

- [2] *M. Cefola, A. S. Tompa, A. V. Celiano & P. S. Gentile*, Inorg. Chemistry 1, 290 (1962).
 [3] *S. P. Tanner & G. R. Choppin*, Inorg. Chemistry 7, 2046 (1968).
 [4] *G. Brunisholz, J.-P. Quinche & A. M. Kalo*, Helv. 47, 14 (1964).
 [5] *R. Roulet, J. Feuz & T. Vu Duc*, Helv. 52, 2154 (1969).
 [6] *C. W. Davies*, J. chem. Soc. 1938, 2093.
 [7] *L. Avedikian*, Bull. Soc. chim. France 1967, 254.

92. Synthèses dans la série des bis-indéno-anthracènes, II [1] Le dihydro-9,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène

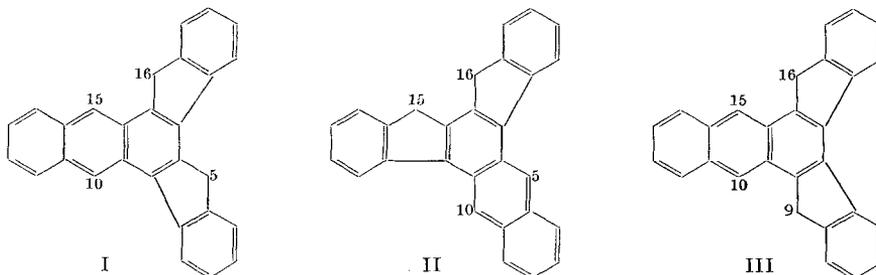
par **Louis Chardonens** et **François Schorderet**

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

(22 III 71)

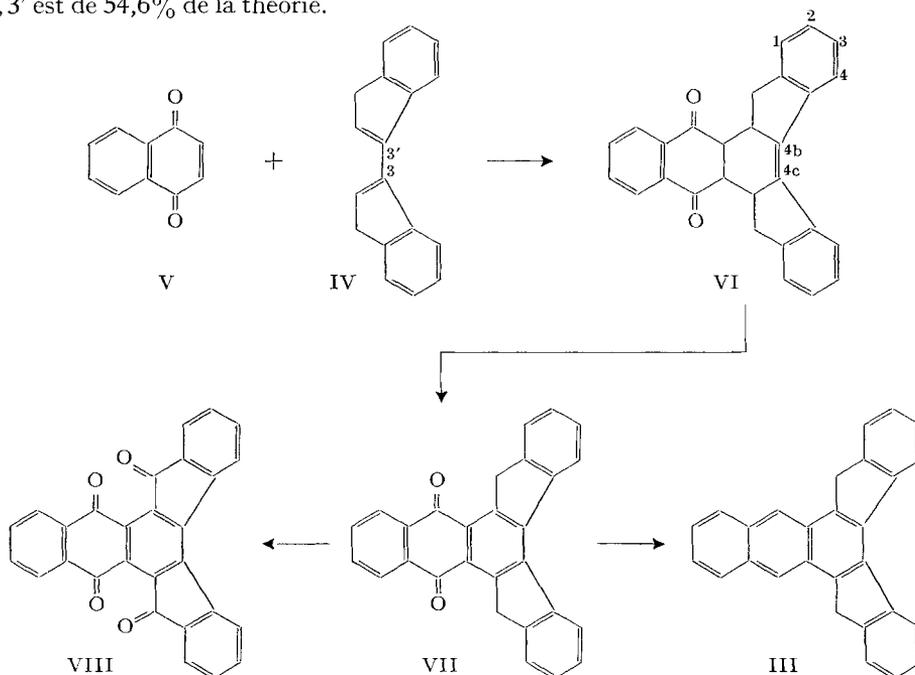
Summary. Starting from 3,3'-bi-indenyle and 1,4-naphthoquinone the title compound, III, has been synthesized in 3 steps (overall yield 54,6%).

Des trois bis-indéno-anthracènes isomères I, II et III résultant formellement de l'accolement de deux molécules d'indène par leur cycle pentagonal sur le même cycle hexagonal de l'anthracène, le premier, le dihydro-5,16-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*c*]anthracène, a été décrit récemment [1]. Sa synthèse partait du bi-indényle-2,3'. Une voie analogue, partant du bi-indényle-3,3' (IV) [2], conduit à l'hydrocarbure III, le dihydro-9,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène.



