

SYNTHÈSE D'UN HEPTAFULVÈNE BENZOLOGUE  
LE BENZO [4,5]CYCLOHEPTA [1,2,3-de]NAPHTALÈNE

J.F. Muller, D. Cagniant et P. Cagniant

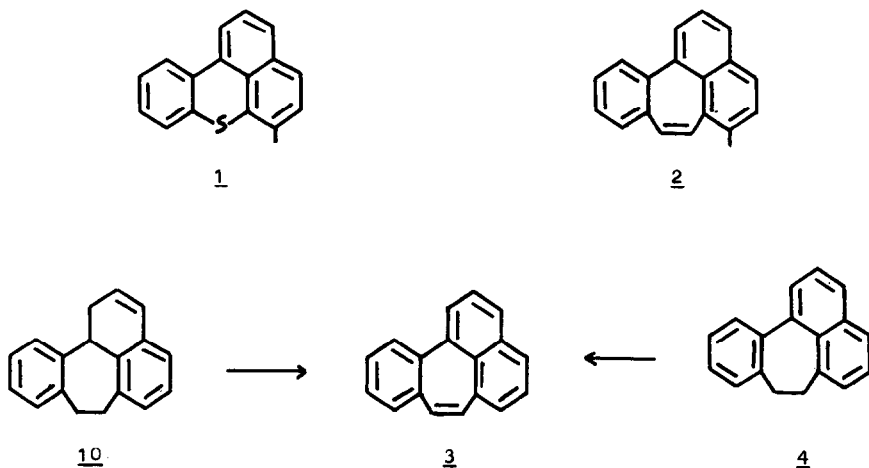
Laboratoire de Chimie Organique-Collège Scientifique Universitaire de METZ-FRANCE

(Received in France 24 November 1970; received in UK for publication 30 November 1970)

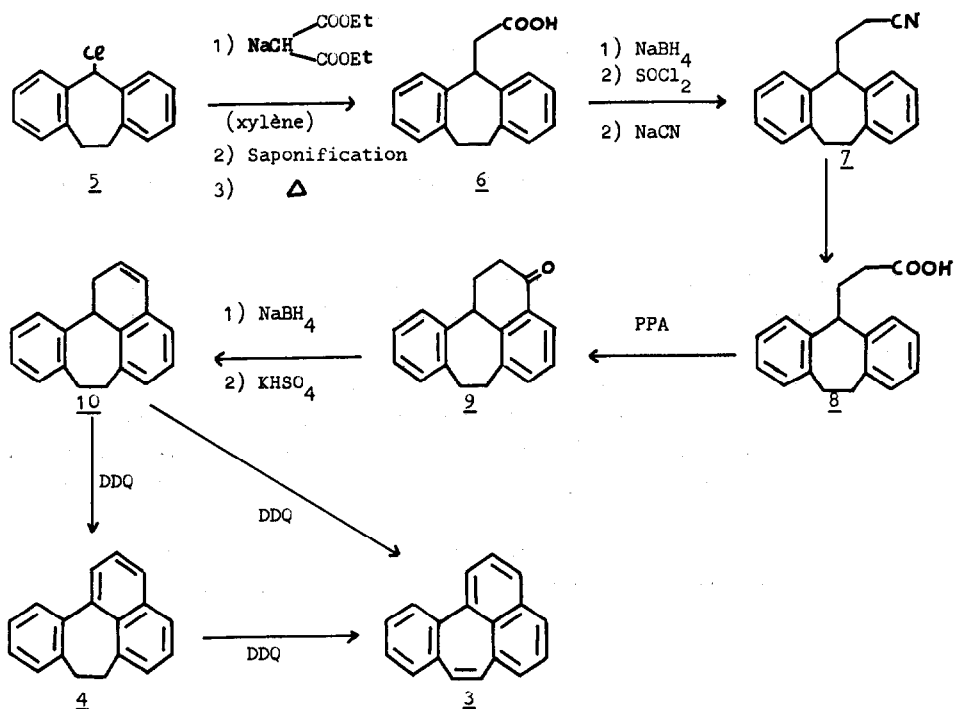
La deshydrogénation par catalyse homogène à l'aide du dicyanodichlorobenzoquinone de l'hydrocarbure 10 a permis l'accès au benzo [4,5]cyclohepta [1,2,3-de]naphthalène 3 dont nous décrivons la synthèse.

Dans une publication antérieure (1) nous avons décrit la synthèse du méthyl-6 benzo [4,5] naphtho [1,8-bc]thiopyrane 1. A titre comparatif, nous avons cherché à réaliser la synthèse de son isologue : le benzo [4,5]cyclohepta [1,2,3-de]méthyl-6-naphthalène 2, mais malgré plusieurs tentatives, menées par des voies différentes, cette synthèse n'a pu être conduite à son terme.

Nous avons alors étudié la synthèse de l'hydrocarbure 3 dont Craig avait tenté en vain l'accès par deshydrogénation sur charbon palladié du dérivé dihydrogéné 4.



Nous avons obtenu l'hydrocarbure 3 par le processus synthétique suivant :



Le chlorure 5 a été préparé selon (5). L'action du malonate d'éthyle sodé sur ce chlorure, dans les conditions usuelles, n'a donné le diester attendu qu'en faibles proportions, mais principalement le produit de substitution du chlore par  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ . Par contre l'action du malonate d'éthyle sodé, dissous dans un solvant aprotique (xylène), nous a permis d'isoler le diester attendu, qui, par saponification suivie d'une décarboxylation a donné l'acide 6. Le passage de l'acide 6 à l'acide homologue 8 se fait de façon classique par l'intermédiaire de l'alcool (obtenu par réduction de 6 au moyen de  $\text{NaBH}_4$ ), du chlorure correspondant (résultant de l'action de  $\text{SOCl}_2$  dans l'éther anhydre en présence de pyridine), du nitrile 7 (action de  $\text{NaCN}$  sur le chlorure précédent en milieu hydroacétonique), puis hydrolyse de ce dernier par la potasse alcoolique. La cyclisation par l'acide polyphosphorique de l'acide 8 a donné avec un bon rendement la cétone 9. Après réduction par  $\text{NaBH}_4$  et déshydratation de l'alcool correspondant, nous avons isolé l'hydrocarbure 10.

