

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, IX<sup>1)</sup> Le dihydro-13,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène et son dérivé méthylé en position 6

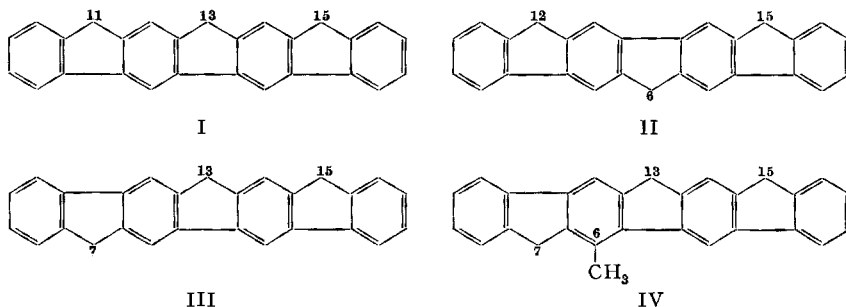
par Louis Chardonens et Jean-Luc Barras

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-7*H*-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.

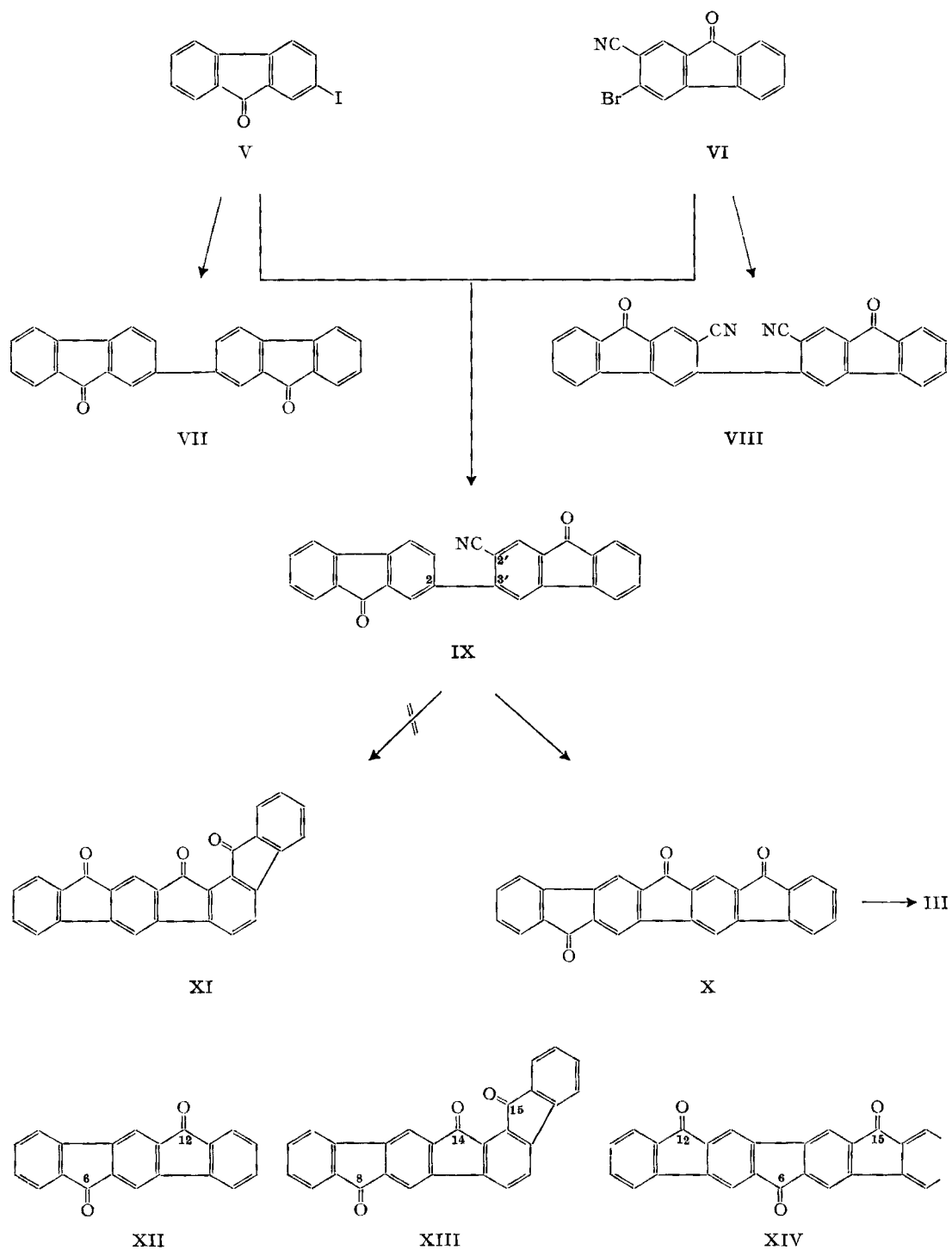
Des 21 systèmes bis-indéno-fluoréniques résultant de l'accolement de deux molécules d'indène par deux atomes de carbone de leur cycle pentagonal sur les deux noyaux benzéniques du fluorène [2], trois peuvent être considérés comme «linéaires»; ce sont le dihydro-13,15-11*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 1'.2'-*h*]fluorène (I), le dihydro-12,15-6*H*-bis-indéno[1.2-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (II) et le dihydro-13,15-7*H*-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).



