

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. Yogev, J. Heller & A. S. Dreiding*, *Chimia* **23**, 411 (1969); *J. Heller, A. Yogev & A. S. Dreiding*, *Helv.* **55**, 1003 (1972).  
 [2] *G. L. Buchanan, R. A. Raphael & R. Taylor*, *J. chem. Soc. Perkin I*, im Druck.  
 [3] *P. Courtot*, *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 1493.  
 [4] *J. I. Musher*, *J. chem. Physics* **34**, 594 (1961).  
 [5] *R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein & W. G. Schneider*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6098 (1958); *J. A. Pople, W. G. Schneider & H. J. Bernstein*, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance», McGraw-Hill Book Co., New York, 1959, S. 390.  
 [6] *R. Böhm, N. Bild & M. Hesse*, *Helv.* **55**, 630 (1972).  
 [7] *B. Belleau & N. L. Weinberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2525 (1963).  
 [8] *N. L. Weinberg & E. A. Brown*, *J. org. Chemistry* **31**, 4054 (1966).  
 [9] *R. K. Chaturvedi, J. Adams & E. H. Cordes*, *J. org. Chemistry* **33**, 1652 (1968).  
 [10] *E. J. Corey & M. Chaykovsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 867 (1962); **87**, 1353 (1965).

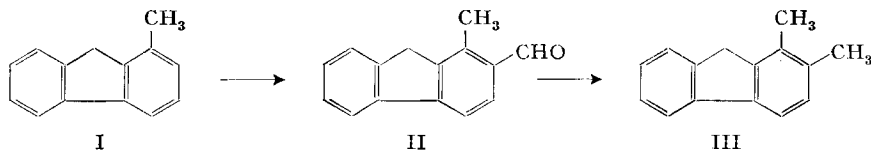
17. Sur l'acylation des méthylfluorènes VI<sup>1)</sup>Formylation du méthyl-2-fluorène et du méthyl-3-fluorène selon Rieche  
par Louis Chardonens et François Noël

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

(23 XI 72)

*Summary.* The formylation of 2-methylfluorene and of 3-methylfluorene according *Rieche* yields 2-methyl-7-fluorene-carbaldehyde and 3-methyl-2-fluorene-carbaldehyde respectively. The constitution of the obtained aldehydes is proved by their conversion into the known 2,7-dimethylfluorene and 2,7-dimethyl-9-fluorenone, respectively into the known 2,3-dimethylfluorene and 2,3-dimethyl-9-fluorenone.

Nous avons montré récemment [1] que la formylation du méthyl-1-fluorène (I) selon *Rieche* se fait en position 2, comme sa benzoylation selon *Friedel-Crafts*, et conduit donc au méthyl-1-fluorène-carbaldéhyde-2 (II), réductible en diméthyl-1,2-fluorène (III).



La benzoylation et l'acétylation du méthyl-2-fluorène (IV) selon *Friedel-Crafts* se faisant en position 7 [2], on pouvait prévoir, par analogie, que sa formylation selon *Rieche* se ferait dans la même position et conduirait au méthyl-2-fluorène-carbaldéhyde-7 (V). C'est ce que l'expérience a prouvé.

En soumettant IV à la formylation selon *Rieche* dans les mêmes conditions que pour la formylation de I [1], on obtient, avec un rendement de 81% de la théorie, un produit unique, de F. 107–108°, dont le caractère d'aldéhyde est établi par la

<sup>1)</sup> Ve Communication, voir [1].





lets incolores, F. 114–116°, difficilement solubles dans  $H_2SO_4$  conc.; la solution gris acier montre une faible fluorescence bleue en lumière UV. Dans l'acétone, fluorescence bleu violacé assez intense. Spectre UV.: maximums: 270 (4,38), 281 (4,24), 298 (3,88), 304 (3,84), 311 (3,97); minimums: 235 (3,47), 279 (4,22), 294 (3,74), 302 (3,83), 306 (3,81). Spectre IR.: bandes principales à 1477, 1400, 1140, 833, 808, 694  $cm^{-1}$ .

$C_{15}H_{14}$  (194,28) Calc. C 92,74 H 7,26% Tr. C 92,64 H 7,23%

*Diméthyl-2,7-fluorénone* (VII). On oxyde VI par  $KMnO_4$  en milieu de pyridine aqueuse, en présence de NaOH, de la même manière [1] que l'on a oxydé le diméthyl-1,2-fluorène en diméthyl-1,2-fluorénone. Rdt. 77%. Après cristallisation dans l'éthanol (noir animal), aiguilles jaune or, F. 155–156°, solubles en bleu dans  $H_2SO_4$  conc. (litt. [3]: F. 157°).

