

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte & B. Willhalm, *Helv.* 47, 602 (1964).  
 [2] G. Sipma & B. van der Wal, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 87, 715 (1968).  
 [3] P. Naegeli & G. Weber, *Tetrahedron Letters* 1970, 959.  
 [4] G. Büchi & H. Wüest, *J. org. Chemistry* 1969, 857.  
 [5] H. Fetizon & M. Golfier, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 267, 900 (1968).  
 [6] D. Felix, A. Melera, J. Seibl & E. sz. Kovats, *Helv.* 46, 1513 (1963).  
 [7] R. H. Cornforth, J. W. Cornforth & V. Prelog, *Liebigs Ann. Chem.* 634, 197 (1960); G. Ohloff & E. Klein, *Tetrahedron* 18, 37 (1962).  
 [8] P. Vlad & M. Souček, *Coll. czechosl. chem. Commun.* 27, 1726 (1962).

**98. Fluorénacènes et fluorénaphènes**  
**Synthèses dans la série des indéno-fluorènes, XV [1]**  
**Méthyl-5-dihydro-10, 12-indéno[2, 1-*b*]fluorène**

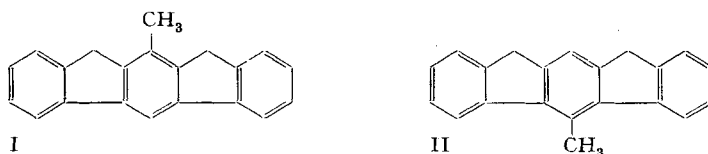
par **Louis Chardonnes** et **Josef Häger**

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

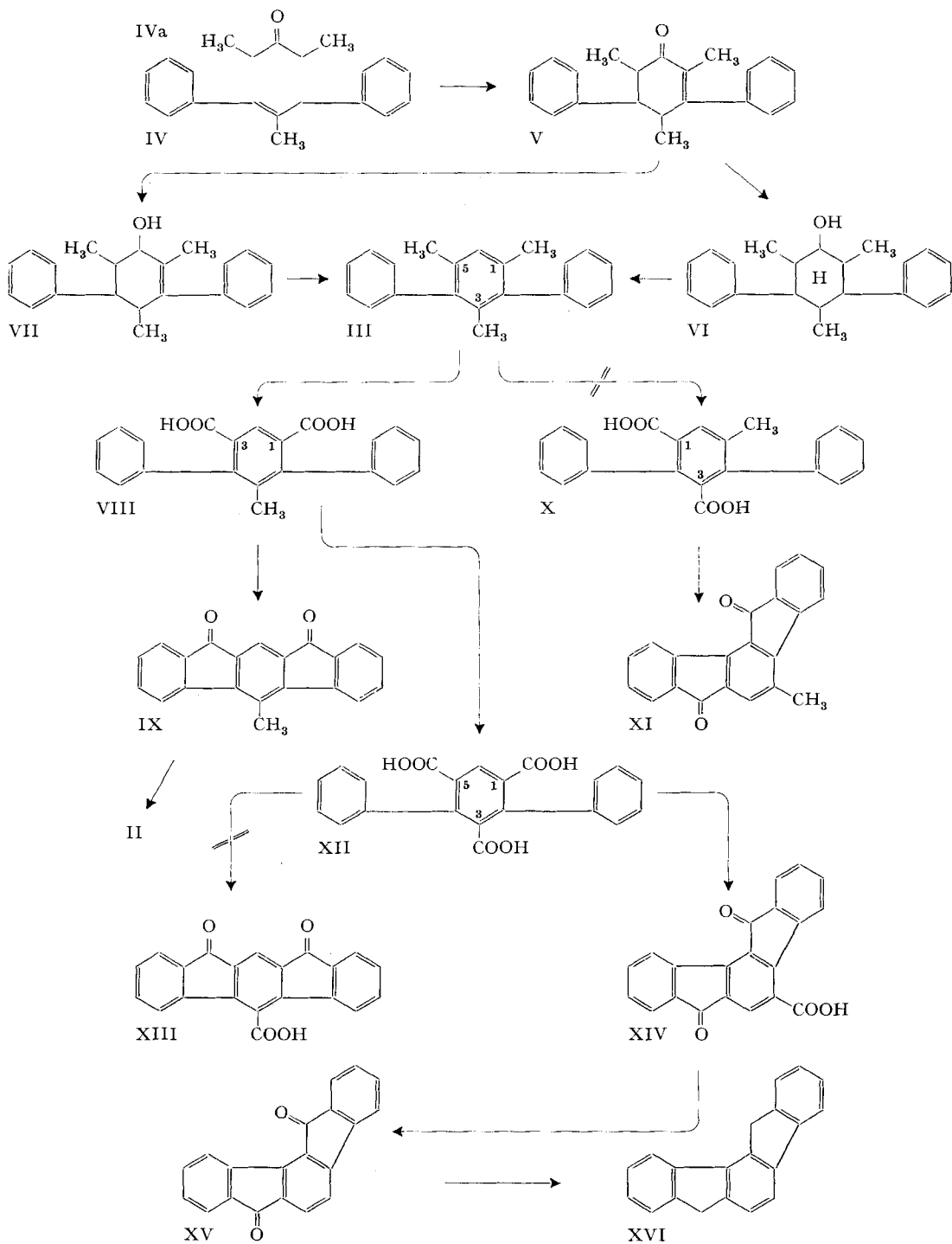
(1<sup>er</sup> V 70)

