

58. Fluorénacènes et fluorénaphènes
Synthèses dans la série des indéno-fluorènes, XIX¹⁾
Dérivés tétraméthylés du *trans*-fluorénaphène
et du *trans*-fluorénacène

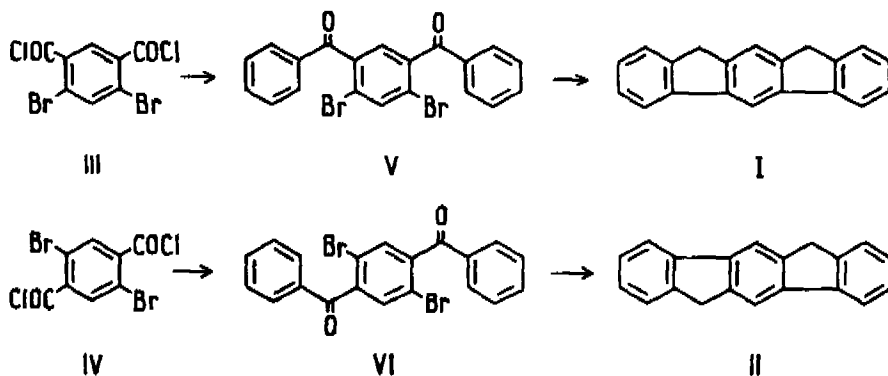
par **Louis Chardonens, Serge Bitsch et Josef Häger**

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

(16. I. 75)

Summary. By condensation of isophthaloyldichloride resp. of terephthaloyldichloride with 4-bromo-1,2-xylene according *Friedel-Crafts*, followed in each case by a double cyclisation and a final reduction, the 2,3,9,10-tetramethyl-7,12-dihydro-indeno[1,2-*a*]fluorene resp. the 2,3,8,9-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-*b*]fluorene are synthesized.

Le *cis*-fluorénacène (I) (dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène en nomenclature rationnelle) et le *trans*-fluorénacène (II) (dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène) sont synthétisables, le premier à partir du dichlorure de l'acide dibromo-4,6-isophtalique (III) [2], le second à partir du dichlorure de l'acide dibromo-2,5-téréphtalique (IV) [3]. On condense le chlorure d'acide en question avec le benzène selon *Friedel-Crafts* et soumet la dicétone obtenue à une double cyclisation. Dans le premier cas, celle-ci se fait en deux étapes: échange, dans la dibromo-4,6-isophtalophénone (V), des atomes de brome contre des groupes amino, puis cyclisation du type *Pschorr*: dans le second, en une étape, par double élimination d'acide bromhydrique dans la dibromo-2,5-téréphtalophénone (VI). Une réduction finale donne respectivement I ou II. En remplaçant, dans la condensation initiale, le benzène par un homologue, on obtient, dans les deux séries respectives, des dérivés de I ou de II portant des groupes méthyle dans les noyaux latéraux [4] [3].

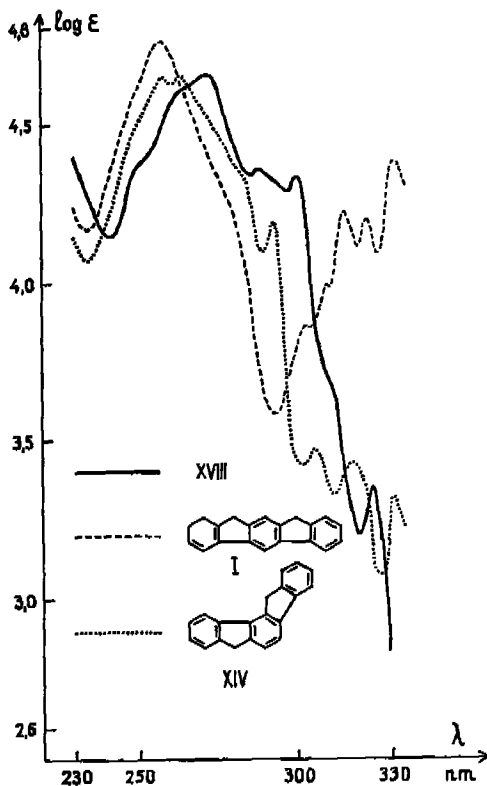


On pouvait concevoir un autre mode de construction de tels systèmes: partir de dibromo-isophtalophénone ou de dibromo-téréphtalophénone portant les atomes de brome, non pas sur le noyau médian comme dans V ou VI, mais sur les noyaux laté-

¹⁾ XVIIIème Commun., v. [1].

