

Experimentelles. – Die Spektren wurden mit *Varian T 60 A*-, *HA 100*- und *XL 100*-Geräten bzw. mit einem *Bruker-Spektroskop HX 270* bei Normaltemperatur aufgenommen. Die untersuchten Verbindungen wurden nach Standardverfahren dargestellt, wofür wir den Herren *Dres. R. Heckendorn, E. Sturm* und *M. Baumann* zu Dank verpflichtet sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. W. Gribble & J. R. Douglas*, *J. Am. chem. Soc.* **92**, 5764 (1970); *P. A. Lehmann, F. & L. F. Johnson*, *OMR* **5**, 61 (1973).
- [2] *F. B. Mallory*, *J. Am. chem. Soc.* **95**, 7747 (1973).
- [3] *K. L. Servis & F. R. Jerome*, *J. Am. chem. Soc.* **93**, 1535 (1971); *F. R. Jerome & K. L. Servis*, *J. Am. chem. Soc.* **94**, 5896 (1972).
- [4] *A. H. Lewin*, *J. Am. chem. Soc.* **86**, 2303 (1964).
- [5] *P. J. Krueger & D. W. Smith*, *Develop. Appl. Spectroscopy* **4**, 197 (1965).
- [6] *C. Beauté, Z. W. Wolkowski & N. Thoai*, *Chem. Commun.* **1971**, 700; *L. R. Isbrandt & M. T. Rogers*, *Chem. Commun.* **1971**, 1378; *G. Montaudo & P. Finocchiaro*, *J. org. Chemistry* **37**, 3434 (1972).
- [7] *G. Matsubayashi & T. Tanaka*, *J. Inorg. Nucl. Chemistry* **31**, 1963 (1969); *G. Matsubayashi & T. Tanaka*, *OMR* **2**, 219 (1970).

94. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes, VIII¹⁾
Méthyl-6-dihydro-9,15-7H-bis-indéno[2.1-b;2'.1'-g]fluorène

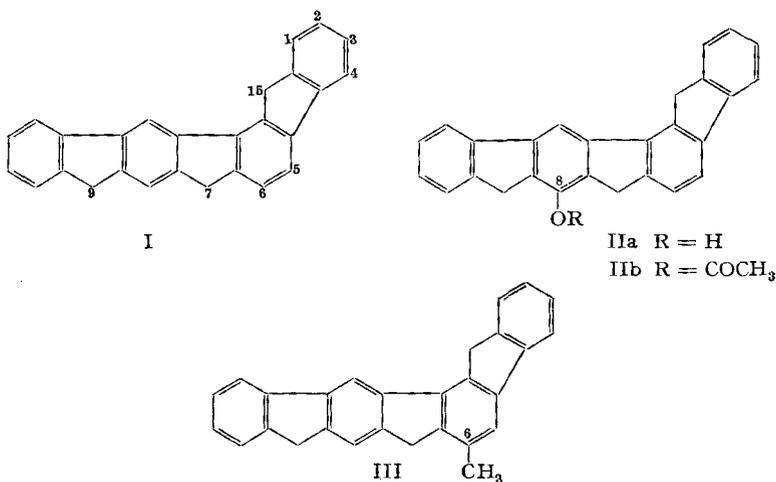
par **Louis Chardonnes** et **Thomas Stauner**