*Summary.* Starting from  $\alpha$ -methylchalcone and diethyl ketone the title compound, II, has been synthesized in 6 steps (overall yield 26%). As an intermediate compound the gold yellow 10,12-dioxoderivative of II was also obtained.

Le méthyl-11-dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène (I), décrit pour la première fois par *Errera* [2] sous le nom d'*isophtalacène*, a été obtenu récemment [3] par deux synthèses indépendantes. Celle du méthyl-5-dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène (II), isomère du précédent, fait l'objet du présent travail.



On part du diphenyl-2,4-mésitylène (III). Ce produit peut être obtenu, suivant *Langer & Wessely* [4], en 3 étapes à partir de l' $\alpha$ -méthylchalcone (IV) et de la diéthylcétone (IVa): la condensation de IV et IVa par l'éthylate de sodium donne la triméthyl-2,4,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1 (V), la réduction de celle-ci par le sodium dans l'éther humide, le triméthyl-2,4,6-diphényl-3,5-cyclohexanol (VI), et ce dernier, chauffé en présence de carbone palladié, fournit par déshydratation et aromatisation le diphenyl-2,4-mésitylène (III). Les rendements indiqués par ces auteurs n'ayant pu être atteints dans les deux dernières étapes, nous avons préféré réduire V par le tétrahydroborate de sodium en triméthyl-2,4,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-ol-1 (VII); celui-ci, chauffé avec du carbone palladié, donne III. L'oxydation de III en milieu aquo-pyridinique par le permanganate de potassium en excès conduit, avec un bon rendement, à un produit homogène, de F. net à 358°, dont l'analyse correspond à



un diacide résultant de l'oxydation de deux groupes méthyle. Si l'on admet provisoirement que les groupes méthyle en 1 et 5 ont été oxydés, celui en 3 étant protégé par sa position entre deux substituants aryle, le produit d'oxydation de III doit être l'acide méthyl-5-diphényl-4,6-isophtalique (VIII) qui par double cyclisation, doit donner le méthyl-5-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène (IX). En fait, cette double cyclisation, effectuée par l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, conduit, également avec un bon rendement, à un produit homogène insoluble dans les alcalis, cristallisant dans le toluène en aiguilles jaune or, F. 371–372°. La couleur et le F. relativement élevé sont caractéristiques des dicétones de ce type, soit de la dicétone non substituée [5] [6] (*cis*-fluorénacène-dione en nomenclature abrégée [7]), soit de ses dérivés méthylés [8] [3]. Les constitutions de IX et, dès lors, de VIII sont ainsi rendues extrêmement probables. Un autre argument les assure tout à fait: si, dans l'oxydation de III, les méthyles en 3 et 5 avaient été oxydés, on aurait obtenu l'acide méthyl-5-diphényl-2,4-isophtalique (X) dont la double cyclisation aurait donné le méthyl-5-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1,2-*a*]fluorène (XI). Or cette dicétone est connue; suivant *Radulescu & Georgescu* [9], qui l'ont préparée de plusieurs manières et la désignent par «méthyl-5-ortho-trans-fluoracène-dione», elle se présente en aiguilles soyeuses feutrées jaune citron, F. 290–291°. La dicétone effectivement obtenue, jaune or, F. 371–372°, a donc bien la formule IX. Réduite selon *Wolff-Kishner*, elle donne le méthyl-5-dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène (II), hydrocarbure incolore, F. 257°, soluble difficilement, en bleu clair, dans l'acide sulfurique concentré. L'isomère I [3], F. 224°, y est soluble en lilas. Le spectre UV. de II (voir partie expér.) est assez semblable à celui de I, avec toutefois quelques déformations dans la région 290–330 nm; des épaulements remplacent, dans la courbe de II quelques maximums/minimums de la courbe de I et les extinctions chez II dans cette région sont plus élevées. Le rendement global de la synthèse de II, en 6 étapes à partir de IV et IVa, est d'environ 26% de la théorie.