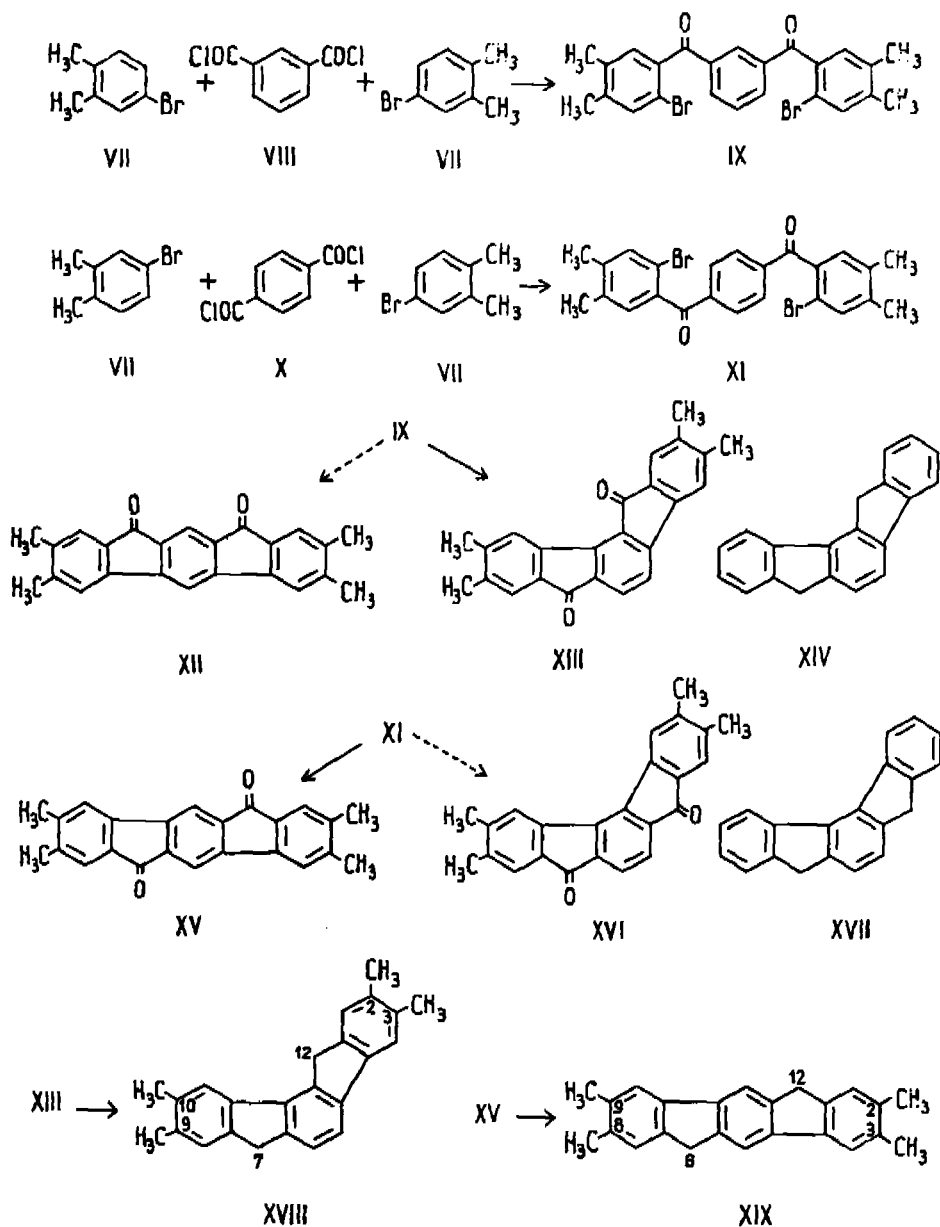
raux en position *ortho*, chaque fois, aux carbonyles cétoniques. Des dérivés tétraméthylés de tels produits sont accessibles, les acylations du bromo-4-xylène-1,2 (VII) selon *Friedel-Crafts* se faisant en position 5 de ce composé, donc en *ortho* au brome [5] [6]. En condensant le dichlorure d'isophtaloyl (VIII) avec deux molécules de bromo-4-xylène-1,2, on obtient la dicétone IX ou bis-(bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-1,3-benzène et, en opérant de même avec le dichlorure de téréphtaloyl (X), la dicétone XI ou bis-(bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-1,4-benzène. Tandis que les doubles cyclisations de V et de VI se faisaient de manière univoque, celles de IX et XI sont ambiguës.