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

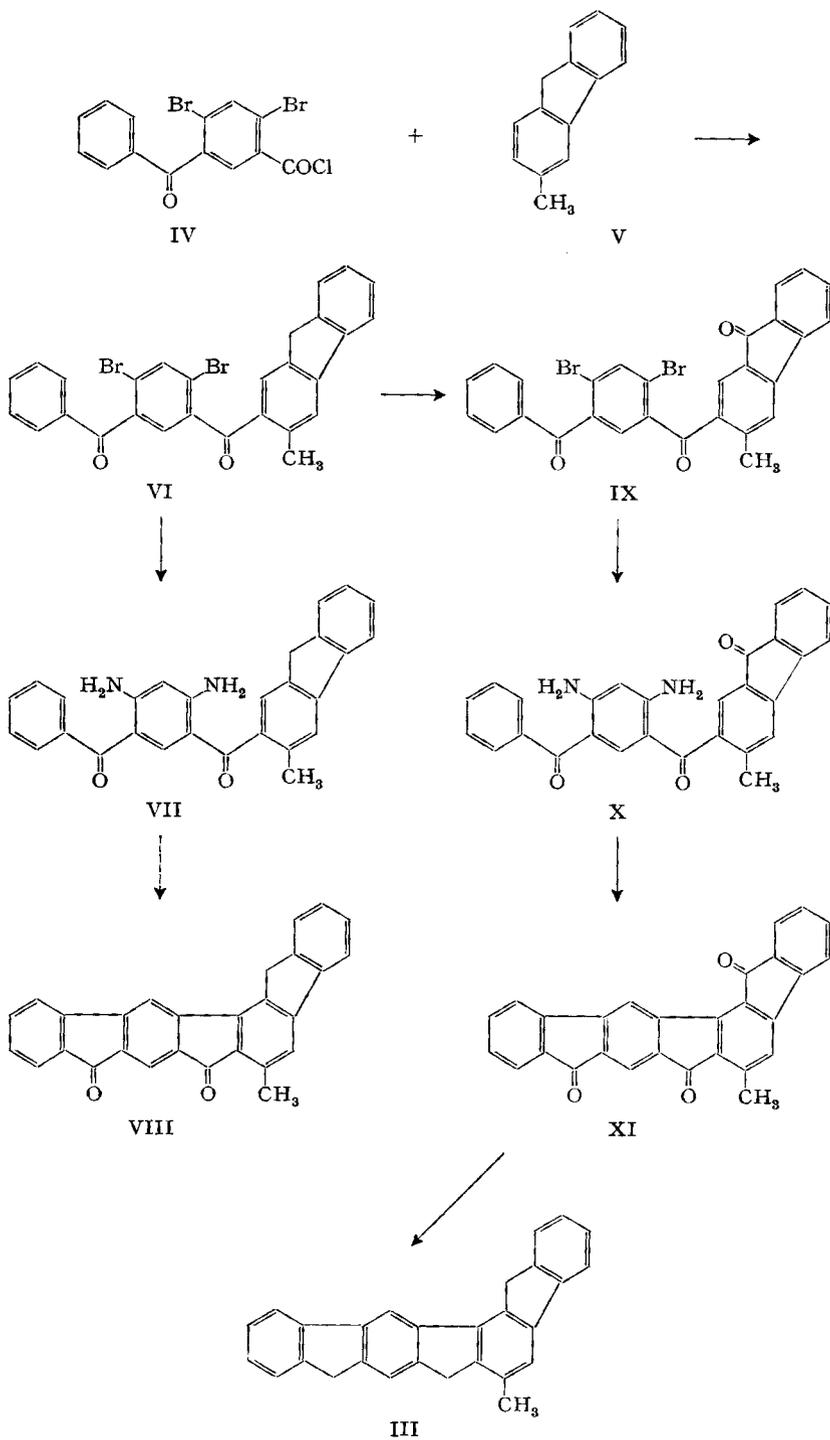
(7. III. 74)

Summary. Starting from 5-benzoyl-2,4-dibromobenzoic acid and 3-methyl-fluorene, the 6-methyl-9,15-dihydro-7H-diindeno[2.1-b; 2',1'-g]fluorene, a derivative of a mono-angular diindenofluorene has been synthesized in 5 steps (overall yield 1,5%).

Dans la IV^{ème} communication de cette série [2] un exemple a été donné de la construction d'un système bis-indéno-fluorénique mono-angulaire, celui du dihydro-



¹⁾ VII^{ème} Commun., v. [1].



9,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*g*]fluorène (I). En 6 étapes à partir du fluorénone-carbaldéhyde-1 et de l'acétophénone la synthèse avait abouti à un dérivé hydroxylé de I, l'hydroxy-8-dihydro-9,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*g*]fluorène (IIa), caractérisable par son produit d'acétylation IIb. La scission réductrice du groupe hydroxyle dans IIa, qui aurait conduit à l'hydrocarbure de base I, n'avait cependant pas réussi.