L'oxydation du diphényl-2,4-mésitylène (III) par le permanganate de potassium en milieu aquo-pyridinique s'arrête au diacide VIII. Celui-ci peut cependant être oxydé plus avant, en acide diphényl-2,4-benzène-tricarboxylique-1,3,5 (XII), par le permanganate en milieu alcalin aqueux. Une double cyclisation de XII peut conduire à deux mono-acides isomères, XIII et XIV. En fait, en traitant XII par l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, on n'obtient, avec un excellent rendement, qu'un seul produit, jaune citron, F. 350–351°, qui ne peut être que l'acide dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1,2-*a*]fluorène-carboxylique-5 (XIV); il donne, en effet, par décarboxylation, la dicétone XV connue [6], et cette dernière, par réduction, l'hydrocarbure XVI (dihydro-7,12-indéno[1,2-*a*]fluorène ou *trans*-fluorénaphène en nomenclature abrégée [7]), connu aussi, l'identité des produits étant établie par les critères usuels (F., F. du mélange, et pour XVI spectre UV. [10]).

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

*Triméthyl-2,4,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-ol-1* (VII). La condensation de l' $\alpha$ -méthylchalcone (IV) avec la diéthylcétone (IVa) selon *Langer & Wessely* [4] conduit avec un rendement de 65% de la th. à la triméthyl-2,4,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1 (V), aiguilles incolores (de l'alcool), F. 170–171°. Dans la solution de 5,8 g (0,02 mole) de V dans 60 ml de dioxanne, chauffée à 70–75°,

on introduit goutte à goutte sous vive agitation la solution de 1,5 g de  $\text{NaBH}_4$  dans 20 ml du mélange dioxanne-eau (4:1, *v/v*). On maintient 1 h à la même température, refroidit, ajoute 50 ml d'eau, acidule par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dil. et extrait à l'éther. La solution étherée est lavée avec une solution de  $\text{NaHCO}_3$ , puis à l'eau et séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . On distille l'éther au bain-marie, finalement sous vide, et cristallise le résidu dans le méthanol dilué: 5,1 g (87%) de VII en bâtonnets incolores, F. 138–148°. Après recristallisations dans le méthanol et dans la benzine (Eb. 80–95°), le F. reste imprécis à 140–150°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}$  (292,42) Calc. C 86,26 H 8,27% Tr. C 86,37 H 8,26%

*Dérivé acétylé de VII.* On dissout 0,6 g de VII dans 30 ml d'anhydride acétique, ajoute 5 ml de pyridine, laisse reposer une nuit et concentre au bain-marie sous pression réduite. L'ester qui se sépare est essoré, lavé à l'eau et cristallisé dans le méthanol (noir animal). Feuilletés ou tablettes allongées incolores, F. 173,5°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (324,47) Calc. C 82,60 H 7,83% Tr. C 82,61 H 7,82%

*Diphényl-2,4-mésitylène (III).* Dans un ballon avec tube réfrigérant descendant permettant la distillation de l'eau au fur et à mesure de sa formation, on chauffe lentement jusqu'à 295–315° le mélange intime de 5,85 g (0,02 mole) de VII et de 2,5 g de carbone palladié à 10%. Après 90 min à cette température on laisse refroidir, reprend par l'éther, filtre, lave la solution étherée avec NaOH dil. puis à l'eau, sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , distille le dissolvant et cristallise le résidu deux fois dans le méthanol: longues aiguilles incolores, F. 132–133,5° (lit. [4]: même F.). Rdt. 4,4 g (81%).