IX peut donner, soit le tétraméthyl-2,3,7,8-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno [2,1-*b*]fluorène (XII), dicétone linéaire, dérivé de l'hydrocarbure I, soit le tétraméthyl-2,3,9,10-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1,2-*a*]fluorène (XIII), dicétone angulaire, dérivé de l'hydrocarbure XIV, désigné du nom de *trans*-fluorénaphène [2], soit encore un mélange des deux. Nos essais de cyclisation de IX, par chauffage en autoclave avec de la soude caustique aqueuse et de la quinoléine, nous ont toujours donné un produit unique, cristallisable en aiguilles jaunes fusibles à 317-318°; du moins n'avons-nous pu isoler du mélange réactionnel que ce seul produit. Son analyse correspond aux formules, mais son point de fusion et sa couleur ne permettent pas de



Spectres UV. (solvant: éthanol; $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) du *cis*-fluorénacène (I) [7], du *trans*-fluorénaphène (XIV) [7] et de l'hydrocarbure auquel nous attribuons la formule XVIII, soit celle d'un dérivé tétraméthylé de XIV

décider de sa constitution. Les dicétones méthylées des deux types sont en effet fusibles dans des domaines de températures peu différents; elles ne se distinguent d'autre part dans leur couleur que par des nuances, celles qui correspondent au type repré-



senté par la formule XII étant d'un jaune plus foncé (voir p. ex. [6]). Mais la dicétone obtenue par cyclisation de IX donne par réduction un hydrocarbure dont le spectre UV. se révèle (voir figure) assez semblable à celui de XIV et très différent de celui de I [7]. Cela permet d'attribuer à cet hydrocarbure la formule du tétraméthyl-2,3,9,10-

dihydro-7,12-indéno[1,2-*a*]fluorène (XVIII) et donc à la dicétone dont il dérive la formule XIII.

XI, à son tour, peut donner par cyclisation, soit le tétraméthyl-2,3,8,9-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (XV), dicétone linéaire, dérivé de l'hydrocarbure II, soit le tétraméthyl-2,3,10,11-dioxo-5,8-dihydro-5,8-indéno[2,1-*c*]fluorène (XVI), dicétone angulaire, dérivé de l'hydrocarbure XVII (*endo-cis*-fluorénaphène [8]), soit un mélange des deux. Ici aussi, on n'isole qu'un produit, cristallisant en feuilles rouges, fusibles à 340°, et donnant une cuve bleue au dithionite alcalin. Cette dernière propriété, l'analyse et la couleur du produit permettent d'attribuer à la dicétone la formule XV. Le spectre UV. de l'hydrocarbure qui en dérive par réduction le confirme: à quelques détails près (épaulements remplaçant certains maximums-minimums, extinctions un peu différentes), ce spectre est semblable à celui de II [3]. L'hydrocarbure est donc le tétraméthyl-2,3,8,9-dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène (XIX).

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

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.