Dans le dessein de caractériser davantage le système en question, nous avons fait la synthèse d'un autre dérivé de I, le méthyl-6-dihydro-9,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*g*]fluorène (III). On part de l'acide benzoyl-5-dibromo-2,4-benzoïque [3], en fait le chlorure IV et condense celui-ci avec le méthyl-3-fluorène (V). Il a été montré ailleurs que la benzoylation [4], ainsi que d'autres acylations [5] du méthyl-3-fluorène selon *Friedel-Crafts* se font en position 2 de cet hydrocarbure. La condensation de IV sur V donne donc le [(benzoyl-5'-dibromo-2',4')-benzoyl]-2-méthyl-3-fluorène (VI); le rendement est de 69%. L'échange des atomes de brome contre des groupes aminés se fait, avec un rendement de 72%, au moyen d'ammoniac liquide en autoclave. La diamine VII aurait pu fournir par une double cyclisation du type *Pschorr* le méthyl-6-dioxo-7,9-dihydro-9,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*g*]fluorène (VIII), dont la réduction aurait finalement donné III. La double cyclisation n'ayant pas réussi, nous avons pensé obtenir un meilleur résultat en oxydant d'abord VI en [(benzoyl-5'-dibromo-2',4')-benzoyl]-2-méthyl-3-fluorénone (IX), en échangeant ensuite dans IX les atomes de brome contre des groupes aminés et en soumettant la diamine X à la double cyclisation. L'oxydation de VI en IX se fait normalement et presque quantitativement au moyen de dichromate de sodium en milieu acétique; la transformation de IX en [(benzoyl-5'-diamino-2',4')-benzoyl]-2-méthyl-3-fluorénone (X) s'opère, comme celle de VI en VII, par l'ammoniac liquide en autoclave. La diamine X, n'ayant pu être cristallisée, a été soumise, après une purification chromatographique sommaire, à une double cyclisation par tétrazotation suivie de chauffage. On obtient, en petite quantité, le méthyl-6-trioxo-7,9,15-dihydro-9,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*g*]fluorène (XI); le rendement en tricétone XI, rapporté à la quantité de IX mise en oeuvre, n'est que de 2,3%. La réduction finale de XI en hydrocarbure III selon *Wolff-Kishner* est, en revanche, presque quantitative. Le rendement global de la synthèse, compté à partir du méthyl-3-fluorène, atteint ainsi 1,5%. Le méthyl-6-dihydro-9,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*g*]fluorène (III) cristallise en fines aiguilles incolores, solubles, assez difficilement, en bleu, dans l'acide sulfurique concentré. Son spectre UV. est très semblable à celui de IIb [2].

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. Les spectres UV. (cyclohexane ou alcool) sont donnés par λ_{\max} (max.) et λ_{\min} (min.) en nm, log ϵ entre parenthèses.

[(Benzoyl-5'-dibromo-2',4')-benzoyl]-2-méthyl-3-fluorène (VI). Dans un ballon tricol avec agitateur, entonnoir à robinet et réfrigérant surmonté d'un tube à CaCl₂ on introduit sous agitation 5,41 g (0,03 mol) de méthyl-3-fluorène (V) [4] dans la suspension de 8,65 g (0,065 mol) de AlCl₃ dans 95 ml de CS₂ sec. A la solution brun rouge obtenue, chauffée dans un bain d'eau à 50°, on ajoute goutte à goutte tout en agitant vigoureusement la solution de 12,1 g (0,03 mol) de chlorure de l'acide benzoyl-5-dibromo-2,4-benzoïque (IV) [3] dans 95 ml de CS₂ sec. Après 3 h de chauffage à 50°, le dégagement de HCl cesse: on décompose par la glace et HCl conc., chasse le CS₂ sous pression réduite à la température ordinaire, essore le résidu, le lave à l'eau, sèche à l'air, dissout

dans peu de benzène et ajoute de l'éther jusqu'au trouble. Après 12 h on récolte 11,4 g de cristaux brun clair; rdt. 69,5%. Pour l'analyse, on dissout le produit dans le benzène, filtre sur une colonne de Al_2O_3 , évapore le dissolvant et cristallise le résidu deux fois dans CH_3COOH , la première fois en présence de noir animal. Bâtonnets incolores, F. 181–182°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$ (546,27) Calc. C 61,56 H 3,32 Br 29,26% Tr. C 61,63 H 3,42 Br 29,41%

