

**158. Synthèses dans la série des bis-indéno-anthracènes, III<sup>1)</sup>**  
**Le dioxo-15,16-dihydro-15,16-bis-indéno[1.2-*a*; 2'.1'-*c*]anthracène**  
**et le tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-**  
**indéno[1.2-*a*; 2'.1'-*c*]anthracène**

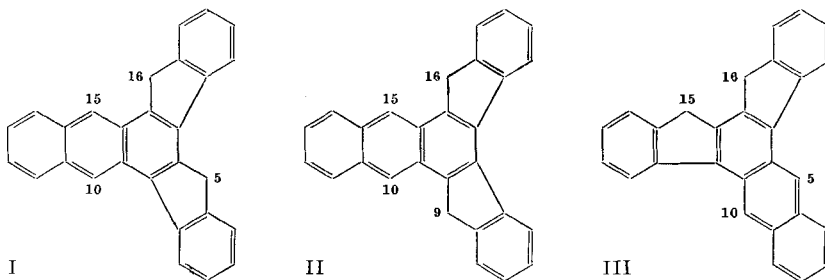
par **Louis Chardonens** et **François Schorderet**

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

(24 V 72)

*Summary.* The title compounds, a dioxo (XVIII) and a tetraoxoderivative (VI) of a new diindenoanthracene, are synthesized in several steps (overall yield 35 and 26%, respectively) starting from 2,3-dimethyl-1,4-diphenyl-butadiene-1,3 (VIII). The corresponding hydrocarbon could not be obtained by reduction.

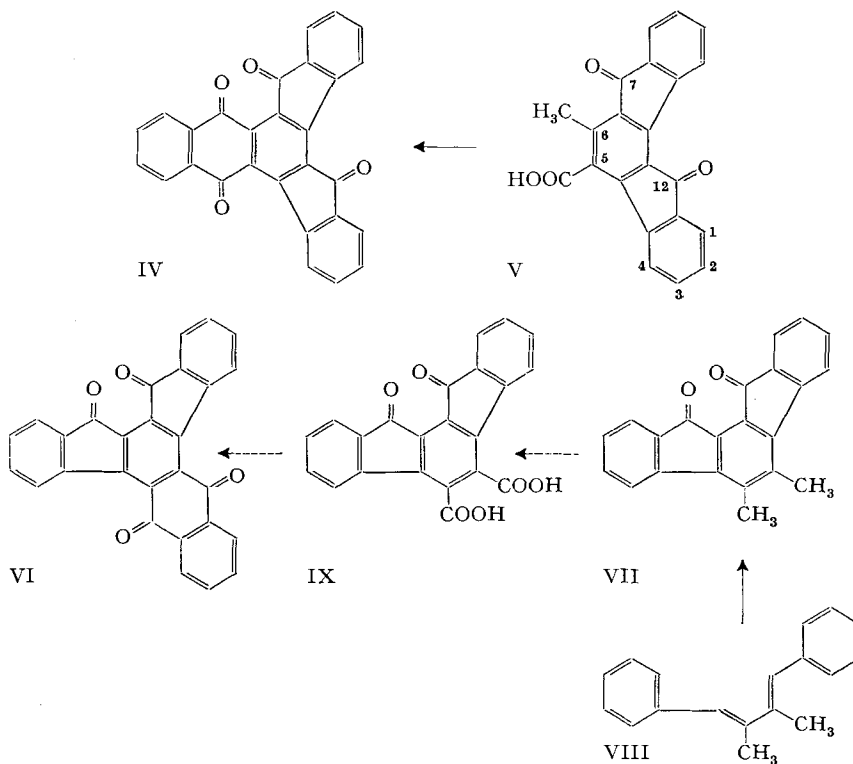
Des trois bis-indéno-anthracènes I, II et III, résultant formellement de l'accolement de deux molécules d'indène par leur cycle pentagonal sur le même cycle hexagonal de l'anthracène, les deux premiers, soit le dihydro-5,16-bis-indéno[2,1-*a*; 2'.1'-*c*]anthracène (I) et le dihydro-9,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène (II) ont été décrits récemment [2] [1]. La construction du troisième système, celui du dihydro-15,16-bis-indéno[1.2-*a*; 2'.1'-*c*]anthracène (III), fait l'objet du présent mémoire.