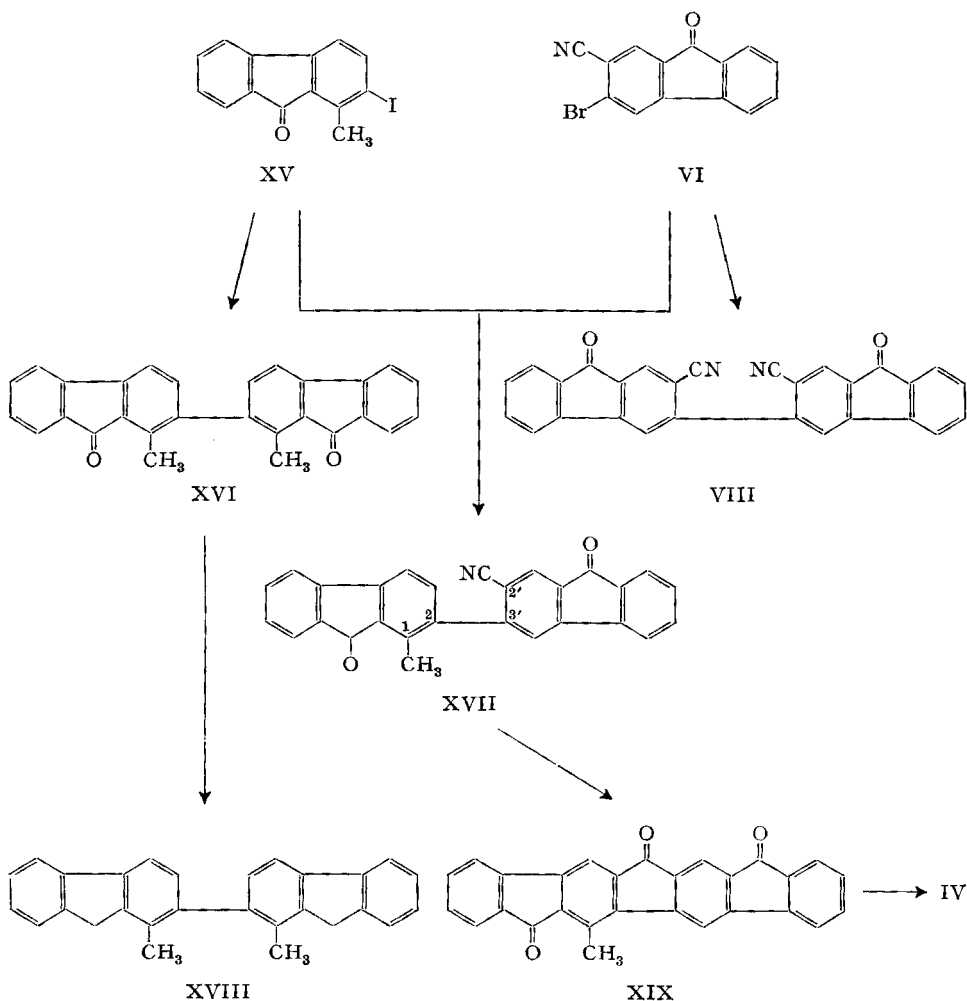
<sup>1)</sup> VIIIème Commun. v. [1].

