

- [18] *D. F. Elliott*, *Biochem. J.* **50**, 542 (1952).  
 [19] *B. Riniker & W. Rittel*, *Helv.* **53**, 513 (1970).  
 [20] *H. M. Greven & L. J. W. M. Tax*, *op. cit.* [14], p. 34.  
 [21] *A. M. Tashjian & E. F. Voelkel*, *J. clin. Endocrinol.* **31**, 116 (1970).  
 [22] *R. Maier, R. Neher, W. Rittel & M. Staehelin*, *op. cit.* [14], p. 381.  
 [23] *D. F. Waugh*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 247 (1946).  
 [24] *J. L. Farrant & E. H. Mercer*, *Biochim. biophysic. Acta* **8**, 355 (1952).  
 [25] *A. Staub, L. Sinn & O. K. Behrens*, *J. biol. Chemistry* **214**, 619 (1955).  
 [26] *E. Schröder & K. Lübke*, «The Peptides», Vol. I, Academic Press, New York 1965.  
 [27] *E. von Arx & R. Neher*, *J. Chromatogr.* **12**, 329 (1963).  
 [28] *T. A. Hylton, J. Preston & B. Weinstein*, *J. org. Chemistry.* **31**, 3400 (1966).  
 [29] *H. Klostermeyer*, *Chem. Ber.* **102**, 3617 (1969).  
 [30] *R. E. Neumann & E. L. Smith*, *J. biol. Chemistry* **193**, 95 (1951).  
 [31] *H. Determann & Th. Wieland*, *Makromol. Chem.* **44–46**, 312 (1961).

## 256. Synthèses dans la série des bis-indéno-anthracènes, I

### Le tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno [2.1-a;2'.1'-c] anthracène et le dihydro-5,16-bis-indéno [2.1-a;2'.1'-c] anthracène

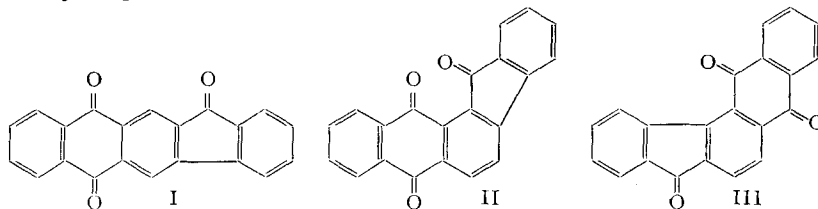
par **Louis Chardonens, François Schorderet, Luc Salamin**  
 et **Paul Sunder-Plassmann**

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

(15 X 70)

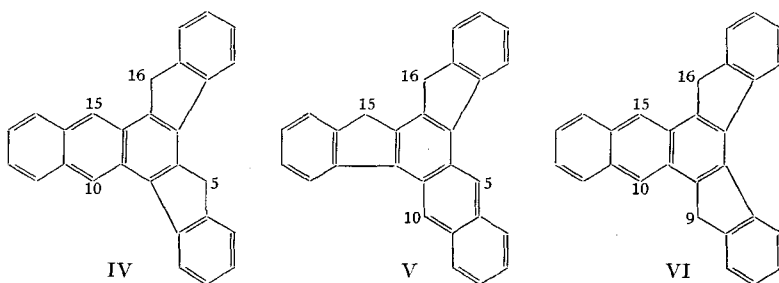
*Summary.* Starting from 5-carboxy-6-methyl-7,12-dioxo-7,12-dihydro-indéno[1.2-a]fluorene (phthalacone-carboxylic acid) the first title compound, XI, has been synthesized in 4 steps (overall yield 28%). By an independent way the corresponding hydrocarbon (second title compound, IV) has been obtained in 3 steps (overall yield 35%) starting from 2,3'-bi-indényle and 1,4-naphthoquinone.