*Acide méthyl-5-diphényl-4,6-isophtalique (VIII).* Dans un ballon tricol avec agitateur et réfrigérant à reflux on dissout 5,4 g (0,02 mole) de III dans le mélange de 120 ml de pyridine et de 20 ml d'eau, chauffe au bain-marie bouillant et introduit sous agitation par petites portions 15 g de  $\text{KMnO}_4$  pulvérisé. Une fois l'oxydant consommé, on en ajoute encore 15 g en 3 portions de 7, 5 et 3 g, accompagnées respectivement de 20, 15 et 10 ml d'eau. Le  $\text{MnO}_2$  précipité est alors essoré à chaud et lavé à l'eau bouillante, et le filtrat, après traitement au noir animal, acidulé par HCl dil. Le précipité est redissous dans une solution diluée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , et la solution, filtrée si c'est nécessaire, réacidulée par HCl. On obtient 5,3 g (79,7%) d'un produit cristallin, F. 350–352° (déc.), que l'on cristallise deux fois dans l'acide acétique à 50%: aiguilles incolores, F. 358° (déc.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (332,36) Calc. C 75,89 H 4,85% Tr. C 75,96 H 4,95%

*Méthyl-5-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno [2,1-b]fluorène (IX).* On dissout à la température ordinaire, par petites portions et tout en agitant, 3,3 g de VIII dans 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Après 20 min d'agitation on verse sur 500 g de glace pilée et essore après quelques heures le précipité jaune qu'on lave à l'eau chaude. On sèche à 150° et cristallise dans le toluène (noir animal): 2,5 g (84%), F. 368–370° (déc.). Pour l'analyse, on recristallise le produit deux fois dans le toluène, lave les cristaux à l'alcool et sèche à 110°. Courtes aiguilles jaune or, F. 371–372° (déc.), à peu près insolubles dans le benzène et l'alcool, solubles à chaud dans le toluène et le xylène, et solubles en jaune brunâtre dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (296,33) Calc. C 85,12 H 4,08% Tr. C 85,29 H 4,07%

*Méthyl-5-dihydro-10,12-indéno [2,1-b]fluorène (II).* A la solution de 0,5 g de Na dans 20 ml de diéthylèneglycol pur on ajoute 300 mg de IX et 1 ml de  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et chauffe 6 h à léger reflux. La solution, d'abord rouge, s'éclaircit peu à peu; après refroidissement, on la verse dans 100 ml d'eau additionnés de HCl en excès et laisse reposer quelques heures. Le précipité floconneux est essoré, lavé à l'eau, séché, dissous dans le benzène, et la solution, filtrée sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En concentrant le filtrat à petit volume, on obtient 230 mg (84,7%) d'un produit que l'on cristallise deux fois dans l'alcool. Feuilletés incolores, F. 257°, solubles dans le benzène, peu dans l'alcool, difficilement, en bleu clair, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane,  $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  $\lambda$  en nm,  $\log \epsilon$  entre parenthèses,  $e = \text{épalement}$ ): maximums: 264 (4,65), 280e (4,50), 296e (4,09), 306e (4,10), 312 (4,29), 318 (4,13), 324 (4,36); minimums: 234 (4,31), 303 (4,04), 316 (4,09), 320 (4,08). A titre de comparaison le spectre UV. de l'isomère I [3]: maximums: 259 (4,75), 278 (4,36), 300 (3,80), 306 (3,91), 313 (4,16), 320 (4,09), 331 (4,35); minimums: 234 (4,09), 276 (4,35), 295 (3,64), 302 (3,77), 308 (3,89), 317 (3,95), 323 (3,92).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}$  (268,36) Calc. C 93,99 H 6,01% Tr. C 94,17 H 5,95%

*Acide diphényl-2,4-benzène-tricarboxylique-1,3,5 (XII).* On dissout 3,3 g (0,01 mole) de VIII dans 250 ml d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 25%, ajoute 3,5 g de  $\text{KMnO}_4$  et chauffe 20 h au bain-marie

sous agitation. On détruit l'excès d'oxydant par adjonction de  $\text{NaHSO}_3$ , essore le  $\text{MnO}_2$  précipité qu'on lave à l'eau chaude, traite le filtrat à chaud par du noir animal, refiltre, acidule par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dil., laisse reposer plusieurs heures et essore le précipité. Après concentration des eaux-mères sous vide, on récolte encore une quantité notable du même produit. Celui-ci, lavé à l'eau glacée et séché à  $150^\circ$ , est dissous dans l'acétone, et la solution, additionnée de benzine (Eb.  $80-95^\circ$ ), concentrée jusqu'au trouble commençant. Le triacide XII cristallise au refroidissement: 2,95 (81%). Pour l'analyse, on le recristallise deux fois de la même manière. Microcristaux incolores, F.  $344^\circ$  (déc.), solubles dans l'acétone et l'alcool, assez solubles dans l'eau, insolubles dans la benzine.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_8$  (362,34) Calc. C 69,61 H 3,89% Tr. C 69,61 H 3,78%