Pour obtenir III, nous avons soumis à la réaction d'*Ullmann* le mélange d'iodo-2-fluorénone (V) et de bromo-3-cyano-2-fluorénone (VI). Ces deux produits sont connus: V s'obtient par iodation directe du fluorène, suivie d'oxydation [5]; VI se prépare [6] par application de la réaction de *Sandmeyer* à l'amino-2-bromo-3-fluorénone connue [7]. En chauffant le mélange de V et VI avec de la poudre de cuivre, d'abord à 240°, puis à 290°, on obtient, comme dans toute réaction d'*Ullmann* croisée, un mélange. Celui-ci peut contenir, à côté de produits de départ qui n'auraient pas réagi, du bifluorénonyle-2,2' (VII), formé à partir de V, du dicyano-2,2'-bifluorénonyle-3,3' (VIII) provenant de VI, et du cyano-2'-bifluorénonyle-2,3' (IX), résultat de la condensation de V et de VI. VII est connu [11]; il est assez facilement soluble. L'étude séparée de VIII, préparé à partir de VI seul et de poudre de cuivre, a montré qu'il est très difficilement sublimable. On soumet donc le mélange réactionnel à une sublimation lente à 260° sous 0,01 Torr; le sublimé ne contient pratiquement que VII et IX; en le cristallisant dans le nitrobenzène on élimine VII et les produits de départ éventuellement présents et isole ainsi IX en cristaux jaunes. La saponification de IX au moyen d'acide sulfurique à 70% s'est révélée lente et incomplète. En revanche, si l'on chauffe IX à 200–210° avec de l'acide phosphorique à 99%, on obtient un produit de couleur foncée, insoluble dans les alcalis, qui, après sublimation sous vide poussé suivie de cristallisation dans le nitrobenzène, se présente en cristaux rouge cuivre, quasi insolubles dans les solvants usuels et ne fondant pas encore à 440°. Ces propriétés suggèrent qu'il s'agit d'un trioxo-bis-indéno-fluorène, ce que l'analyse confirme. Le traitement de IX à l'acide phosphorique a donc eu le double résultat d'une saponification accompagnée d'une cyclisation. Cette dernière est ambiguë; elle peut donner soit le trioxo-7,13,15-dihydro-13,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (X), soit le trioxo-12,14,15-dihydro-14,15-12*H*-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*h*]fluorène (XI), soit aussi un mélange des deux. Le produit obtenu est homogène; une dernière propriété permet de décider de sa constitution: traité en suspension dans la pyridine par une solution alcaline de dithionite de sodium, il donne une cuve violette. Or, des deux tricétones X et XI, seule X, avec deux groupes carbonyle en para, est cuvable, comme le sont, avec la même disposition des carbonyle, le dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1.2-*b*]fluorène (XII) [8] et ses dérivés méthylés [9], le trioxo-8,14,15-dihydro-14,15-8*H*-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*h*]fluorène (XIII) [4] et le trioxo-6,12,15-dihydro-12,15-6*H*-bis-indéno[1.2-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (XIV) [4], dont les cuves sont bleues, bleu violacé ou violettes. Il faut donc attribuer à la tricéto-bis-indéno-fluorénique obtenue à partir de V et VI la formule X. Le rendement global en produit pur, rapporté à la quantité de VI mise en oeuvre, n'est que de 4,3% de la théorie. En revanche, la réduction de X selon *Wolff-Kishner-Huang-Minlon* en dihydro-13,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (III) est presque quantitative. L'hydrocarbure III est jaune pâle; il se dissout à peine à froid, un peu mieux à chaud, avec une coloration bleue, dans l'acide sulfurique concentré.