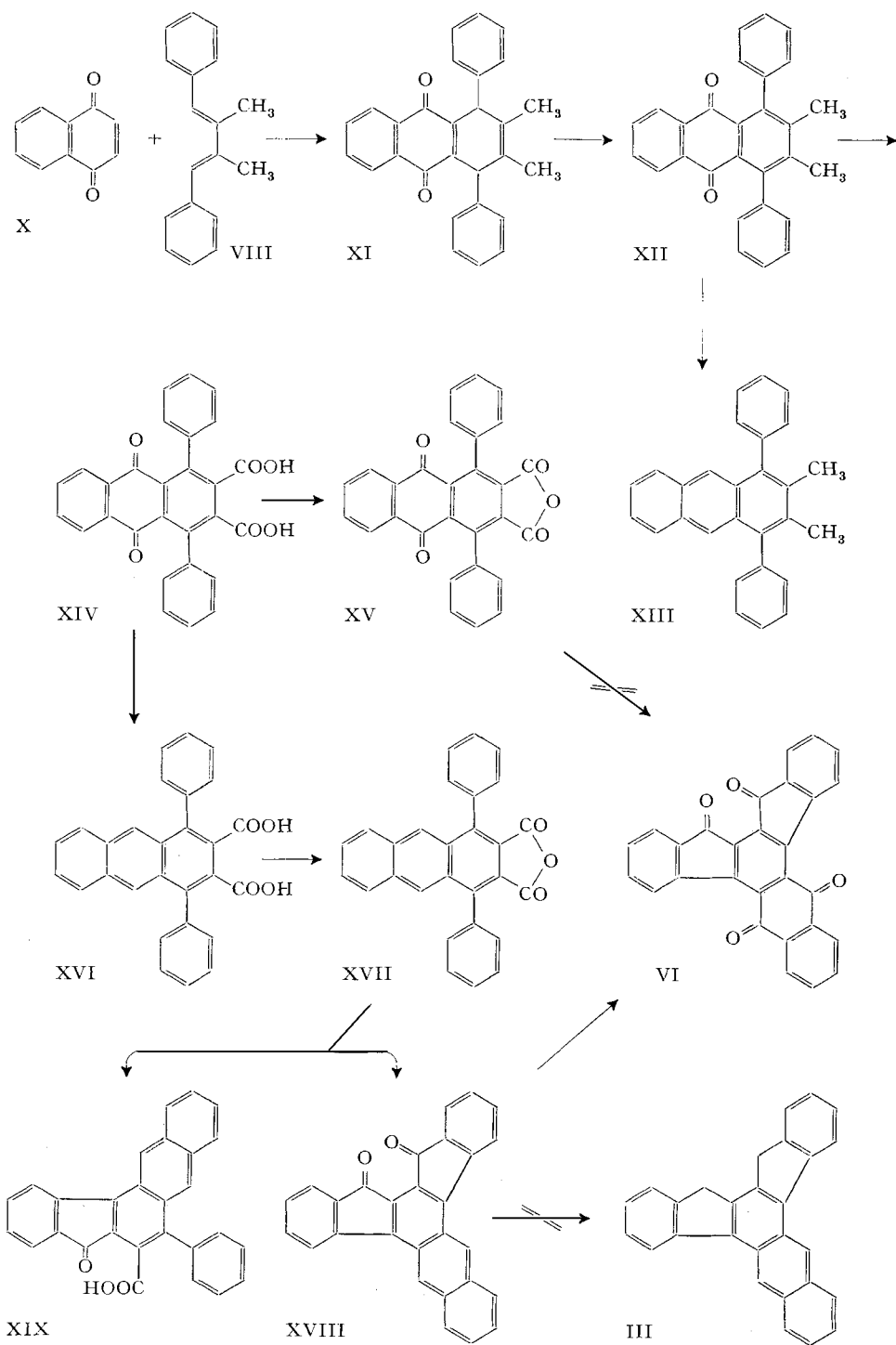
De même que l'on a pu synthétiser [2] le tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*c*]anthracène (IV), dérivé de I, en quatre étapes à partir de l'acide méthyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène-carboxylique-5 (V) (acide phtalacone-carboxylique de *Gabriel* [3]), de même il semblait possible d'obtenir le tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno[1.2-*a*; 2'.1'-*c*]anthracène (VI) à partir du diméthyl-5,6-dioxo-11,12-dihydro-11,12-indéno[2.1-*a*]fluorène (VII) (diméthyl-10,11-*endo-cis*-fluorénaphène-dione-9,12 en nomenclature abrégée [4]). Ce dernier produit est connu [5]; on l'obtient en trois étapes à partir du diméthyl-2,3-diphényl-1,4-butadiène-1,3 (VIII), que *Langer & Wessely* [6] ont préparé en deux étapes à partir du diacétyle et du chlorure de benzylmagnésium. L'oxydation des deux groupes méthyle dans VII aurait donné le diacide IX, et l'anhydride de celui-ci, par condensation avec le benzène selon *Friedel-Crafts*, suivie de cyclisation,