Les trois systèmes mono-indéno-anthracéniques, résultant formellement de l'accolement d'une molécule d'indène à la molécule d'anthracène avec mise en commun de deux atomes de carbone du cycle pentagonal de l'indène et de deux atomes de carbone d'un noyau hexagonal de l'anthracène, sont connus, entre autres, sous la forme des trois phtaloylfluorénones isomères I [1], II [2] et III [3], en nomenclature rationnelle respectivement trioxo-6,11,13-dihydro-6,11-13*H*-indéno[1.2-*b*]anthracène, trioxo-7,12,13-dihydro-7,12-13*H*-indéno[2.1-*a*]anthracène et trioxo-5,8,13-dihydro-5,13-8*H*-indéno[1.2-*a*]anthracène.



Les systèmes bis-indéno-anthracéniques résultent, de manière analogue, de l'accolement de deux molécules d'indène à une molécule d'anthracène. Si l'on se limite

à la soudure de deux molécules d'indène par leur cycle pentagonal à un même noyau hexagonal de l'anthracène, on peut construire les trois systèmes suivants



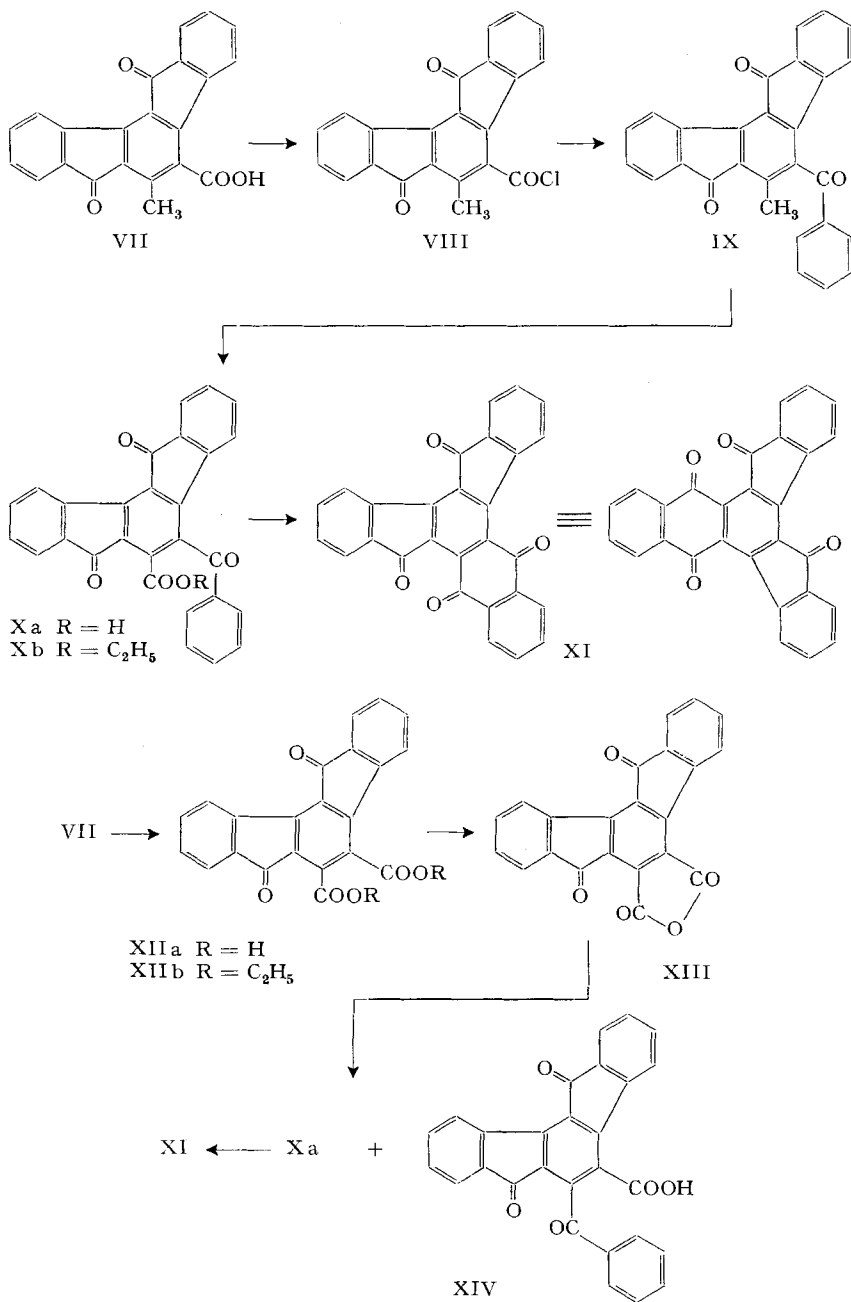
Les noms rationnels des hydrocarbures représentés par les formules IV, V et VI sont, respectivement, dihydro-5,16-bis-indéno[2.1-*a*;2'.1'-*c*]anthracène (IV), dihydro-15,16-bis-indéno[1.2-*a*;2'.1'-*c*]anthracène (V) et dihydro-9,16-bis-indéno[2.1-*a*;1'.2'-*c*]anthracène (VI). Nous décrivons ci-après deux chemins pour la construction du système IV; celle de V et de VI fera l'objet d'un prochain mémoire.