La synthèse sans ambiguïté du méthyl-6-dihydro-13,15-7*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (IV), dérivé méthylé de III, confirme ce qui précède. Cette synthèse emprunte une voie analogue. On remplace dans la condensation d'*Ullmann* l'iodo-2-fluorénone (V) par l'iodo-2-méthyl-1-fluorénone (XV), décrite récemment [10]. En chauffant ensemble XV et VI avec de la poudre de cuivre à 240°–290°, on obtient un mélange qui peut contenir le diméthyl-1,1'-bifluorénonyle-2,2' (XVI) issu de XV,



le dicyano-2,2'-bifluorénonyl-3,3' (VIII) issu de VI et le cyano-2'-méthyl-1-bifluorénonyl-2,3' (XVII) résultant de l'un et de l'autre. On sait par l'opération précédente que VIII est très difficilement sublimable. XVI peut s'obtenir directement à partir de XV seul, il se révèle assez facilement sublimable; par réduction il donne le diméthyl-1,1'-bifluorényle-2,2' (XVIII). On extrait donc le mélange brut au chloroforme, ce qui élimine les produits minéraux, distille le solvant et soumet le résidu à une sublimation lente à 250° sous 0,05 Torr. Le sublimé est encore un mélange de XVI et XVII; une cristallisation dans le nitrobenzène, suivie d'une nouvelle sublimation, ne parvient pas à les séparer complètement; renonçant à les isoler à l'état pur, on chauffe à 210° avec de l'acide phosphorique à 99% le mélange sublimé, ce qui conduit, comme précédemment pour IX, à une saponification de XVII accompagnée de cyclisation. Le produit obtenu, de couleur carmin, sublimable à 380°/0,05 Torr, est cristallisable dans le nitrobenzène; il ne fond pas encore à 420° et



donne une cuve violette au dithionite alcalin. Il s'agit sans aucun doute du méthyl-6-trioxo-7,13,15-dihydro-13,15-7H-bis-indéno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorène (XIX). La cyclisation est en effet ici univoque, le groupe méthyle en 1 dans XVII obligeant la cyclisation à se faire sur l'atome de carbone 3, excluant ainsi la formation d'un isomère. Le rendement de la réaction, en deux étapes à partir de XV et de XVI, est environ de 2% de la théorie. La réduction de la tricétone XIX en l'hydrocarbure correspondant, le méthyl-6-dihydro-13,15-7H-bis-indéno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorène (IV) se fait en revanche, avec un rendement de 68%. IV est jaune pâle, fusible entre 295° et 305°. Ses propriétés sont très semblables à celles de III; les spectres UV. en particulier sont presque superposables.

### 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. Les spectres UV. (cyclohexane,  $c = 1,5 \cdot 10^{-5}$  M) sont donnés par  $\lambda_{\max}$  (max.) et  $\lambda_{\min}$  (min.) en nm,  $\log \epsilon$  entre parenthèses,  $e = \text{épaulement}$ .

*Dicyano-2,2'-bifluorénonyl-3,3'* (VIII). On chauffe sous azote 1,5 h à 240–250°, puis 1 h à 280–290°, le mélange intime de 1,42 g (0,005 mol) de bromo-3-cyano-2-fluorénone (VI) [6], 3 g de poudre de cuivre (*Venus* UP 55) et 5 g de poudre de quartz desséchée. Après refroidissement, on extrait la masse au chloroforme au Soxhlet, distille le solvant, sublime le résidu à 380°/0,02 Torr et cristallise finalement dans le nitrobenzène: 450 mg (44%) de cristaux jaunes, qui ne fondent pas encore à 430°. Le produit se dissout en jaune orangé dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.; en solution pyridinique fluorescence verte en lumière UV.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (408,42) Calc. C 82,34 H 2,96 N 6,86% Tr. C 82,39 H 2,95 N 6,93%