<sup>1)</sup> 2ième Communication, v. [1].

la tétracétone VI. Malheureusement, l'oxydation des méthyles dans VII a conduit à des mélanges d'où il n'a pas été possible de tirer un produit défini. Ce chemin a donc été abandonné.



En revanche, le même diméthyl-2,3-diphényl-1,4-butadiène-1,3 (VIII) qui a servi à la préparation de la dicétone VII nous a permis de construire le système bis-indéno-anthracénique souhaité. L'addition de naphthoquinone-1,4 (X) au diène VIII en milieu d'acide acétique donne la diméthyl-2,3-diphényl-1,4-dihydro-1,4-anthraquinone-9,10 (XI), dont la constitution est prouvée, d'une part par l'analyse qui montre que l'addition a été accompagnée de la perte de deux atomes d'hydrogène, d'autre part par la présence dans le spectre d'absorption UV, d'un maximum à 250 nm ( $\log \epsilon = 4,50$ ) caractéristique du système p-quinonique [7]. L'aromatisation de XI en diméthyl-2,3-diphényl-1,4-anthraquinone-9,10 (XII) se fait par introduction d'oxygène dans une suspension de XI dans la potasse alcoolique. On obtient aussi XII directement à partir de VIII et X en utilisant le nitrobenzène comme solvant. La réduction de XII par le zinc en milieu de pyridine et d'acide acétique donne le diméthyl-2,3-diphényl-1,4-anthracène (XIII), de couleur jaune pâle, F. 195°. L'oxydation de XII en acide diphényl-1,4-anthraquinone-9,10-dicarboxylique-2,3 (XIV) se fait le mieux par chauffage de XII en autoclave à 250° avec une solution aqueuse de dichromate de sodium [8]; l'oxydation par l'acide nitrique dilué en tube scellé conduit à des mélanges et à une démolition avancée du produit. Le diacide XIV s'anhydrise très facilement, déjà par cristallisation dans l'acide acétique glacial ou par chauffage à 100°. Les cristaux



jaune pâle obtenus par cristallisation dans l'acide acétique dilué suivie de séchage à l'air contiennent, d'après l'analyse, deux molécules d'eau de cristallisation par molécule. L'anhydrisation de XIV en XV se fait quantitativement soit par sublimation sous vide, soit par chauffage dans l'anhydride acétique. Une double cyclisation de XV aurait pu conduire directement à la tétracétone VI; les diverses tentatives faites dans ce sens n'ont pas réussi. Le but a pu toutefois être atteint par un détour. La réduction de XIV par le zinc en milieu ammoniacal [9] a donné l'acide diphenyl-1,4-anthracène-dicarboxylique-2,3 (XVI) que l'on transforme en anhydride XVII de la même manière que l'on a anhydrisé XIV en XV. En chauffant XVII dans le nitrobenzène à 150° avec du chlorure d'aluminium, on obtient comme produit principal le dioxo-15,16-dihydro-15,16-bis-indéno[1.2-*a*;2'.1'-*c*]anthracène (XVIII), dicétone violet foncé et, en petite quantité, l'acide phényl-6-oxo-8,8-*H*-indéno[1.2-*a*]anthracène-carboxylique-7 (XIX), résultat d'une monocyclisation. L'oxydation de XVIII par le dichromate de sodium en solution d'acide acétique donne finalement le tétra-oxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno[1.2-*a*;2'.1'-*c*]anthracène (VI), tétraoxo-dérivé de couleur brune, F. 382–384°, de cuve au dithionite verte. Divers essais de réduction de la dicétone XVIII en hydrocarbure III n'ont pas eu de succès. Le rendement global de la synthèse de VI, à partir de VIII par le chemin le plus court, est d'environ 26% de la théorie, celui de la synthèse de XVIII, avec une étape de moins, de 35%.