Bis-(bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-1,3-benzène (IX). On prépare le dichlorure d'isophthaloyle (VIII) en chauffant 90 min à reflux le mélange de 15,8 g d'acide isophthalique, 16 ml de SOCl_2 , 1 ml de diméthylformamide [9] et 25 ml de benzène sec. Après distillation du solvant et de l'excès de SOCl_2 , on purifie VIII par distillation sous vide; Eb. 144°/12 Torr. Dans 100 ml de CS_2 sec, on met en suspension 10,2 g (0,05 mol) de VIII, 20,4 g (0,11 mol) de bromo-4-xylène-1,2 (VII) [10] et 20 g (0,15 mol) de AlCl_3 pulvérisé, chauffe, tout en agitant vigoureusement, jusqu'à ébullition commençante, maintient 3 h ainsi et chauffe finalement 1 h à reflux. On décompose par l'eau glacée additionnée de HCl, distille le CS_2 au bain-marie, refroidit, décante la phase aqueuse, reprend le résidu pâteux par l'éther, lave la solution étherée avec une solution de NaHCO_3 , puis à l'eau, sèche et distille le solvant. Le résidu huileux, qui se solidifie au refroidissement, est distillé à 310–315°/0,1 Torr: 19 g de produit jaune qui, repris par beaucoup d'éthanol, cristallise lentement en prismes incolores. Purification par recristallisation dans l'éthanol: 10,8 g (43%) de bâtonnets incolores, F. 126–127°, solubles dans l'éther, l'acétone, l'éthanol et le benzène.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$ (500,25) Calc. C 57,63 H 4,03 Br 31,95% Tr. C 57,48 H 4,14 Br 32,13%

*Tétraméthyl-2,3,9,10-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1,2-*a*]fluorène (XIII)*. Dans une éprouvette de fer de 35 ml on chauffe en autoclave rotatif 6 h à 200–210° le mélange de 5 g (0,01 mol) de IX, 3 g de NaOH, 15 ml d'eau et 15 ml de quinoléine. Après refroidissement, on verse dans 200 ml d'acide chlorhydrique à 12%, chauffe le tout quelques min au bain-marie, essore le précipité brun, le lave à l'eau, le fait digérer avec une solution très diluée de NaOH, essore derechef, lave et sèche. Purification par cristallisations dans la pyridine: 0,61 g (18%) d'aiguilles jaunes, F. 317–318°, très peu solubles dans l'éther et l'éthanol, solubles en brun rouge dans H_2SO_4 conc.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (338,41) Calc. C 85,18 H 5,36% Tr. C 85,17 H 5,44%

*Tétraméthyl-2,3,9,10-dihydro-7,12-indéno[1,2-*a*]fluorène (XVII)*. A la solution de 0,2 g de Na dans 35 ml de diéthylène glycol on ajoute 0,1 g de XIII et 2 ml de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 98% et chauffe 7 h à léger reflux. La solution jaune clair est versée encore chaude dans HCl dil., le précipité faiblement rougeâtre est essoré, lavé à l'eau, séché et sublimé à 210°/0,05 Torr. Purification finale par deux cristallisations dans CH_3COOH : 85 mg (92%) d'aiguilles presque incolores, F. 225–226° (déc.), solubles dans le benzène, très peu dans l'éthanol. L'hydrocarbure se dissout dans H_2SO_4 conc. avec une coloration jaune qui tourne au vert puis au bleu. Le spectre UV. (voir figure) assure sa constitution et, indirectement, celle de XIII.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}$ (310,44) Calc. C 92,86 H 7,14% Tr. C 93,00 H 7,19%