*Cyano-2'-bifluorénonyl-2,3'* (IX). Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un tube réfrigérant on chauffe sous azote 1,5 h à 240°, puis 1,5 h à 290°, le mélange intime de 2,84 g (0,01 mol) de VI, 6 g (0,02 mol) de V, 8 g de poudre de cuivre (*Venus* UP 55) et 10 g de poudre de quartz desséchée. Après refroidissement, on extrait la masse réactionnelle au chloroforme, distille le solvant, reprend le résidu par 50 ml de benzène bouillant, essore à chaud et sèche à 100°/12 Torr: 2,51 g. On soumet le produit, par portions de 0,5 g, à la sublimation à 250°/0,01 Torr; le sublimé (1,05 g) est encore un mélange; on le cristallise deux fois dans le nitrobenzène et sublime les cristaux à 260°/0,01 Torr: 316 mg (8,2%), F. 315–320°, de produit assez pur pour l'opération suivante. Pour l'analyse on cristallise encore plusieurs fois dans le nitrobenzène: microcristaux jaunes, F. 334–337°, solubles à froid, en orangé, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., solubles à chaud dans la pyridine; la solution pyridinique montre une intense fluorescence verte en lumière UV.

C<sub>27</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (383,41) Calc. C 84,58 H 3,42 N 3,65% Tr. C 84,44 H 3,64 N 3,75%

*Trio xo-7,13,15-dihydro-13,15-7H-bis-indéno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorène* (X). Dans un ballon tricol avec agitateur et thermomètre on introduit 209 mg de IX et 50 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 99% (*Siegfried*), chauffe lentement jusqu'à fusion de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, puis élève la température petit à petit jusqu'à 200–210° et maintient, sous agitation, le mélange 3 h à 210°. On verse la masse brun foncé refroidie dans 0,5 l d'eau, chauffe à l'ébullition, essore à chaud le précipité, le lave à l'eau, le traite à plusieurs reprises par une solution bouillante de NaOH à 1%, essore derechef, lave et sèche à 100°/12 Torr. Après une cristallisation dans le nitrobenzène, on sublime le produit à 380°/0,01 Torr; X se condense en cristaux rouge cuivre à intense fluorescence rouge en lumière UV. Purification par cristallisation dans le nitrobenzène (noir animal): 103 mg (49,2%). Fines aiguilles de couleur bronze, ne fondant pas encore à 440°, très peu solubles dans les solvants ordinaires, solubles en jaune verdâtre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. La solution sulfurique manifeste une intense fluorescence rouge en lumière UV. En suspension dans la pyridine chaude, le produit donne avec du dithionite en solution alcaline une cuve violette.

C<sub>27</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (384,39) Calc. C 84,37 H 3,15% Tr. C 84,22 H 3,29%

*Dihydro-13,15-7H-bis-indéno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorène* (III). On dissout à chaud 192 mg de X dans 100 ml de diéthylèneglycol, ajoute 1,5 ml de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O à 98–100%, chauffe 0,5 h à reflux, refroidit légèrement, introduit par petites portions 2 g de NaOH et chauffe 6 h à reflux. Après

refroidissement, on verse le mélange dans 500 ml d'eau glacée additionnés de 50 ml de HCl conc., essore le précipité floconneux beige, lave et sèche à 100°/12 Torr: 164 mg (95,8%) de III. Après cristallisation dans le benzène en présence de Tonsil (*Ciba-Geigy*) comme adsorbant, on récolte 132 mg d'aiguilles jaune pâle (fluorescence verdâtre en lumière UV.), F. 283–288°, solubles dans le benzène, le toluène, le xylène et la pyridine, peu dans l'éthanol et l'acétone, solubles à chaud, en bleu, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Les solutions pyridiniques et sulfuriques montrent une intense fluorescence bleue en lumière UV. Spectre UV.: max. 225 (4,86), 244e (4,65), 276 (4,89), 299 (4,76), 305 (4,77), 313 (4,81), 329 (4,58), 335 (4,89), 343 (4,90), 351 (5,11); min. 220 (4,85), 250 (4,42), 291 (4,69), 304 (4,72), 309 (4,75), 321 (4,43), 330 (4,57), 340 (4,78), 346 (3,84).

