6$ (492,54) Calc. C 75,60 H 4,91% Tr. C 75,70 H 4,88%

Hydroxy-8-trioxo-7,9,15-dihydro-9,15-7H-bis-indéno[2,1-b;2',1'-g]fluorène (X). On introduit sous agitation 10 g de IX dans 100 ml de H_2SO_4 conc. chauffés à 110–115°, maintient 5 min à cette température et coule avec précaution dans l'eau bouillante. La tricétoine X se précipite en flocons orangés. Après avoir laissé digérer 2 h au bain-marie, on essore, lave, sèche, pulvérise et cristallise dans 800 ml de nitrobenzène (+ noir animal): 7,5 g (92%). Fines petites aiguilles orangées, F. 404–406°, solubles dans le diméthylformamide, le nitrobenzène et la pyridine. Le sel de Na, rouge foncé, est peu soluble dans l'eau.

$C_{27}H_{12}O_4$ (400,39) Calc. C 81,00 H 3,02% Tr. C 81,03 H 3,20%

Hydroxy-8-dihydro-9,15-7H-bis-indéno[2,1-b;2',1'-g]fluorène (XIa). On dissout 6 g de Na dans 100 ml de diéthylèneglycol, ajoute 400 mg de X et 4 ml de N_2H_4 , H_2O et chauffe 24 h à reflux. On laisse refroidir sous azote et coule la solution claire dans un mélange de glace et de HCl en excès. Le précipité blanc floconneux est séparé par centrifugation, lavé jusqu'à neutralité et séché à 80° sous vide: 338 mg (94%). Pour l'analyse, on cristallise trois fois dans l'*o*-dichlorobenzène (+ noir animal). Petites aiguilles feutrées jaune pâle se décomposant sans fondre dès 270°, se colorant peu à peu en brun à la lumière, solubles dans le diméthylformamide et la pyridine, peu solubles à froid dans H_2SO_4 conc., facilement à chaud, en vert foncé. Le produit se laisse sublimer à 245°/0,01 Torr sous azote. Spectre UV. (alcool, λ en nm, $\log \epsilon$ entre parenthèses, $e =$ épaulement): maximums: 262e (4,86), 269 (4,93), 285e (4,61), 302e (3,91), 310 (3,95), 317e (3,74), 325 (3,96); minimums: 235 (4,25), 306 (3,84), 321 (3,64). A titre de comparaison, caractéristiques du spectre UV. de XII (préparé selon [2]): maximums: 261 (4,72), 281 (4,44), 290 (4,39), 302e (3,67), 311 (3,85), 316 (3,64), 325 (3,92); minimums: 235 (3,98), 277 (4,42), 288 (4,37), 306 (3,57), 315 (3,63), 320 (3,41).

$C_{27}H_{18}O$ (358,44) Calc. C 90,48 H 5,06% Tr. C 90,19 H 5,29%

Acétoxy-8-dihydro-9,15-7H-bis-indéno[2,1-b;2',1'-g]fluorène (XIb). On dissout 100 mg de XIa dans 50 ml d'anhydride acétique, ajoute 10 ml de pyridine et chauffe 12 h au bain-marie. Au refroidissement, XIb cristallise. Après deux cristallisations dans le xylène: fines aiguilles feutrées incolores, F. 299–300° (ramoll. dès 292°), solubles à chaud, en vert, dans H_2SO_4 conc. Spectre UV. (alcool): maximums: 266 (4,97), 303 (4,03), 310 (4,15), 317 (4,00), 325 (4,21); minimums: 235 (4,28), 302 (4,02), 305 (4,02), 315 (3,96), 321 (3,90).

$C_{29}H_{20}O_2$ (400,48) Calc. C 86,98 H 5,03% Tr. C 87,23 H 5,05%

Ce travail a bénéficié de l'aide du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] III^{me} communication: W. HAMMER & L. CHARDONNENS, *Helv.* 50, 1435 (1967).
- [2] W. DEUSCHEL, *Helv.* 34, 168 (1951).
- [3] L. CHARDONNENS & H. CHARDONNENS, *Helv.* 41, 2109 (1958).
- [4] R. H. CALLIGHAN, M. F. TARKER & M. H. WILT, *J. org. Chemistry* 25, 820 (1960).