

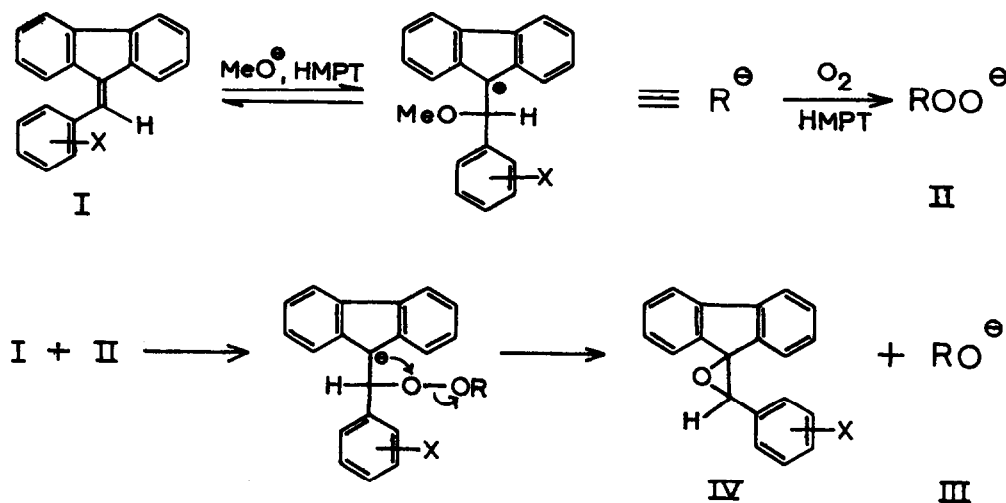
EPOXYDATION DE BENZYLIDENE-9 FLUORENES PAR L'HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE ;  
PASSAGE AUX PHENYL-9 FLUORENES

Bernard MUCKENSTURM

Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-STRASBOURG

(Received in France 8 November 1968; received in UK for publication 11 November 1968)

Nous avons montré (1) que l'autoxydation du benzylidène-9 fluorène I (X=H) dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) et en présence d'un alcoolate conduit à un mélange équimoléculaire d'alcool-éther III et d'époxyde IV. Le mécanisme proposé suppose la formation d'un hydroperoxyde II qui réagit sur une nouvelle molécule de produit de départ en donnant les produits observés. Cette dernière étape s'apparente à l'action des hydroperoxydes sur les cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques (2).



Dans cette hypothèse, le remplacement de R par un radical plus simple, donne une réaction commode pour obtenir les époxydes IV.  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la potasse alcoolique (II, R=H) a déjà été utilisé pour époxyder certains fulvènes (3), mais ce réactif n'est utilisable que dans quelques cas de fulvènes très simples et très réactifs. Par contre l'hydroperoxyde de t-butyle dans HMPT en milieu basique donne lieu à une réaction générale:

Les époxydes qui figurent sur le tableau 1 ont été obtenus en dissolvant  $5 \cdot 10^{-3}$  mole de I dans un mélange de 10 ml de benzène anhydre et de 10 ml de HMPT. On fait barboter de l'azote et ajoute 0,5 ml de Triton B (ou d'une solution alcoolique d'éthylate 2N). Une couleur rouge apparaît. On ajoute un léger excès d'hydroperoxyde de t-butyle (à 75% dans le

phtalate diméthylque); la couleur s'éclaircit progressivement et passe au vert en quelques mn. Au bout de 30 mn on hydrolyse, extrait à l'éther, évapore et cristallise dans le minimum d'éthanol.

La réaction est pratiquement quantitative. La présence d'un solvant dipolaire aprotique comme HMPT est indispensable. On peut supposer qu'il augmente la réactivité des anions hydroperoxydes comme c'est le cas pour les alcoolates et les phénates (4). On peut cependant utiliser le diméthylformamide, mais le temps de réaction passe de 5 mn à environ 5 h.

Tableau 1

X	H	CH <sub>3</sub> -4	CH <sub>3</sub> -2	Cl-4	Cl-2	N(Me) <sub>2</sub> -4	OCH <sub>2</sub> O-3,4
Rdt %	50	98	90	92	92	75	90
F °C	76-78 a)	133-134	139-140	140-141 b)	155-156	167-168	110-111

a) cristallisé dans l'hexane; différent du produit F = 187-188° obtenu dans une expérience non reproductible (5); b) cf: (6)

La structure de ces époxydes a été vérifiée par comparaison (IR,F) avec des échantillons obtenus par condensation du bromo-9 fluorène avec le benzaldéhyde substitué correspondant, d'après (5,6); les rendements sont environ moitié de ceux obtenus ici.

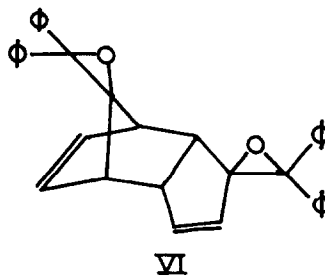
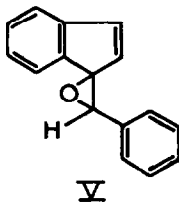
Cette réaction est également utilisable en séries indénique et cyclopentadiénique.