L'addition de la naphthoquinone-1,4 (V) au bi-indényle-3,3' (IV) dans l'acide acétique glacial se fait normalement; on obtient le dioxo-10,15-octahydro-9,9a,9b-,10,15,15a,15b,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène (VI), avec une double liaison en 4b-4c. L'analyse d'une part le prouve; d'autre part, le spectre d'absorption UV. ne montre aucun maximum dans la région voisine de 250 nm, ce qui indique l'absence du système *p*-quinonique [2]. L'aromatisation de VI se fait par le chloranile ou la dicyano-2,3-dichloro-5,6-benzoquinone-1,4; on obtient le dioxo-10,15-tétrahydro-9,10,15,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène (VII), dérivé anthraquinonique jaune or, de cuve rouge au dithionite alcalin; un maximum à 260 nm dans le spectre UV. du produit confirme sa nature *p*-quinonique. L'oxydation de VII au moyen de dichromate de sodium donne le tétraoxo-9,10,15,16-tétrahydro-9,10,15,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène (VIII), tétracétone orangée, de cuve verte au dithionite. La réduction de VII d'après *Clar* [3], suivie d'une sublimation, fournit finalement III, hydrocarbure

jaune, dont les solutions benzénique ou toluénique montrent une intense fluorescence bleue en lumière UV. Le rendement global de la synthèse de III à partir du bi-indényle-3,3' est de 54,6% 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'École de Chimie, Université de Genève.

Dioxo-10,15-octahydro-9,9a,9b,10,15,15a,15b,16-bis-indéno[2.1-a;1'.2'-c]anthracène (VI). On chauffe 3 h au bain-marie bouillant le mélange de 0,23 g (0,001 mole) de bi-indényle-3,3' (IV) [2], 0,40 g (0,0025 mole) de naphthoquinone-1,4 (V) et 6 ml d'acide acétique glacial. Le produit de réaction commence à se précipiter, cristallin, après 10 min. On refroidit, ajoute 5 ml d'alcool et essore le précipité qu'on lave à l'alcool et sèche à 100°: 0,31 g (79,8%), F. 252–253,5°. Pour l'analyse, on cristallise le produit dans le xylène. Aiguilles jaune pâle, F. 255–256°. Leur solution dans H₂SO₄ conc. est rose avec une forte fluorescence jaune verdâtre en lumière UV. Spectre UV. (CH₂Cl₂, 2 · 10⁻⁵ M, λ en nm, log ε entre parenthèses, ε = épaulement): maximums: 234 (4,65), 324 (4,22), 330e (4,20); minimum: 276 (3,96).

C₂₈H₂₀O₂ (388,47) Calc. C 86,57 H 5,19% Tr. C 86,81 H 5,26%

Dioxo-10,15-tétrahydro-9,10,15,16-bis-indéno[2.1-a;1'.2'-c]anthracène (VII). On chauffe 12 h à reflux le mélange de 0,39 g (0,001 mole) de VI, 0,46 g (0,002 mole) de dicyano-2,3-dichloro-5,6-benzoquinone-1,4 (*Fluka*) et 80 ml de xylène sec. On concentre ensuite à 20 ml, ajoute 20 ml d'alcool et essore le précipité qu'on lave avec NaOH 2N, puis à l'alcool, et sèche à 100°: 0,366 g (95%) de produit jaune or, F. 328–330°. Avec le chloranile (0,49 g) au lieu de dicyano-2,3-dichloro-5,6-benzoquinone-1,4, on obtient 0,27 g (70%) du même produit. Pour l'analyse, on sublime à 300°/0,05 Torr et cristallise dans le xylène. Aiguilles jaune or, F. 329–331°, solubles en violet dans H₂SO₄ conc. La solution pyridinique montre une fluorescence verte en lumière UV. Dissous dans un peu de diméthylformamide, le produit donne au dithionite une cuve de couleur rouge. Spectre UV. (CH₂Cl₂, 2 · 10⁻⁵ M): maximums: 236 (4,40), 260 (4,52), 304 (4,63), 310e (4,62); minimums: 242 (4,38), 277 (4,42).