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub> (342,44) Calc. C 94,70 H 5,30% Tr. C 94,60 H 5,48%

*Diméthyl-1,1'-bifluorénonyle-2,2'* (XVI). On chauffe sous azote 1 h à 240° et encore 1 h à 260° le mélange intime d'iodo-2-méthyl-1-fluorénone (XV) [10], 2 g de poudre de cuivre (*Venus* UP 55) et 10 g de poudre de quartz desséchée. La masse refroidie est extraite au chloroforme, on distille le solvant, le résidu à 250°/0,05 Torr et cristallise finalement dans le xylène en présence de Tonsil: 0,66 g (43,7%) d'aiguilles jaunes, F. 294,5–295,5°. Pour l'analyse, recristallisation dans le même solvant et séchage à 100°/12 Torr. XVI se dissout en rouge brun dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. En solution pyridinique, fluorescence verte en lumière UV.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (386,45) Calc. C 87,02 H 4,69% Tr. C 87,17 H 4,73%

*Diméthyl-1,1'-bifluorényle-2,2'* (XVIII). On dissout à chaud 0,39 g (0,001 mol) de XVI dans 50 ml de diéthylèneglycol, ajoute 1 ml de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, chauffe 10 min à l'ébullition, refroidit un peu, ajoute par portions 0,65 g de NaOH et chauffe 5 h à reflux. On verse la solution dans 150 ml d'eau glacée additionnés de 15 ml de HCl conc., essore le précipité jaune pâle, le sèche à 100°/12 Torr et le cristallise dans l'éthanol légèrement dilué: 0,29 g (80%) d'aiguilles incolores, F. 330–332°, solubles dans l'éthanol, le benzène et la pyridine, à peine solubles, même à chaud, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. La solution pyridinique incolore montre une fluorescence bleue en lumière UV. Spectre UV.: max. 280 (4,69), 286 (4,70), 294e (4,60), 306 (4,61); min. 248 (4,05), 282 (4,68), 302 (4,50).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub> (358,49) Calc. C 93,81 H 6,19% Tr. C 93,69 H 6,38%

*Méthyl-6-trioxo-7,13,15-dihydro-13,15-H-bis-indéno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorène* (XIX). Le produit intermédiaire de la préparation de la tricétone XIX est le *cyano-2'-méthyl-1-bifluorénonyle-2,3'* (XVII), qui n'a pu être isolé à l'état pur. Dans les mêmes conditions que pour l'obtention du *cyano-2'-bifluorénonyle-2,3'* (IX), on chauffe 1,5 h à 240°, puis 2 h à 280–290°, le mélange intime de 2,84 g (0,01 mol) de VI, 4 g (0,0125 mol) de XV, 8 g de poudre de cuivre et 10 g de poudre de quartz. On traite ensuite comme pour IX. Le résidu de l'extraction au benzène (≈ 1 g) est sublimé à 250°/0,05 Torr et le sublimé, après cristallisation dans le nitrobenzène, est resublimé à 260°/0,05 Torr: 220 mg, F. 290–295°. Le produit obtenu, qui est encore un mélange de XVII et XVI, est, comme pour l'obtention de la tricétone X à partir de IX, chauffé 3 h à 210° avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 99%. Le traitement ultérieur se fait aussi de la même manière. On récolte, après sublimation à 380°/0,05 Torr et recristallisation dans le nitrobenzène, 76 mg d'aiguilles rouge carmin; chauffés, les cristaux noircissent sans fondre dès 420°. La tricétone XIX se dissout en jaune dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.; elle est peu soluble dans la pyridine à froid, un peu mieux à chaud; la solution pyridinique, rosâtre, montre une fluorescence orangée en lumière UV. En suspension dans la pyridine chaude, le produit donne une cuve violette au dithionite alcalin.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (398,42) Calc. C 84,41 H 3,54% Tr. C 84,54 H 3,60%