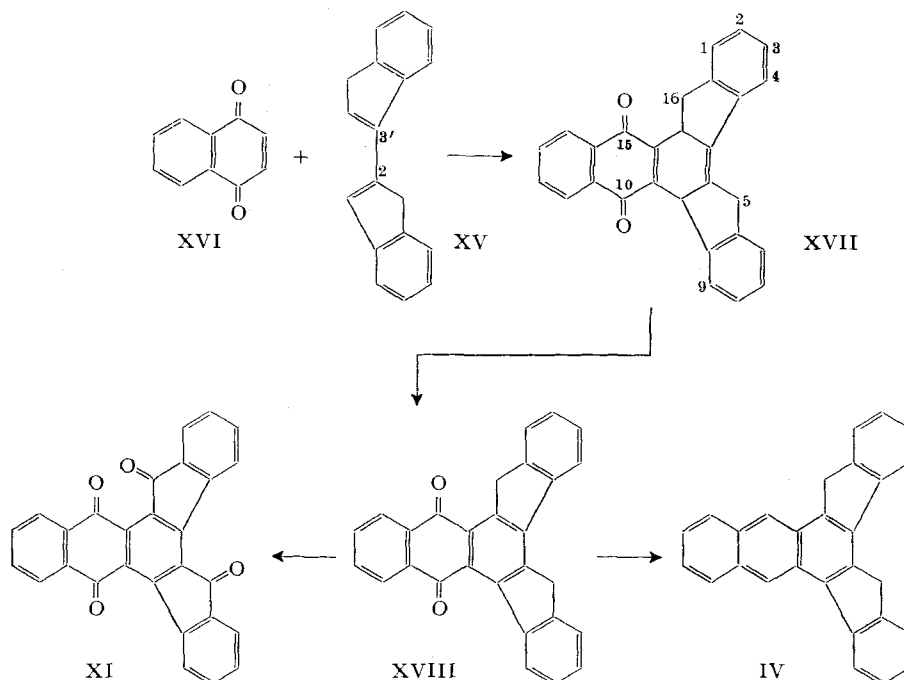
On part de l'acide méthyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène-carboxylique-5 (VII) (acide phthalacone-carboxylique de *Gabriel* [4]), fait son chlorure VIII et condense celui-ci avec le benzène au moyen de chlorure d'aluminium. Le benzoyl-5-méthyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène (IX) ainsi obtenu est oxydé par le permanganate de potassium en acide benzoyl-5-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène-carboxylique-6 (Xa), que l'on caractérise par son ester éthylique Xb. Chauffé quelques minutes à 145–155° dans de l'acide sulfurique concentré, Xa se cyclise en tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno[2.1-*a*;2'.1'-*c*]anthracène (XI), tétracétone jaune, de F. 365°, donnant avec le dithionite alcalin une cuve vert olive. Le rendement global de la synthèse de XI est de 28% de la théorie.

On peut aussi oxyder VII en acide dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène-dicarboxylique-5,6 (XIIa), caractérisable par son ester diéthylique XIIb, fait de XIIa l'anhydride XIII et condense celui-ci avec le benzène au moyen de chlorure d'aluminium. Le mélange des acides Xa et XIV qui en résulte n'a pu être scindé; si on le chauffe quelques minutes à 145–155° avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient de nouveau XI.