Diverses méthodes de deshydrogénation ont été étudiées.

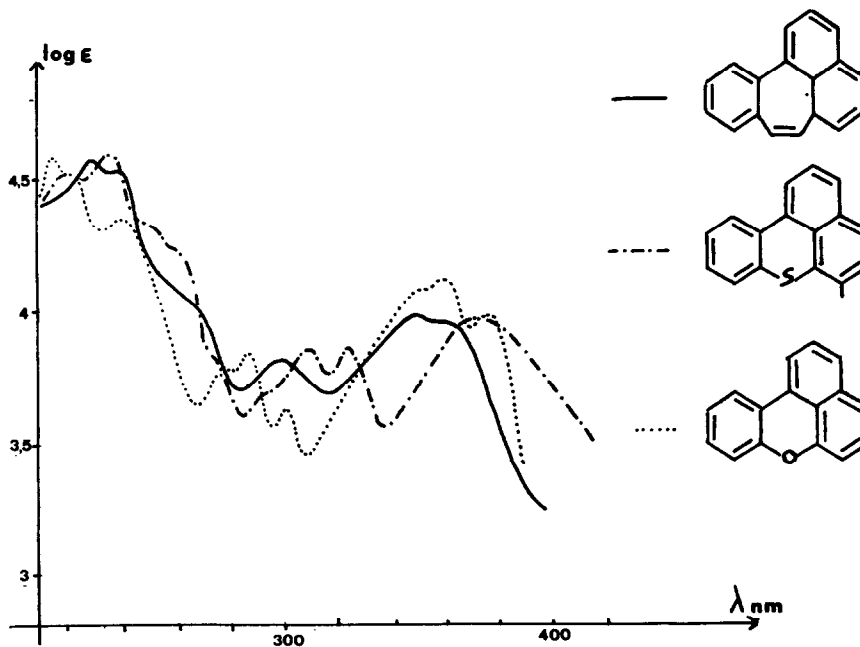
Toutes les méthodes de deshydrogénation par catalyse hétérogène (charbon palladié à 5 %, 10 %, 30 %, charbon palladié à 5 % +  $\text{BaCO}_3$ ) à des températures variant entre 250° et 350°C et sous azote n'ont conduit qu'à l'hydrocarbure 4 accompagné d'une résine fluorescente jaune.

Par contre les méthodes de deshydrogénation en phase homogène (3,4) ont permis d'accéder au résultat attendu. En effet, en traitant le carbure 10 par une quantité équimoléculaire de dicyanodichlorobenzoquinone dans le benzène (DDQ) (4) nous avons obtenu l'hydrocarbure 4 ( $F = 105,9$ ) déjà isolé par Craig selon un processus totalement différent (2). Si l'on opère avec une quantité double de DDQ, on recueille un mélange de produits, dont principalement le benzo [4,5]cyclohepta [1,2,3-de]naphtalène cherché 3. Ce produit forme des cristaux jaune brillant,  $F = 65^\circ$ , et donne avec la trinitro-2, 4,7 fluorénone un complexe cristallisé, peu soluble, brun noir  $F = 140^\circ$ . Si on utilise le chloranile dans les mêmes conditions, on n'isole 3 qu'à l'état de trace. L'élévation de la température (utilisation d'un solvant tel que le trichlorobenzène) conduit dans les deux cas (DDQ et chloranile) à la formation de résines fluorescentes.

Il semble donc que, quelle que soit la méthode, la deshydrogénation se fasse dans un premier temps, mais le produit qui en résulte, 3, étant donné son instabilité à température élevée, se polymérise. Ceci semble confirmé par les travaux de Craig (2) et par ceux de Gardner et Horton sur le cyclohepta [de] naphtalène (6)

La structure de l'hydrocarbure 3 est confirmé par ses données analytiques et ses propriétés spectrographiques. En particulier, le spectre RMN se caractérise par deux massifs centrés à 7,25 p.p.m. et 7,55 p.p.m. et un singulet à 6,5 p.p.m. correspondant à 2 H.

Nous donnons à titre comparatif les spectres UV de 3, du benzo [1,9]xanthène d'après Orchin (7) et du méthyl-4 benzo [1,9]thioxanthène 1. La discussion de ces spectres en fonction de l'étude théorique consacrée aux pléiadiènes par Pullmann et Coll. (8) fera l'objet d'une publication ultérieure.



## REFERENCES

- (1) J.F. Muller et P. Cagniant, C.R. Acad. Sc. Paris, (1968) 266, 1072,
- (2) J.T. Craig, Austral. J. Chem., (1966) 19, 1927,
- (3) E.A. Braude, A.G. Brook et R. Linstead, J. Chem. Soc. (1954) 3569,
- (4) B.M. Trost, Amer. Chem. Soc. (1967) 89, 1847,
- (5) Chem. Abstr. (1964) 60, 14522 h,
- (6) P.D. Gardner et W.J. Horton, J. Amer. Chem. Soc. (1952) 74, 657,
- (7) M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc. (1948) 70, 495,
- (8) B. Pullmann, A. Pullmann, G. Berthier et J. Pontis, J. Chim. Phys. (1952) 49, 20,