En chauffant 20 h à reflux la solution de XII dans du méthanol sec additionné d'une goutte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc., on obtient, après avoir concentré à la moitié du volume et dilué avec un peu d'eau, un précipité qui cristallise dans le méthanol en aiguilles incolores, F.  $193-194^\circ$ , solubles dans une solution de  $\text{NaHCO}_3$  et dont l'analyse correspond à un *diester méthylique de XII* (carboxyles en 1 et 5 estérifiés probablement).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (390,40) Calc. C 70,76 H 4,65% Tr. C 70,76 H 4,81%

*Acide dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1,2-a]fluorène-carboxylique-5 (XIV)*. On introduit à la température ordinaire, par petites portions et sous agitation, 1,8 g (0,005 mole) de XII finement pulvérisé dans 90 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc., poursuit l'agitation 45 min, verse sur 400 g de glace pilée et, après 2 h, essore le précipité jaune que l'on purifie par dissolution dans  $\text{NaOH}$  0,05N et reprécipitation par  $\text{HCl}$  dil.: 1,55 g (95%), F.  $342-344^\circ$ . Après cristallisation dans le mélange dioxanne-éther de pétrole, puis dans le nitrobenzène et dessiccation à  $160^\circ$ , aiguilles jaune citron, F.  $350-351^\circ$ , solubles dans le dioxanne et la pyridine, ainsi que dans  $\text{NaOH}$  très diluée. Cet acide a été obtenu par *Radulescu & Alexa* [11] par saponification de son ester éthylique; ces auteurs indiquant F.  $328^\circ$ , notre produit a été analysé.

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (326,31) Calc. C 77,30 H 3,09% Tr. C 77,41 H 3,26%

Si l'on chauffe au bloc, dans un tube à sublimation, le mélange de XIV et d'un peu de poudre de cuivre, on observe vers  $352^\circ$  un vif dégagement de  $\text{CO}_2$ ; après refroidissement on reprend le résidu par la pyridine bouillante et filtre: au refroidissement cristallise la *dicétone XV* (rdt. 60%). Après recristallisation répétée dans la pyridine, aiguilles jaunes, F.  $231^\circ$  (lit. [6]: F.  $231-232^\circ$ ). La réduction de XV selon *Wolff-Kishner-Huang-Minlon* donne (rdt. 89%) l'*hydrocarbure* correspondant *XVI*: feuillets incolores, F.  $216^\circ$  (lit. [6]: même F.); son spectre UV. est identique à celui [10] du *trans*-fluorénaphène ou dihydro-7,12-indéno[1,2-a]fluorène.

Ce travail a bénéficié de l'aide du *Fonds national suisse de la recherche scientifique*, auquel nous exprimons notre gratitude.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] XIV<sup>e</sup> communication: *L. Chardonens & L. Avar*, Helv. 52, 1091 (1969).
- [2] *G. Ervera*, Gazz. chim. ital. 38 II, 588 (1908).
- [3] *L. Chardonens, F. Maritz & T. Stauner*, Helv. 51, 1102 (1968).
- [4] *F. Langer & F. Wessely*, Mh. Chem. 86, 887, 892 (1955).
- [5] *L. Chardonens & H. Chardonens*, Helv. 41, 2109 (1958).
- [6] *L. Chardonens & J. Rody*, Helv. 42, 1328 (1959).
- [7] *W. Deuschel*, Helv. 34, 168 (1951).
- [8] *L. Chardonens & M. Schmitz*, Helv. 39, 1981 (1956); *L. Chardonens & J. Rody*, Helv. 41, 2436 (1958).
- [9] *D. Radulescu & V. Georgescu*, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1187 (1925).
- [10] *L. Chardonens & H. Chardonens*, Helv. 51, 1998 (1968).
- [11] *D. Radulescu & M. Alexa*, Chem. Zbl. 1943 I, 622.