La réduction de XI en hydrocarbure IV ne nous a pas réussi. Par contre, on aboutit à IV par une voie indépendante. La synthèse part du bi-indényle-2,3' (XV) [5]. L'addition de la naphtoquinone-1,4 (XVI) au bi-indényle-2,3' dans le xylène au reflux conduit au dioxo-10,15-hexahydro-5,9b,10,15,15b,16-bis-indéno[2.1-*a*;2'.1'-*c*]anthracène (XVII). L'analyse montre en effet que l'addition a été accompagnée de la perte de deux atomes d'hydrogène, déshydrogénation partielle qui n'est pas rare en synthèse diénique utilisant la *p*-benzoquinone ou la naphtoquinone-1,4 comme diénophiles [6] [7] [8]. Un maximum à 249 nm ( $\log \epsilon = 4,49$ ) dans le spectre UV. du produit (voir la partie expérimentale) décèle la présence du chromophore *p*-quinonique [7]; la double liaison supplémentaire serait donc en 9c–15a. L'aromatisation de XVII se fait au moyen soit de chloranile, soit, mieux encore, de la dicyano-2,3-dichloro-5,6-benzoquinone-1,4 [9] et fournit le dioxo-10,15-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno-

[2.1-*a*;2'.1'-*c*]anthracène (XVIII), dérivé bis-indéno-anthraquinonique jaune, à cuve au dithionite brun orangé. L'oxydation de XVIII par le dichromate de sodium en milieu acétique donne XI; l'identité des produits obtenus par les deux chemins est établie par les critères usuels (analyse, cuve, F. et F. du mélange). La réduction de





XVIII par le zinc en milieu pyridine-acide acétique d'après *Clar* [10], suivie d'une sublimation, fournit finalement le dihydro-5,16-bis-indéno[2.1-*a*;2'.1'-*c*]anthracène (IV), hydrocarbure jaune brun, dont les solutions acétonique ou benzénique montrent une intense fluorescence bleue en lumière UV. Le rendement global de la synthèse de IV à partir de XV est de 35% de la théorie.

### Partie expérimentale

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

*Acide méthyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène-carboxylique-5* (VII). Cet acide s'obtient suivant *Gabriel* [4] par saponification de son ester éthylique. Modifiant quelque peu les indications de cet auteur, nous avons opéré comme suit. On chauffe, tout en agitant, une suspension de 20 g d'ester [4] dans 400 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., 1/2 h au bain-marie bouillant. La solution brun foncé encore chaude est coulée avec précaution et sous vive agitation dans 3 l d'eau chaude. Après refroidissement, on essore le précipité, le lave à l'eau, le reprend encore humide dans 3 l de NaOH à 0,1%, chauffe à l'ébullition, filtre à chaud et acidule le filtrat par HCl dil. Le précipité jaune est essoré, lavé, séché à 130°: 17,5 g (95% de la th.). Aiguilles jaunes (de l'alcool), F. 285–286° (litt. [4]: F. 280–281,5°).

*Chloroformyl-5-méthyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène* (VIII; chlorure de l'acide VII). On chauffe 8 h à reflux 5 g de VII dans 100 ml de SOCl<sub>2</sub>, distille l'excès de SOCl<sub>2</sub> et cristallise le résidu dans 250 ml de benzène: 5,0 g (95%) d'aiguilles jaunes, F. 242–245° (déc.).

C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub> (358,79) Calc. C 73,65 H 3,09 Cl 9,88% Tr. C 73,31 H 3,52 Cl 9,77%

*Benzoyl-5-méthyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène* (IX). On dissout à chaud 4 g de VIII dans 200 ml de benzène bien sec, ajoute 3 g de AlCl<sub>3</sub> pulvérisé et chauffe lentement au bain-marie; la première réaction, assez vive, une fois passée, on chauffe encore 2 h 1/2 au bain-marie bouillant. Le traitement ultérieur se fait de la manière habituelle. On fait digérer le produit brut

avec une solution de KOH à 0,5%, essore à chaud, lave à fond à l'eau bouillante, sèche et cristallise dans peu de pyridine, puis dans l'acide acétique: 4,0 g (89,5%) de cristaux jaunes, F. 277°.