$C_{15}H_{12}O$  (208,26) Calc. C 86,51 H 5,81% Tr. C 86,51 H 6,03%

La réduction de VII, obtenu, soit comme ci-dessus, soit selon [3], se fait ainsi: le mélange de 0,4 g de VII, 20 ml de diéthylèneglycol et 0,5 ml de  $N_2H_4 \cdot H_2O$  est chauffé à l'ébullition, traité, après léger refroidissement, par 0,5 de KOH en petites portions, chauffé 3 h à reflux, refroidi et versé dans 80 ml d'eau additionnés de 3 ml de HCl conc. Le précipité, séché (325 mg; 87%) est cristallisé dans l'éthanol (noir animal): feuillets incolores, F. 114–115°; en mélange avec VI même F.

*Acide méthyl-2-fluorèncarboxylique-7* (XII). On met en suspension 0,88 g de V dans la solution de 1,64 g de  $AgNO_3$  dans 20 ml d'eau, chauffe à ébullition, ajoute goutte à goutte la solution de 0,78 g de NaOH dans 20 ml d'eau, chauffe 1 h à reflux, acidifie le filtrat par HCl conc., dilue avec 300 ml d'eau et laisse reposer. Le précipité, jaunâtre, lavé et séché à 110° (710 mg; 75%), F. 285 à 290°, est sublimé à 260–270°/0,07 Torr et cristallisé dans  $CH_3COOH$  légèrement dilué: cristaux jaune pâle, F. 295–298°.

$C_{15}H_{12}O_2$  (224,26) Calc. C 80,34 H 5,39% Tr. C 80,21 H 5,33%

*Acide méthyl-2-fluorèncarboxylique-7* (XIII). On dissout à chaud 0,5 g de XII dans 50 ml de  $CH_3COOH$ , chauffe à ébullition, ajoute en 4 portions 1,1 g de  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  et maintient 1,5 h au reflux. Après refroidissement, on verse dans l'eau glacée, essore le précipité, lave et sèche: 480 mg (90%) de XIII qu'on purifie par sublimation à 220–225°/0,01 Torr, suivie de cristallisation dans  $CH_3COOH$ . Aiguilles jaunes, F. 315–318° (litt. [2]: F. 317–318°; mélange, même F.).

$C_{15}H_{10}O_3$  (238,25) Calc. C 75,62 H 4,23% Tr. C 75,56 H 4,18%

*Méthyl-3-fluorèncarbaldéhyde-2* (XV). Le méthyl-3-fluorène (XIV) nécessaire à l'obtention de XV est préparé par réduction de la méthyl-3-fluorénone de Ullmann & Mallet [10]. La formylation de XIV se fait comme celle de IV; rdt. 80% en produit déjà assez pur. Après cristallisation dans l'éthanol (noir animal), microcristaux incolores, F. 104–106°, solubles en jaune dans  $H_2SO_4$  conc. Spectre UV.: maximums: 236 (4,07), 244 (4,04), 296 (4,38), 304 (4,40), 310 (4,46), 318 (4,39), 327 (4,12); minimums: 233 (4,00), 241 (3,84), 252 (3,47), 300 (4,37), 307 (4,39), 315 (4,35), 325 (4,10). Spectre IR.: bandes principales à 1670 (CHO), 1600, 1448, 1400, 1260, 1180, 960, 760, 725  $cm^{-1}$ .

$C_{15}H_{12}O$  (208,26) Calc. C 86,51 H 5,81% Tr. C 86,46 H 5,78%

*Oxime de XV*. Aiguilles ou paillettes incolores, F. 185–187° (déc.).

$C_{15}H_{13}NO$  (223,28) Calc. C 80,67 H 5,87 N 6,27% Tr. C 80,54 H 5,95 N 6,12%

*Dinitro-2,4-phénylhydrazone de XV*. Aiguilles rouge foncé, F. 267–269° (déc.).

$C_{21}H_{16}N_4O_4$  (388,38) Calc. C 64,95 H 4,15 N 14,43% Tr. C 64,89 H 4,09 N 14,36%

*p-Chloro-anile de XV*. Longues aiguilles jaune pâle, F. 140–142°.