A partir du benzylidène-1 indène, on a obtenu V (Rdt 40%) F = 60-61°, RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ 4,70 (1H), AB: δ 6,33 (2H), J<sub>AB</sub> = 6 Hz, δ<sub>B</sub>-δ<sub>A</sub> = 0,9 ppm.

A partir de diphényl-6,6 fulvène on a obtenu VI, dimère de l'époxyde attendu. Rdt 90%, 245-246°, M = 492 (SM).

La structure indiquée (cf.(3), structure analogue avec Me au lieu de φ), est en accord avec le spectre de R.M.N.

Dans ce dernier cas le temps de réaction est de 5 h. Le diphénylméthylène-fluorène, moins réactif, reste inchangé dans les conditions expérimentales indiquées.



Les époxydes IV, traités en solution étherée par l'éthérate de trifluorure de bore donnent les aldéhydes VII avec de bons rendements, sauf dans les cas d'empêchement stérique qui apparaissent dans le tableau 2.

Tableau 2 : formyl-9 phényl-9 fluorènes VII

IR(CCl<sub>4</sub>)  $\nu$  CO = 1725 cm<sup>-1</sup>

X	CH <sub>3</sub> -4	CH <sub>3</sub> -2	Cl-4	Cl-2	OCH <sub>3</sub> -4	OCH <sub>2</sub> O-3,4
Rdt %	93	0	82	0	81 *	75
F °C (EtOH)	103,5-104	-	106-107	-	165-166	146,5-147,5

\* Rendement calculé à partir du fulvène sans isoler l'époxyde.

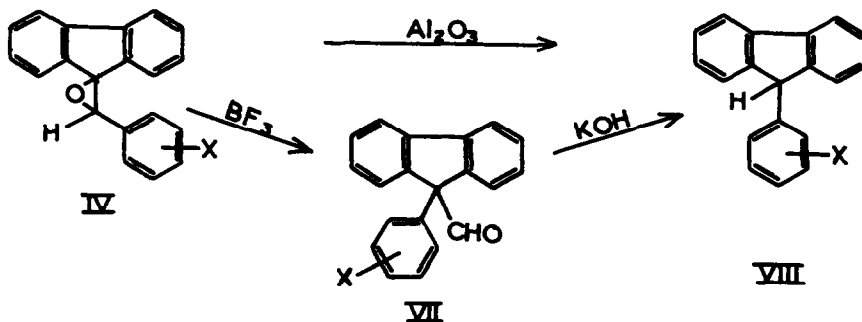
Ces aldéhydes sont très sensibles aux bases et à température ordinaire perdent CO à l'état de formiate sous l'action de la potasse alcoolique, conduisant aux phényl-9 fluorènes VIII. Il était déjà connu que le formyl-9 fluorène "possède le caractère des acétoacétates" (7). De même le triphénylacétaldéhyde donne du triphénylméthane par chauffage à 120° avec de la potasse (8).

Les très bons rendements de toutes ces réactions permettent de passer du fulvène au phényl-9 fluorène correspondant sans isoler les produits intermédiaires. On a ainsi pu préparer:

Tableau 3 : Phényl-9 fluorènes VIII

X	H *	CH <sub>3</sub> -4	Cl-4	OCH <sub>3</sub> -4	OCH <sub>2</sub> O-3,4
Rdt %	61	82	66	67	74
F° (EtOH)	147-148	130-130,5	145-146	123,5-124	125-126,5

\* identique (F, UV, IR) à un échantillon authentique.



Le caractère amphotère de l'alumine permet de réaliser directement les deux étapes précédentes; une chromatographie de IV sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutre donne VIII avec des rendements légèrement inférieurs à ceux indiqués dans le tableau 3. Aucune réaction de ce type n'a encore été signalée (9).

La méthode générale de préparation de fluorènes 9-substitués consiste à condenser un halogénure avec l'acide fluorène carboxylique-9 puis à décarboxyler (10). Mais cette

méthode échoue dans le cas des halogénures aromatiques (11). La réaction décrite apparaît donc comme complémentaire de celle-ci.

Les données spectrales (U.V., I.R., R.M.N.) et les résultats analytiques sont en bon accord avec les structures indiquées.

## REFERENCES

1. R. Lombard et B. Muckensturm, *Compt. Rend.*, C 265, 193 (1967).
2. G.B. Payne, *J. Org. Chem.*, 25, 275 (1960).
3. K. Alder, F.H. Flock et H. Lessenich, *Ber.*, 90, 1709 (1957); W. Dilthey et P. Huchtemann, *J. Prakt. Chem.*, (2) 154, 238 (1940).
4. H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, 791.
5. E. Bergmann et J. Hervey, *Ber.*, 62, 893 (1929).
6. A.W. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 423 (1961).
7. W. Wislicenus et K. Russ, *Ber.*, 43, 2722 (1910).
8. S. Danilov, *J. Russ. Phys. Chem. Ges.*, 51, 108 (1919).
9. V.S. Joshi, N.P. Damodaran et S. Dev, *Tetrahedron*, 24, 5817 (1968).
10. G. Rieveschi et F.E. Ray, *Chem. Rev.*, 23, 328 (1938).
11. W. Wislicenus et W. Mocker, *Ber.*, 46, 2772 (1913).