$C_{28}H_{16}O_3$  (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 83,70 H 4,16%

*Acide benzoyl-5-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène-carboxylique-6* (Xa). Dans un ballon tricol avec réfrigérant et agitateur on dissout au bain-marie bouillant 4 g de IX dans 200 ml de pyridine stable à l'oxydation et ajoute sous agitation, en 4 portions égales, dans l'espace de 2 h, 8 g de  $KMnO_4$  et 20 ml d'eau. On chauffe encore 3 h, ajoute 200 ml d'eau, abandonne une nuit au bain-marie et décolore, si c'est nécessaire, par quelques gouttes de méthanol. Le précipité de  $MnO_2$  est essoré, traité par deux portions de 30 ml de pyridine bouillante et essoré à nouveau. Les filtrats réunis sont concentrés à petit volume, neutralisés par la quantité nécessaire de HCl conc., dilués par 500 ml d'eau bouillante et additionnés goutte à goutte de HCl dil. jusqu'à réaction acide au congo: 1,9 g (44%), F. 319–321°. Pour l'analyse, on cristallise le produit trois fois dans la pyridine: petites aiguilles jaunes, F. 327–328° (déc.), solubles en jaune brun dans  $H_2SO_4$  conc.

$C_{28}H_{14}O_5$  (430,42) Calc. C 78,14 H 3,28% Tr. C 78,47 H 3,46%

*Ester éthylique Xb de Xa*. A une suspension de 430 mg de Xa dans 500 ml d'eau chaude on ajoute la quantité équivalente de NaOH dil. De la solution claire on précipite le sel d'argent de Xa par la quantité nécessaire de  $AgNO_3$ , essore, lave, sèche et chauffe 5 h à reflux avec 5 ml d'iodeure d'éthyle; on distille l'excès de  $C_2H_5I$  sous vide, cristallise le résidu dans l'éthanol, puis dans l'acide acétique et sublime les cristaux à 230°/10<sup>-5</sup> Torr: petites aiguilles jaunes, F. 234–236°.

$C_{30}H_{18}O_5$  (458,48) Calc. C 78,59 H 3,96% Tr. C 78,62 H 4,06%

*Tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno[2.1-a;2'.1'-c]anthracène* (XI). La solution de 300 mg de Xa dans 6 ml de  $H_2SO_4$  conc. est chauffée 15 min à 145–155°. Après refroidissement, on verse sur la glace, isole le précipité par centrifugation, le lave avec une solution diluée de  $Na_2CO_3$ , puis avec une solution de NaCl à 5%, sèche à 130° et cristallise dans la pyridine: 220 mg (76,5%), F. 363°. Pour l'analyse, on sublime à 300°/0,01 Torr: aiguilles jaunes, F. 365°, solubles en brun orangé dans  $H_2SO_4$  conc. Imbibé de diméthylformamide, le produit donne une cuve alcaline au dithionite, vert olive.

$C_{28}H_{12}O_4$  (412,40) Calc. C 81,55 H 2,93% Tr. C 81,67 H 2,93%

*Acide dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène-dicarboxylique-5,6* (XIIa). Dans un ballon tricol de 2 l avec agitateur, entonnoir compte-gouttes et réfrigérant, on chauffe à reflux, tout en agitant, la solution de 4,5 g de VII et 9 g de KOH dans 450 ml d'eau, ajoute, par portions de 5 ml, 230 ml d'une solution de  $KMnO_4$  0,35 M, maintient encore au reflux pendant une nuit, essore à chaud le précipité de  $MnO_2$ , le lave à l'eau chaude et coule les filtrats réunis dans 1,5 l de HCl 0,5 M bouillant. Après refroidissement, on essore le précipité volumineux jaune, le lave à l'eau et le sèche à l'air: 3,3 g (67%). Par chauffage, le diacide s'anhydrise facilement; le F., de 359–360° est probablement celui de l'anhydride (voir plus loin). Pour l'analyse, on cristallise le produit deux fois dans le bromobenzène: fines aiguilles jaunes, solubles en orangé dans  $H_2SO_4$  conc.