$C_{21}H_{16}ClN$  Calc. C 79,36 H 5,07 Cl 11,16 N 4,41%  
(317,82) Tr. ,, 79,24 ,, 5,22 ,, 11,10 ,, 4,43%

*Diméthyl-2,3-fluorène* (XVI). On dissout à chaud 2,08 g (0,01 mole) de XV dans 70 ml de diéthylèneglycol, ajoute 2 ml de  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , chauffe 3 min. à l'ébullition, laisse un peu refroidir, ajoute par petites portions 2,2 g de KOH et chauffe 3 h à reflux. Le traitement ultérieur se fait comme pour VI; rdt.  $\approx$  100%. Après cristallisation dans l'éthanol légèrement dilué, feuillets incolores, F. 124–125°, solubles en bleu turquoise dans  $H_2SO_4$  conc. Spectre UV.: maximums: 263e (4,27), 267 (4,31), 269e (4,30), 295 (3,95), 300 (3,92), 307 (4,11); minimums: 237 (3,60), 290 (3,79), 298 (3,89), 304 (3,88). Spectre IR.: bandes principales à 1450, 1400, 1310, 1018, 943, 865,

760 et 725  $\text{cm}^{-1}$ . Le produit est identique (F., F. du mélange, spectres UV. et IR.) à celui synthétisé d'autre manière [6].

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$  (194,28) Calc. C 92,74 H 7,26% Tr. C 92,60 H 7,25%

*Diméthyl-2,3-fluorénone (XVII)*. La cétone XVII se prépare par oxydation de XVI de la même manière que VII à partir de VI. Rdt. 75%. Feuilletés jaunes, F. 108–109°, solubles en bleu violacé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. (litt. [6]: F. 109–110°; [7]: F. 107–108°).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$  (208,26) Calc. C 86,51 H 5,81% Tr. C 86,47 H 5,93%

*Acide méthyl-3-fluorèncarboxylique-2 (XVIII)*. Ce produit se prépare par oxydation de XVII comme, plus haut, XII de V. A partir de 1,76 g de XVII on obtient 1,22 g (64,4%) de XVIII, F. 253–257°. Après sublimation à 200–205°/0,01 Torr, suivie de cristallisation dans l'éthanol légèrement dilué, feuilletés de couleur crème, F. 262–264° (litt. [7]: F. 261–263°).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (224,26) Calc. C 80,34 H 5,39% Tr. C 80,24 H 5,54%

*Acide méthyl-3-fluorènoncarboxylique-2 (XIX)*. Même méthode que pour XIII. On obtient, en partant de 0,4 g de XVIII, 0,31 g (73%) de XIX, F. 305–310°. Purification par sublimation à 235–240°/0,01 Torr, suivie de cristallisation dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : microcristaux jaune pâle, F. 314 à 316° (litt. [5]: F. 314–316°; mélange, même F.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (238,25) Calc. C 75,62 H 4,23% Tr. C 75,68 H 4,35%

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnens & F. Noël, *Helv. 55*, 1910 (1972).
- [2] L. Chardonnens & R. Dousse, *Helv. 50*, 1406 (1967).
- [3] E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg, E. Loewenthal, B. Pullman & A. Pullman, *Bull. Soc. chim. France* [5] 18, 669, 680 (1951).
- [4] L. Mascarelli & B. Longo, *Gazz. chim. ital.* 71, 289 (1941).
- [5] L. Chardonnens & R. Dousse, *Helv. 51*, 900 (1968).
- [6] L. Chardonnens, B. Laroche & G. Gamba, *Helv. 48*, 1800 (1965).
- [7] W. C. Lothrop & J. A. Coffman, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 2564 (1941).
- [8] *Organic Syntheses*, Collective Volume III, 23 (1955).
- [9] A. Rieche, H. Gross & E. Höft, *Chem. Ber.* 93, 88 (1960).
- [10] F. Ullmann & E. Mallet, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1694 (1898).

## 18. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana* I. Etude des composés flavoniques et xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana lutea* L. (1<sup>re</sup> communication)

par Günter Bellmann<sup>1)</sup> et André Jacot-Guillarmod

Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel

(19 X 72)

*Summary.* Six polyphenolheterosides have been isolated from the leaves of *G. lutea* L. by means of thin layer and column chromatography on polyamide. The xanthonones mangiferin (III) and gentioside (IV), the flavones isoorientin (V) isovitexin (VI) and two new heterosides (E and F) have been isolated. E gave isoorientin and glucose on hydrolysis and F isovitexin, glucose and gentiobiose. Structure identification has been achieved by UV., IR. and NMR. spectroscopy as well as by synthesis of the corresponding aglycones.

<sup>1)</sup> Adresse présente: Institut Battelle, centre de recherche de Genève, 7, Route de Drize, CH-1227 Carouge.