C₂₈H₁₆O₂ (384,44) Calc. C 87,48 H 4,20% Tr. C 87,36 H 4,30%

Tétraoxo-9,10,15,16-tétrahydro-9,10,15,16-bis-indéno[2.1-a; 1'.2'-c]anthracène (VIII). On dissout 0,384 g (0,001 mole) de VII dans 320 ml d'acide acétique glacial bouillant, ajoute par petites portions 1,8 g (4 à 5 fois la quantité calculée) de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et chauffe encore 3 h à reflux. On refroidit, verse sur la glace et isole par centrifugation le précipité qu'on lave de même avec une solution de NaCl à 1%, puis qu'on sèche à 130° et sublime à 300°/0,05 Torr: 0,342 g (83%), F. 353–355°. On cristallise finalement deux fois dans l'acide acétique glacial (noir animal). Aiguilles orangées, F. 356–358°, solubles en jaune brun dans H_2SO_4 conc., donnant, humectées de diméthylformamide, une cuve verte au dithionite alcalin.

$\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (412,40) Calc. C 81,55 H 2,93% Tr. C 81,64 H 3,01%

Dihydro-9,16-bis-indéno[2.1-a; 1'.2'-c]anthracène (III). On dissout 0,384 g (0,001 mole) de VII dans 25 ml de pyridine bouillante et introduit dans la solution toujours bouillante successivement 4,8 g de poudre de zinc, 1 ml d'acide acétique glacial puis, goutte à goutte dans l'espace de 30 min, 10 ml d'acide acétique à 80%. On filtre à chaud, lave le résidu à la pyridine bouillante et traite les filtrats réunis par HCl 2N jusqu'à pH 1. On essore le précipité, le lave à l'ammoniaque diluée et à l'eau, sèche à 120° et sublime à 250°/0,05 Torr: 0,255 g (72%) d'un produit jaune, F. 265–267°, que l'on cristallise dans le mélange benzène/alcool 1:1 (v/v). Aiguilles jaunes, F. 267–269°, peu solubles dans l'alcool, solubles à chaud dans l'acétone, facilement dans le benzène et le toluène. Les cristaux ont une fluorescence rose en lumière UV., et les solutions, une intense fluorescence bleue. La solution dans H_2SO_4 est violette. Spectre UV. (cyclohexane, $2 \cdot 10^{-5}$ M): maximums: 229 (4,69), 258e (4,51), 265 (4,52), 292e (4,50), 301e (4,58), 310 (4,81), 323 (4,97), 373 (4,04), 401 (3,98), 422 (3,87); minimums: 224 (4,60), 244 (4,43), 276 (4,45), 319 (4,62), 352 (4,93), 390 (3,84), 408 (3,74).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (354,45) Calc. C 94,88 H 5,12% Tr. C 94,81 H 5,12%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 1^{re} communication: L. Chardonens, F. Schorderet, L. Salamin & P. Sunder-Plassmann, *Helv.* 53, 2150 (1970).
 [2] Y. Altman & D. Ginsburg, *J. chem. Soc.* 1967, 1498.
 [3] E. Clar, «Polycyclic Hydrocarbons», vol. 1, p. 164, Academic Press, London 1964.

93. C-Glycosides V¹⁾: Données mécanistiques sur l'halogénéation d'hydrazones et d'oximes dérivées de sucres

Communication préliminaire²⁾

par J. M. J. Tronchet, Br. Baehler, N. Le-Hong et P. F. Livio³⁾

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 10, Boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(22 III 71)

Summary. The bromination of aldehyde-sugars *p*-nitrophenylhydrazones has been studied and the *gem*-bromo-azo intermediates isolated and characterized in some cases. In the same way, in the chlorination of aldehyde-sugars oximes *gem*-chloro-nitroso intermediates have been obtained and in some instances isolated. These observations support a $S_{\text{E}}2'$ mechanism for such reactions.

Nous avons antérieurement décrit la préparation et l'utilisation de nouveaux types d'intermédiaires de synthèse en chimie des sucres: les bromures d'hydrazonoyles [1–5] et les chlorures d'hydroxymoyle [2] [5].

¹⁾ La référence [1] constitue la quatrième communication de cette série.

²⁾ Une communication plus détaillée est destinée à paraître dans cette revue.

³⁾ Etudiant en Pharmacie dont le travail de diplôme a été utilisé pour une partie de cette note.