$C_{22}H_{10}O_6$  (370,33) Calc. C 71,35 H 2,72% Tr. C 71,49 H 2,92%

*Diester éthylique XIIb de XIIa*. On chauffe 70 h à reflux le mélange de 1,6 g de XIIa, 160 ml d'éthanol absolu et 60 ml de  $H_2SO_4$  conc. Après refroidissement, on verse sur la glace, essore le précipité et lave à l'eau jusqu'à neutralité: 1,6 g (87%), F. 180°. Pour l'analyse, on sublime le produit à 170–180°/0,05 Torr et cristallise dans l'éthanol: longues aiguilles jaunes, F. 180,5–181,5°

$C_{26}H_{18}O_6$  (426,43) Calc. C 73,23 H 4,25% Tr. C 73,32 H 4,42%

*Anhydride dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène-dicarboxylique-5,6* (XIII). Une suspension de 4,7 g de XIIa dans 550 ml d'anhydride acétique est chauffée 15 h à reflux. Après refroidissement, on essore le précipité, sèche à 130° et cristallise dans le bromobenzène (noir animal): 4,45 g (99,5%). Microcristaux jaunes, F. 358–360°. On peut aussi obtenir XIII en sublimant XIIa à 340°/0,01 Torr; rdt 94%.

$C_{22}H_8O_5$  (352,31) Calc. C 75,00 H 2,29% Tr. C 74,87 H 2,46%

*Mélange des acides benzoyl-5-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène-carboxylique-6* (Xa) et *benzoyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène-carboxylique-5* (XIV). On dissout 1,7 g de XIII dans 700 ml de benzène bouillant, ajoute par portions dans l'espace de 2 h 2,6 g de  $AlCl_3$  et chauffe 7 h à reflux. Après le traitement habituel (glace, HCl, élimination du benzène par un cou-

rant de vapeur d'eau), on reprend le produit de réaction par 1,4 l d'ammoniaque 0,5 M bouillante, filtre à chaud et, sous vive agitation, coule le filtrat dans 1,5 l de HCl 0,5 M. Le précipité essoré, lavé, séché à 130° est un mélange de Xa et XIV, qui n'a pu être scindé: 1,6 g (77%). Cristaux jaunes (du bromobenzène); le F. s'étire de 315° à 340° (déc.).

$C_{28}H_{14}O_5$  (430,42) Calc. C 78,14 H 3,28% Tr. C 78,20 H 3,39%

En chauffant, comme plus haut pour Xa, ce mélange des acides Xa et XIV dans  $H_2SO_4$  conc., on obtient de nouveau XI; rdt. 76%.

*Dioxo-10,15-hexahydro-5,9b,10,15,15b,16-bis-indéno*[2.1-a;2'.1'-c]anthracène (XVII). On dissout 0,46 g (0,002 mole) de bi-indényle-2,3' (XV) [5] et 0,82 g (0,0052 mole) de naphtoquinone-1,4 (XVI) dans 35 ml de xylène sec et chauffe 3 h à reflux. Après refroidissement, on ajoute 30 ml d'alcool, essore le précipité, lave à l'alcool et sèche à 100°: 0,465 g (60%), F. 290–294°. Après deux cristallisations dans le xylène, la première en présence de noir animal, XVII se présente en fines aiguilles jaunes, F. 295–297°, difficilement solubles, en vert, dans  $H_2SO_4$  conc. Spectre UV. ( $CHCl_3$ ,  $2 \cdot 10^{-5} M$ ,  $\lambda$  en nm,  $\log \epsilon$  entre parenthèses): maximums: 249 (4,49), 270 (4,37), 301 (4,36); minimums: 239 (4,35), 266 (4,36), 282 (4,22).

$C_{28}H_{18}O_2$  (386,45) Calc. C 87,02 H 4,70% Tr. C 87,14 H 4,54%

Pour le produit d'addition normal de XV et XVI, on calcule, avec deux H de plus: C 86,57 H 5,19%.