[(Benzoyl-5'-diamino-2',4'-benzoyl)]-2-méthyl-3-fluorène (VII). Dans un autoclave rotatif en acier inoxydable on introduit dans une éprouvette de verre 5,46 g (0,01 mol) de VI finement pulvérisé, 30 à 40 ml de NH_3 liquide et une pointe de spatule de poudre de cuivre et chauffe 8 h à 105–110°; la pression atteint 70 atm. Après refroidissement, on laisse l'ammoniac s'évaporer, broye le résidu avec de l'eau, essore, lave à l'eau, sèche à l'air, dissout dans 40 ml d'éthanol bouillant, traite au noir animal, filtre, réduit à petit volume et ajoute à chaud de l'eau jusqu'au trouble. On refroidit et récolte 3,0 g (71,7%) de VII. Purification par cristallisations dans l'éthanol dilué. Feuilletés jaunâtres, F. 234–236°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (418,50) Calc. C 80,36 H 5,30 N 6,69% Tr. C 80,49 H 5,34 N 6,67%

[(Benzoyl-5'-dibromo-2',4'-benzoyl)]-2-méthyl-3-fluorénone (IX). A la solution bouillante de 2,73 g (0,005 mol) de VI dans 30 ml de CH_3COOH on ajoute par portions 2,0 g (deux fois la quantité stoechiométrique) de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et chauffe encore 3 h à reflux. A la solution bouillante on ajoute de l'eau chaude jusqu'au trouble et laisse refroidir. Le précipité cristallin (rdt. $\approx 100\%$) est recristallisé deux fois dans CH_3COOH (noir animal) et séché à 140°/0,01 Torr. Petites prismes jaunes, F. 210–212°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_3$ (560,26) Calc. C 60,03 H 2,88 Br 28,53% Tr. C 60,16 H 3,02 Br 28,42%

[(Benzoyl-5'-diamino-2',4'-benzoyl)]-2-méthyl-3-fluorénone (X). Le mélange de 1,8 g de IX et de 30 ml d'ammoniac liquide, additionné d'un peu de poudre de cuivre, est chauffé en autoclave dans les mêmes conditions que pour la transformation de VI en VII. Après évaporation de l'ammoniac, on broye le résidu avec de l'eau, le triture avec NaOH dil. chaude, essore, lave, sèche et dissout dans l'acétone. La solution acétonique jaun brun est filtrée sur une colonne de Al_2O_3 qui retient des impuretés, tandis que le produit de réaction, par lavage à l'éthanol, passe dans le filtrat. Celui-ci est réduit à petit volume et traité avec de l'eau jusqu'au trouble. Après quelques heures la diamine X se précipite en flocons jaunes: 0,9 g. Le produit n'a pas pu être cristallisé et n'a pas été analysé.

Méthyl-6-trioxo-7,9,15-dihydro-9,15-7H-bis-indéno[2.1-b; 2',1'-g]fluorène (XI). On dissout 1,2 g de X brut dans 60 ml de H_2SO_4 à 80%, refroidit à 0° et ajoute goutte à goutte, tout en agitant, 18 ml d'une solution préparée par introduction de 2,5 g de NaNO_2 sec dans le mélange bien refroidi de 75 ml de H_2SO_4 conc. et 15 ml d'eau. On agit encore 30 min à 0°, place le récipient dans un bain d'eau à 80° que l'on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition. Le dégagement de gaz terminé, on refroidit, ajoute 15 ml d'eau et laisse reposer 6 jours. On dilue alors avec un volume égal d'eau et récolte le précipité floconneux jaune par centrifugation. On le triture avec NaOH dil. chaude, centrifuge à nouveau, traite à l'acétone qui dissout une quantité notable de produit et cristallise l'insoluble dans la pyridine: 40 mg de microcristaux jaunes; rdt. (calculé sur IX): 2,3%. Pour l'analyse, on recristallise dans la pyridine, centrifuge les cristaux obtenus, lave à l'éthanol et sèche à 140° sous vide. Fines aiguilles jaunes, qui, chauffées, brunissent vers 370° et, sans fondre, se carbonisent peu à peu. Le produit se dissout en vert jaunâtre dans H_2SO_4 conc.; en solution pyridinique, fluorescence verte en lumière UV.