### 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.

*Diméthyl-2,3-diphényl-1,4-dihydro-1,4-anthraquinone-9,10 (XI)*. – On chauffe 12 h à reflux le mélange de 0,234 g (0,001 mole) de diméthyl-2,3-diphényl-1,4-butadiène-1,3 (VIII) [6], 0,237 g (0,0015 mole) de naphthoquinone-1,4 (X) et 15 ml d'acide acétique glacial. Après refroidissement, on ajoute 20 ml d'alcool, essore le précipité, le lave à l'alcool et le sèche à 100°: 0,230 g (58,9%), F. 205–208°. Après cristallisation dans l'acétate d'éthyle, aiguilles jaunes, F. 208–209°. Spectre UV. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  $\lambda$  en nm,  $\log \epsilon$  entre parenthèses): maximums: 250 (4,50), 330 (3,80); minimum: 290 (3,72).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (390,48) Calc. C 86,13 H 5,68% Tr. C 86,15 H 5,74%

*Diméthyl-2,3-diphényl-1,4-anthraquinone-9,10 (XII)*. – a) On suspend 0,390 g (0,001 mole) de XI dans une solution chaude de KOH dans l'éthanol à 10% et fait barboter de l'oxygène  $\frac{1}{4}$  h. On dilue avec de l'eau, essore le précipité, lave à l'alcool et sèche à 100°: 0,352 g (90,6%). Après cristallisation dans le mélange alcool/benzène 1:1 (v/v), aiguilles jaunes, F. 245°.

b) Dans un ballon surmonté d'un tube réfrigérant on chauffe au bain de sels 5 h à 225–230° le mélange de 2,34 g (0,01 mole) de VIII, 2,3 g de X (excès 50%) et 8 ml de nitrobenzène sec. On entraîne le nitrobenzène à la vapeur d'eau, reprend le résidu à l'alcool, essore, sèche à 100°, sublime à 230°/0,05 Torr et cristallise dans le mélange alcool/benzène 1:1 (noir animal): 3 g (77,2%) d'aiguilles jaunes, F. 244–245°. Pour l'analyse on recristallise dans le mélange alcool/benzène, F. 245°. Le produit est soluble en brun rouge dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.; imbibé de diméthylformamide (DMF), il donne au dithionite une cuve rouge. Spectre UV. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): maximums: 260 (4,68), 330 (3,78); minimum: 296 (3,72).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (388,47) Calc. C 86,57 H 5,19% Tr. C 86,65 H 5,33%

*Diméthyl-2,3-diphényl-1,4-anthracène (XIII)*. – Dans un ballon tricol de 50 ml avec réfrigérant et entonnoir à robinet on introduit 0,194 g de XII, 2,4 g de Zn et 13 ml de pyridine, chauffe à ébullition, ajoute 0,6 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , puis goutte à goutte dans l'espace de 30 min. 6 ml d'acide acétique à 80%. On filtre à chaud, lave le résidu à la pyridine bouillante, traite les filtrats réunis par HCl 2N jusqu'à pH  $\approx$  1, essore le précipité, lave avec  $\text{NH}_3$  dil. et à l'eau, sèche à 120° et sublime finalement à 180°/0,05 Torr: 0,120 g (67%), F. 194°. Après cristallisation dans l'alcool dilué, cristaux

jaune pâle, F. 195–196°, difficilement solubles, en brun rouge, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. En solution dans l'acétone ou le benzène, intense fluorescence bleue en lumière UV.; à l'état solide, fluorescence verdâtre. Spectre UV. (cyclohexane,  $e$  = épaulement): maximums: 262 (5,01), 332 $e$  (3,83), 350 (3,96), 368 (4,00), 389 (3,94); minimums: 263 (4,43), 318–324 (3,74), 358 (3,80), 378 (3,74).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub> (358,48) Calc. C 93,82 H 6,18% Tr. C 93,65 H 6,19%