*Dioxo-10,15-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno*[2.1-a;2'.1'-c]anthracène (XVIII). On chauffe 12 h à reflux le mélange de 0,387 g (0,001 mole) de XVII, 0,23 g (0,001 mole) de dicyano-2,3-dichloro-5,6-benzoquinone-1,4 (*Fluka*) et 100 ml de xylène. On concentre à 20 ml, ajoute 20 ml d'alcool, essore le précipité, le lave avec NaOH 2 N et à l'alcool et sèche à 100°: 0,343 g (89%), F. 309–312°. Avec le chloranile (0,246 g) au lieu de la dicyano-2,3-dichloro-5,6-benzoquinone-1,4 on obtient 0,235 g (61%) du même produit. Pour l'analyse, on le sublime à 280°/0,05 Torr et cristallise dans le xylène. Aiguilles jaunes, F. 311–313°, solubles à chaud en violet dans  $H_2SO_4$  conc. La solution pyridinique montre une fluorescence verte en lumière UV. Dissous dans le diméthylformamide, le produit donne, fugitivement, une cuve alcaline au dithionite, brun orangé. Spectre UV. ( $CHCl_3$ ,  $2 \cdot 10^{-5} M$ ,  $\lambda$  en nm,  $\log \epsilon$  entre parenthèses): maximums: 249 (4,53), 270 (4,42), 302 (4,46), 312 (4,45), 328 (4,38); minimums: 240 (4,40), 266 (4,41), 282 (4,29), 308 (4,44), 322 (4,29).

$C_{28}H_{16}O_2$  (384,44) Calc. C 87,48 H 4,20% Tr. C 87,41 H 4,33%

*Tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno*[2.1-a;2'.1'-c]anthracène (XI). On dissout à chaud 0,384 g (0,001 mole) de XVIII dans 400 ml de  $CH_3COOH$ , ajoute par petites portions 1,8 g (0,006 mole, 4 à 5 fois la quantité calculée) de  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  et chauffe 3 h à reflux. On refroidit, verse sur de la glace, isole le précipité par centrifugation, le lave de même avec une solution de NaCl à 1% et sèche à 130°: 0,334 g (81%). La purification se fait comme ci-haut; F. 365°. L'identité de ce produit et de celui obtenu par cyclisation de Xa s'établit par les critères habituels (analyse, F. et F. du mélange, cuve au dithionite).

*Dihydro-5,16-bis-indéno*[2.1-a;2'.1'-c]anthracène (IV). Dans 25 ml de pyridine bouillante on introduit 0,384 g (0,001 mole) de XVIII et 4,8 g de poudre de zinc, ajoute 1 ml de  $CH_3COOH$  et, goutte à goutte en l'espace de 30 min, 10 ml d'acide acétique à 80%. On filtre à chaud, lave le résidu à la pyridine bouillante et ajoute aux filtrats réunis HCl 2 N jusqu'à pH  $\approx$  1. Le précipité est essoré, lavé à l'ammoniaque diluée et à l'eau, séché à 120° et sublimé à 250°/0,05 Torr: 0,234 g (66%), F. 278–280°. Pour l'analyse, on cristallise le produit deux fois dans le mélange benzène/alcool 1:1 (v/v), la première fois en présence de noir animal: fines aiguilles jaune brun, F. 280–283°, insolubles dans l'alcool, solubles à chaud dans l'acétone, facilement solubles dans le benzène et le toluène. En lumière UV. les cristaux montrent une fluorescence pourpre, et les solutions, une intense fluorescence bleue. L'hydrocarbure ne se dissout que difficilement, avec une coloration violette, dans  $H_2SO_4$  conc. Spectre UV. (cyclohexane,  $2 \cdot 10^{-5} M$ ,  $\lambda$  en nm,  $\log \epsilon$  entre parenthèses,  $e = \text{épaulement}$ ): maximums: 223 (4,51), 242 (4,49), 247 (4,50), 255 (4,54), 263 $e$  (4,48), 290 $e$  (4,64), 295 (4,68), 301 (4,68), 308 (4,81); minimums: 221 (4,50), 234 (4,44), 245 (4,49), 249 (4,49), 271 (4,40), 298 (4,66), 303 (4,66).