*Méthyl-6-dihydro-13,15-H-bis-indéno[2.1-b; 2'.1'-h]fluorène* (IV). Dans un ballon à deux cols avec réfrigérant on dissout 36 mg de XIX dans 50 ml de diéthylèneglycol bouillant, refroidit un peu, ajoute 1 ml de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O à 98–100%, chauffe 0,5 h à reflux et, après refroidissement, ajoute 200 mg de NaOH. La solution, d'abord rouge orangé, devenue verte est chauffée 6 h à l'ébullition. Traitement ultérieur comme pour III; rdt. brut: 22 mg (68%). Après cristallisation dans éthanol/benzène avec adjonction de Tonsil, on récolte 12 mg de cristaux jaune pâle (fluorescence verte en lumière UV.), F. peu net vers 300°. Solubilités comme pour III; fluorescences de même. Le produit final cristallisé contient des traces de l'adsorbant utilisé pour la purification; déduction faite des cendres, l'analyse est satisfaisante. Pour le relevé du spectre UV., le produit a été resublimé: max. 226 (4,89), 244e (4,75), 279 (4,95), 300 (4,78), 314 (4,88), 324 (4,71), 332

(4,98), 339 (4,96), 346 (5,10); min. 220 (4,87), 254 (4,52), 294 (4,73), 304 (4,77), 321 (4,65), 327 (4,69), 336 (4,84), 342 (4,87).

$C_{28}H_{20}$  (356,47) Calc. C 94,34 H 5,66% Tr. C 94,52 H 5,73%

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

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnens & Th. Stauner, *Helv. 57*, 839 (1974).
- [2] L. Chardonnens & G. Gamba, *Helv. 49*, 997 (1966).
- [3] L. Chardonnens & Th. Stauner, *Helv. 52*, 1023 (1969).
- [4] Th. Stauner, L. Avar & L. Chardonnens, *Helv. 53*, 1311 (1970).
- [5] L. Chardonnens & L. Avar, *Helv. 52*, 1091 (1969).
- [6] L. Chardonnens & E. Horváth, *Helv. 56*, 3039 (1973).
- [7] J. D. Dickinson & C. Eaborn, *J. chem. Soc. 1959*, 2339.
- [8] F. Ebel & W. Deuschel, *Chem. Ber. 89*, 2794 (1956).
- [9] L. Chardonnens & L. Salamin, *Helv. 51*, 1095 (1968).
- [10] L. Chardonnens, V. De Blasi & A. Rotzetter, *Helv. 56*, 3044 (1973).
- [11] M. D. Barnett, G. H. Daub, F. N. Hayes & D. G. Ott, *J. Amer. chem. Soc. 81*, 4583 (1959).

## 96. Isolement et identification des hydrocarbures sesquiterpéniques de l'huile essentielle de graines d'Anis

par Raffaele Tabacchi

Institut de Chimie de l'Université, Av. de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel

Jean Garnero et Pierre Bull

Laboratoire de Recherches des Ets. Robertet & Cie, Grasse, France

(15 III 74)

*Summary.* Three sesquiterpenes:  $\beta$ -farnesene (I),  $\gamma$ -himachalene (II) and ar-curcumene (III) have been isolated from the title essential oil. The determination of the structure of  $\gamma$ -himachalene and his  $^{13}C$ -NMR. spectrum are described.

**Introduction.** – La composition de l'essence d'Anis a fait l'objet, jusqu'ici, de plusieurs travaux [1]. A part le *trans*-anéthole (80–90%), cette essence contient des hydrocarbures terpéniques, de l'alcool anisique, des composés carbonylés, des phénols et éthers de phénol, des acides et des produits sulfurés. Récemment, *Becker* [2] a signalé la présence d'un hydrocarbure sesquiterpénique de masse 204 dans l'essence de racines d'Anis d'Espagne (18,4%) et de Hongrie (20,4%). Notre travail a consisté à isoler et à identifier les hydrocarbures de la fraction sesquiterpénique de l'essence de graines d'Anis de Turquie (région d'Isparta, Sous-Préfecture de Keciporlu, Anatolie) *Pimpinella anisum* L. = *Anisum vulgare* Gartner.

**Identification des substances.** – L'examen en chromatographie gazeuse de cette fraction montre la présence d'au moins trois composés I, II, III, en proportions respectives de 10, 80 et 10%. Les deux constituants mineurs sont des sesquiterpènes connus: le  $\beta$ -farnesène (I) et l'ar-curcumène (III). Leur identification a été immédiate grâce, surtout, aux spectres infrarouges par comparaison avec des spectres de référé-