*Acide diphényl-1,4-anthraquinone-9,10-dicarboxylique-2,3 (XIV)*. – Dans une éprouvette en verre on chauffe dans un autoclave rotatif en acier inoxydable, 18 h à 250°, le mélange de 3,89 g (0,01 mole) de XII et la solution de 12 g (0,04 mole, excès 100%) de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O dans 120 ml d'eau; pression environ 41 atm. Après refroidissement à 50°, on verse le mélange dans 800 ml de NaOH à 0,1%, chauffe à ébullition, filtre à chaud, lave à fond à l'eau chaude et coule les filtrats réunis dans 300 ml d'une solution bouillante de HCl à 5%. Le précipité jaune volumineux est essoré, lavé à l'eau et séché à l'air: 3,67 g. Par recristallisation dans l'acide acétique dilué et séchage des cristaux à l'air, on obtient des aiguilles jaune pâle, dont l'analyse correspond à la formule C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Le rendement de 3,67 g en produit brut est, rapporté à cette formule, de 75,7% de la théorie. Chauffé, le produit se colore en rouge et fond finalement à 311–312°, qui est le F. de l'anhydride XV. Le diacide XIV n'est soluble que dans les bases très diluées.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O (484,47) Calc. C 69,42 H 4,16% Tr. C 69,36 H 4,13%

*Anhydride diphényl-1,4-anthraquinone-9,10-dicarboxylique-2,3 (XV)*. – a) On chauffe 1 h à reflux le mélange de 0,485 g (0,001 mole) de XIV et 25 ml d'anhydride acétique, refroidit, essore le précipité, lave à l'alcool et sèche à 100°: 0,425 g (98,7%), F. 309–311°. b) On sublime 0,242 g de XIV à 240°/0,05 Torr: 0,214 g (100%), F. 311–312°. Le produit est finalement cristallisé dans l'acide acétique glacial: aiguilles rouge orangé, F. 311–312°.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (430,42) Calc. C 78,14 H 3,28% Tr. C 78,32 H 3,35%

*Acide diphényl-1,4-anthracène-dicarboxylique-2,3 (XVI)*. – Dans un ballon tricol d'un l avec agitateur et réfrigérant on chauffe 2 h à reflux le mélange de 0,969 g (0,002 mole) de XIV, 6 g de poudre de Zn et 330 ml d'ammoniaque à 13%. La solution d'abord rouge devient jaune clair; on filtre à chaud, lave le résidu à l'eau chaude et coule les filtrats réunis dans 500 ml de HCl 1:1 bouillant. Précipité volumineux jaunâtre: 0,824 g (98,4%) après séchage, F. 362–363°. On cristallise deux fois dans l'acide acétique glacial, lave les cristaux à l'acétone et sèche sous vide à la température ordinaire. Aiguilles jaune pâle, F. 365–367° (F. de l'anhydride!). En solution dans la pyridine ou le benzène, intense fluorescence bleu turquoise en lumière UV.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (418,45) Calc. C 80,37 H 4,34% Tr. C 80,20 H 4,50%

*Anhydride diphényl-1,4-anthracène-dicarboxylique-2,3 (XVII)*. – a) On chauffe 1 h à reflux 0,418 g (0,001 mole) de XVI dans 30 ml d'anhydride acétique, essore après refroidissement le précipité, lave à l'alcool et sèche à 100°: 0,400 g (100%), F. 365°. b) On sublime 0,209 g de XVI à 320°/0,05 Torr: 0,200 g, F. 366–367°. Après cristallisation dans l'acide acétique glacial, microcristaux jaunes, F. 366–367°.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 84,01 H 4,21%

*Dioxo-15,16-dihydro-15,16-bis-indéno[1.2-a;2',1'-c]fluorène (XVIII)* et *acide phényl-6-oxo-8,8-indéno[1.2-a]anthracène-carboxylique-7 (XIX)*. – Dans un ballon tricol, avec réfrigérant, agitateur et thermomètre, on dissout 0,600 g (0,0015 mole) de XVII dans 150 ml de nitrobenzène sec bouillant, laisse refroidir à 150°, ajoute alors par portions, dans l'espace de 5 h tout en agitant, 1 g de AlCl<sub>3</sub> pulvérisé et chauffe encore 5 h à 150°. On verse le mélange sur la glace pilée, ajoute 50 ml de HCl 2N, chasse le nitrobenzène à la vapeur d'eau, essore le résidu pourpre, le lave à l'eau, le reprend par 500 ml de NaOH à 0,1%, chauffe 1 h à ébullition et essore à chaud (résidu A). Le filtrat alcalin est coulé dans 300 ml de HCl 2N bouillant, le précipité (B) violet est essoré, lavé à l'eau et séché à 120°.