$C_{28}H_{18}$  (354,45) Calc. C 94,88 H 5,12% Tr. C 94,87 H 5,26%

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

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *F. Ullmann & I. C. Dasgupta*, Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 553, 568 (1914); *E. de Barry Barnett, N. F. Goodway & J. W. Watson*, *ibid.* 66, 1876, 1890 (1933); *A. Dansi & A. Sempronj*, Gazz. chim. ital. 64, 218 (1934); *L. Chardonens & R. Dousse*, Helv. 51, 900 (1968).
- [2] *L. Chardonens & R. Dousse*, Helv. 50, 321 (1967).
- [3] *A. Schaarschmidt & J. Herzenberg*, Ber. deutsch. chem. Ges. 51, 1230 (1918).
- [4] *S. Gabriel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1389, 1392 (1884).
- [5] *W. Kemp & J. Spanswick*, J. chem. Soc. (C) 1967, 2544.
- [6] *W. Davies & Q. N. Porter*, J. chem. Soc. 1957, 4961.
- [7] *Y. Altman & D. Ginsburg*, J. chem. Soc. 1961, 1498.
- [8] *J. Strunza & D. Ginsburg*, J. chem. Soc. 1961, 1505.
- [9] *E. A. Braude, A. G. Brook & R. P. Linstead*, J. chem. Soc. 1954, 3569.
- [10] *E. Clar*, «Polycyclic Hydrocarbons», Vol. 1, p. 164, Academic Press, London 1964; *H. G. Franck & M. Zander*, Chem. Ber. 99, 1272 (1966); *M. Zander & W. H. Franke*, *ibid.* 99, 1275 (1966).

## 257. Die Herstellung von 3,5-disubstituierten Cyclopenten durch Ozonolyse von Norbornadien

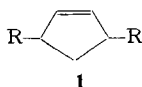
von **C. A. Grob** und **H. R. Pfaendler**

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(15. X. 70)

*Summary.* The ozonization of norbornadiene is described. Oxidation of the intermediate with silver oxide furnishes 4-cyclopentene-cis-1,3-dicarboxylic acid, reduction with sodium borohydride cis-1,3-bis-hydroxymethylcyclopent-4-ene. The latter was converted to cis-3,5-dimethylcyclopentene by reduction of the corresponding bis-tosylate with  $\text{LiAlH}_4$ . Hydrogenation of the ozonization intermediate over palladium-lead carbonate (*Lindlar's* catalyst) afforded 4-cyclopentene-cis-1,3-dialdehyde. This reaction represents a new and selective method for the reduction of unsaturated ozonization intermediates.

Für eine Untersuchung, über welche gesondert berichtet wird [1], wurden grössere Mengen von 3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**) benötigt.



a)  $\text{CH}_3$

b) Br

c)  $\text{COOH}$

R =

d)  $\text{COOC}_2\text{H}_5$

e) CHO

f)  $\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$

g)  $\text{CH}_2\text{OH}$

h)  $\text{CH}_2\text{OTs}$

i)  $\text{CH}_2\text{J}$

In der Literatur konnte keine brauchbare Methode zur Herstellung dieses oder anderer 3,5-disubstituierter Cyclopentene gefunden werden. So verläuft die Kondensation von 3,5-Dibromcyclopenten (**1b**) mit Alkylhalogeniden mittels der *Grignard*-Reaktion nicht im gewünschten Sinne [2] oder sie führt zu einem schwer trennbaren Gemisch von 3,5- und 2,4-dialkylierten Cyclopenten [3]. Acetatpyrolyse des schwer zugänglichen 2,4-Dimethylcyclopentanol liefert wohl 3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**), doch lässt es sich wiederum nur schwer vom ebenfalls gebildeten 2,4-Dimethylcyclopenten trennen [4].

Wie im folgenden berichtet wird, sind **1a** und eine Reihe weiterer 3,5-disubstituierter Cyclopentene durch Ozonolyse von Norbornadien (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) (**2**) mit der berechneten Menge Ozon in Methanol bei  $-70^\circ$  zugänglich. Wird die Reaktionslösung direkt mit Silberoxid oxidiert, so entsteht Cyclopent-4-en-cis-1,3-dicarbonsäure (**1c**). Diese Säure war bisher wahrscheinlich nur in Form eines *cis-trans*-