Bis-(bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-1,4-benzène (XI). On chauffe 1 h à reflux sous agitation le mélange de 5 g (0,03 mol) d'acide téréphtalique, 5 ml de SOCl_2 , 0,5 ml de diméthylformamide [9], refroidit, ajoute 35 ml de CS_2 sec, 10 g (0,054 mol) de bromo-4-xylène-1,2 (VII) et 10,5 g de AlCl_3 pulvérisé et chauffe 4 h à reflux. On décompose comme pour IX, entraîne le CS_2 par la vapeur d'eau, traite le résidu brun par NaOH dil., essore, lave, sèche et cristallise dans CH_3COOH (noir animal): 5,4 g, F. 200–205°. Rdt. rapporté à VII, 40%. Purification par recristallisations dans CH_3COOH : bâtonnets incolores, F. 220°, solubles à chaud dans l'acétone et le benzène, très peu dans l'éthanol et l'éther.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$ (500,25) Calc. C 57,63 H 4,03% Tr. C 57,71 H 4,08%

Tétraméthyl-2,3,8,9-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XV). Comme ci-dessus pour XIII et dans les mêmes conditions, on chauffe en autoclave le mélange de 1,5 g de XI, 0,75 g de NaOH , 5 ml d'eau et 5 ml de quinoléine. Traitement ultérieur comme pour XIII. Le produit brut (0,23 g) est purifié par sublimation à 290°/0,01 Torr et cristallisation du sublimé dans le bromobenzène: 0,11 g (11%) de XV. Feuilletts rouges, F. 340°, solubles à chaud dans le chlorobenzène, très peu dans la pyridine, insolubles dans CH_3COOH et l'éthanol. Cuve alcaline au dithionite bleue. Le produit se dissout dans H_2SO_4 conc. avec une coloration jaune foncé.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (338,41) Calc. C 85,18 H 5,36% Tr. C 85,03 H 5,38%

Tétraméthyl-2,3,8,9-dihydro-6,12-indéno[1,2-b]fluorène (XIX). A la solution de 1 g de KOH dans 50 ml de diéthylèneglycol on ajoute 0,1 g de XV et 3 ml de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et chauffe 8 h à reflux. On refroidit, verse dans 50 ml d'eau glacée additionnés de HCl , laisse reposer 24 h, essore le précipité blanc, lave, sèche et sublime à 220°/0,01 Torr: 65 mg (71%), F. 274–278°. Purification par cristallisations dans le xylène. Aiguilles incolores, F. 279–281°, solubles à chaud dans le benzène et le chlorobenzène, très peu dans l'éthanol. L'hydrocarbure se dissout dans H_2SO_4 conc. avec une coloration verte. Spectre UV. (éthanol, $c = 2 \cdot 10^{-5}\text{M}$, λ en nm, $\log \epsilon$ entre parenthèses, $\epsilon =$ épaulement): max.: 237e (4,09), 244e (3,81), 289e (4,42), 292 (4,47), 306 (4,49), 324e (4,42), 329e (4,48), 336 (4,56); min.: 252 (3,54), 300 (4,42), 320 (4,34). A titre de comparaison, rappel du spectre UV. de II [3]: max.: 233 (4,17), 241 (3,70), 287 (4,45), 300 (4,55), 317 (4,49), 324 (4,52), 331 (4,72); min.: 230 (4,16), 239 (3,60), 246 (3,20), 291 (4,41), 311 (4,25), 320 (4,42), 326 (4,44).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}$ (310,44) Calc. C 92,86 H 7,14% Tr. C 92,87 H 7,10%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnens & J. Häger, *Helv.* 57, 1472 (1974).
- [2] L. Chardonnens & R. Ritter, *Helv.* 38, 393 (1955).
- [3] L. Chardonnens & L. Salamin, *Helv.* 51, 1095, 1098 (1968).
- [4] L. Chardonnens & M. Schmitz, *Helv.* 39, 1981 (1956).
- [5] L. Chardonnens, B. Laroche & G. Gamba, *Helv.* 48, 1800 (1965).
- [6] L. Chardonnens, B. Laroche & W. Sieber, *Helv.* 57, 585 (1974).
- [7] L. Chardonnens & H. Chardonnens, *Helv.* 51, 2000 (1968).
- [8] L. Chardonnens & H. Chardonnens, *Helv.* 49, 1931 (1966).
- [9] H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid & Hch. Zollinger, *Helv.* 42, 1653 (1959).
- [10] E. Ghigi, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 71, 684 (1938).