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (398,42) Calc. C 84,41 H 3,54% Tr. C 84,67 H 3,60%

Méthyl-6-dihydro-9,15-7H-bis-indéno[2.1-b; 2',1'-g]fluorène (III). A la solution de 200 mg de Na dans 15 ml de diéthylène-glycol on ajoute 25 mg de XI et 1 ml de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et chauffe lentement jusqu'au reflux. Le mélange, d'abord presque noir, devient après quelques heures jaune clair; on le verse alors dans HCl dil., isole les flocons blancs par centrifugation, lave et sèche: 21 mg (93,9%). On purifie le produit par sublimation à 230°/0,05 Torr et cristallisation dans benzène/éther de pétrole 2:1 (v/v). Fines aiguilles incolores, F. 279–281°, assez solubles dans le benzène et l'acétone; les solutions montrent une fluorescence vert turquoise en lumière UV. L'hydrocarbure se dissout difficilement, avec une coloration bleu acier, dans H_2SO_4 conc. Spectre UV. (cyclohexane): max.: 222 (4,55), 265 (4,88), 302 (4,02), 309 (4,14), 315 (4,30), 322 (4,26), 331 (4,47); min.: 236 (4,24), 299 (3,95), 305 (3,98), 311 (4,08), 319 (4,12), 326 (4,03). A titre de comparaison,

rappel du spectre UV. de IIb [2] (éthanol): max.: 266 (4,97), 303 (4,03), 310 (4,15), 317 (4,00), 325 (4,21); min.: 235 (4,28), 302 (4,02), 305 (4,02), 315 (3,96), 321 (3,90).

$C_{28}H_{20}$ (356,47) Calc. C 94,34 H 5,66% Tr. C 94,43 H 5,61%

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonens & T. Ts. Chen, *Helv. 55*, 1973 (1972).
 [2] L. Chardonens & W. Hammer, *Helv. 51*, 2044 (1968).
 [3] L. Chardonens & J. Rody, *Helv. 41*, 2436 (1958).
 [4] L. Chardonens & R. Dousse, *Helv. 57*, 900 (1968).
 [5] L. Chardonens, B. Laroche & W. Sieber, *Helv. 57*, 585 (1974).

95. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes, IX¹⁾ Le dihydro-13,15-7H-bis-indéno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorène et son dérivé méthylé en position 6

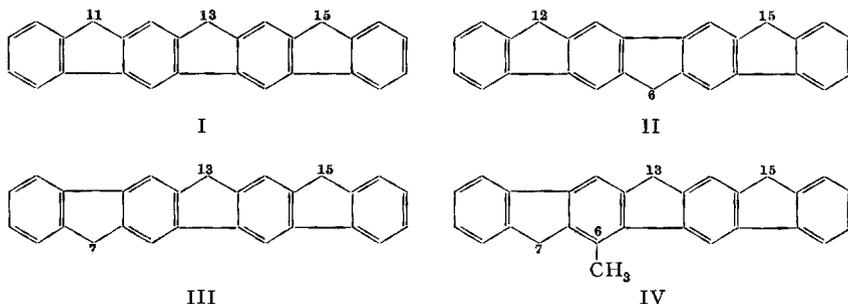
par Louis Chardonens et Jean-Luc Barras

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

(11. III. 74)

Summary. By condensation according *Ullmann* of 2-iodo-9-oxo-fluorene with 3-bromo-2-cyano-9-oxo-fluorene, followed by cyclisation and reduction, the new linear 13,15-dihydro-7H-diindeno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorene (III) is synthesized in 3 steps. The 6-methyl-derivative of II is also obtained in a similar way.

Des 21 systèmes bis-indéno-fluoréniques résultant de l'accolement de deux molécules d'indène par deux atomes de carbone de leur cycle pentagonal sur les deux noyaux benzéniques du fluorène [2], trois peuvent être considérés comme «linéaires»; ce sont le dihydro-13,15-11H-bis-indéno[2.1-b; 1'.2'-h]fluorène (I), le dihydro-12,15-6H-bis-indéno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorène (II) et le dihydro-13,15-7H-bis-indéno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorène (III). Les deux premiers sont connus [3] [4]. Nous décrivons ci-après la synthèse du troisième, ainsi que celle de son dérivé méthylé en position 6 (IV).



¹⁾ VIIIème Commun. v. [1].