Le résidu A est purifié par sublimation à 370°/0,05 Torr: 0,350 g (61%) d'un produit violet (XVIII), non fondu à 420°, qu'on cristallise dans le chlorobenzène: microcristaux violet foncé, difficilement solubles, en jaune vert, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. En solution dans le toluène ou le xylène, intense fluorescence bleu lilas en lumière UV.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (382,42) Calc. C 87,94 H 3,69% Tr. C 87,91 H 3,86%

Le produit B, tiré de l'extrait alcalin du produit brut par acidulation, est cristallisé dans le nitrobenzène: 60 mg de XIX, F. 333–339°. Pour l'analyse, on recristallise dans le nitrobenzène

(noir animal) et sèche à 150°/0,05 Torr: microcristaux pourpres, F. 338–342°, solubles, à chaud, dans les bases très diluées. La solution dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. est vert olive.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 83,57 H 4,50%

*Tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno[1.2-a; 2',1'-c]anthracène (VI)*. – A la solution bouillante de 0,127 g (0,00033 mole) de XVIII dans 100 ml d'acide acétique glacial on ajoute par petites portions 0,6 g de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O et chauffe 2 h à reflux. On verse sur la glace, essore le précipité, lave à l'eau et sèche à 130°: 0,102 g (74,2%), F. 379–383°. Purification par sublimation à 340°/0,05 Torr et cristallisation dans la pyridine: prismes bruns, F. 382–384°, solubles en brun dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. En solution dans le DMF, cuve verte au dithionite.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (412,40) Calc. C 81,55 H 2,93% Tr. C 81,57 H 3,06%

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

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnes & F. Schorderet, *Helv.* 54, 919 (1971).  
 [2] L. Chardonnes, F. Schorderet, L. Salamin & P. Sunder-Plassmann, *Helv.* 53, 2150 (1970).  
 [3] S. Gabriel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 389 (1884).  
 [4] W. Deuschel, *Helv.* 34, 168 (1951).  
 [5] L. Chardonnes & S. Bitsch, *Helv.* 55, 1345 (1972).  
 [6] F. Langer & F. Wessely, *Mh. Chem.* 86, 887 (1955).  
 [7] Y. Altmann & D. Ginsburg, *J. chem. Soc.* 1961, 1498.  
 [8] L. Friedmann, D. L. Fishel & H. Schechter, *J. org. Chemistry* 30, 1453 (1965).  
 [9] A. Fairbourne, *J. chem. Soc.* 119, 1573 (1921).

## 159. Eine neue 2-Allylphenol-Cumaran-Umlagerung

von E. Schmid<sup>1)</sup>, Gy. Fráter<sup>2)</sup>, H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(8. V. 72)

*Summary.* 2-(1'-Aryllallyl)-phenols (**9**, **10**, **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**) are transformed on heating in N,N-diethylaniline at 225° into *trans*-2-aryl-3-methyl-coumarans (**26**, **29**, **32**, **34**, **36**, **38**, **40**, **42**) in excellent yields. The corresponding *cis*-coumarans are minor products. Similar thermal behaviour is shown by 2-(1'-vinylallyl)-phenols (**7**, **8**) which are thermally converted into *trans*-3-methyl-2-vinyl-coumarans (**24**, **19**) and 5-methyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepins) (**25**, **18**). The latter compounds are thermally unstable and rearrange to give approximately 3:1 mixtures of *trans*- and *cis*-3-methyl-2-vinyl-coumarans (**24**, **19**). Reaction mechanisms for these new thermal rearrangements are discussed in schemes 2, 3 and 4.

The 2-(1'-aryllallyl)-phenols **9**, **12** and **14** yield under acidic conditions (HBr/HOAc) the expected 3-aryl-2-methyl-coumarans **28**, **35**, **39** along with 2-aryl-3-methyl-coumarans **26**, **34**, **38** and 2-aryl-2-methyl-coumarans **44**, **45**, **46**. The intervention of phenonium ions is discussed for these reactions (cf. scheme 5).

When the 2-(1'-aryllallyl)-phenols **12** and **14** were irradiated in benzene solution with a mercury high pressure lamp, the main products obtained were 3-aryl-2-methyl-coumarans **35** and **39** which were formed rapidly. 2-Aryl-3-methyl-coumarans yield also 3-aryl-2-methyl-coumarans, when irradiated in benzene solution.

1) Aus der Diplomarbeit (1969) und aus der geplanten Dissertation von E. Schmid, Universität Zürich.

2) Gegenwärtige Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.