

## SYNTHESE D'INDANO CYCLENES

### ETUDE DE LA CYCLISATION D'ACIDES $\omega$ -(INDANYL-1) ALCANOÏQUES

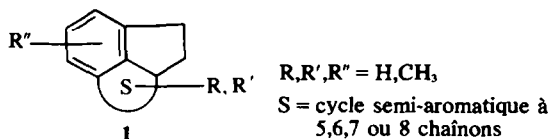
R. GRUBER, P. CAGNIANT et D. CAGNIANT\*

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Metz 57000, Metz, France

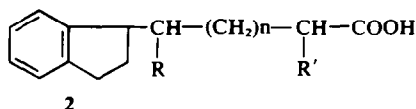
(Received in France 21 March 1974; Received in the UK for publication 26 April 1974)

**Résumé**—Les auteurs étudient la cyclisation des acides  $\omega$ -(indanyl-1) alcanoïques au moyen de l'acide polyphosphorique. Selon l'acide envisagé on obtient un mélange en proportions variables des cétones à annélation angulaire et linéaire.

Dans le cadre d'une étude consacrée à la synthèse et à la réactivité de composés polycycliques de structure générale 1,<sup>†</sup> nous avons été



amenés à envisager la cyclisation des acides  $\omega$ -(indanyl-1) alcanoïques de structure 2 au moyen de l'acide polyphosphorique (APP).



- 2a: n = 1; R = R' = H  
2b: n = 1; R = CH<sub>3</sub>, R' = H  
2c: n = 2; R = R' = H  
2d: n = 2; R = H, R' = CH<sub>3</sub>

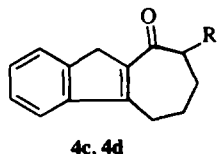
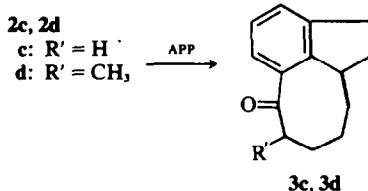
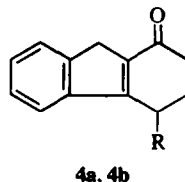
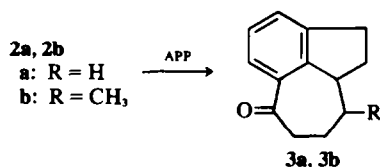
Nous avons pu mettre ainsi en évidence le comportement particulier des acides 2 (n = 1,2) conduisant, à côté des cétones à annélation angulaire attendues 3, aux cétones à annélation linéaire 4.

Les pourcentages respectifs des cétones 3 et 4 sont fonction de la valeur de n:<sup>‡</sup>

	3	4
n = 1	40-60	60-40
n = 2	0-30	100-70

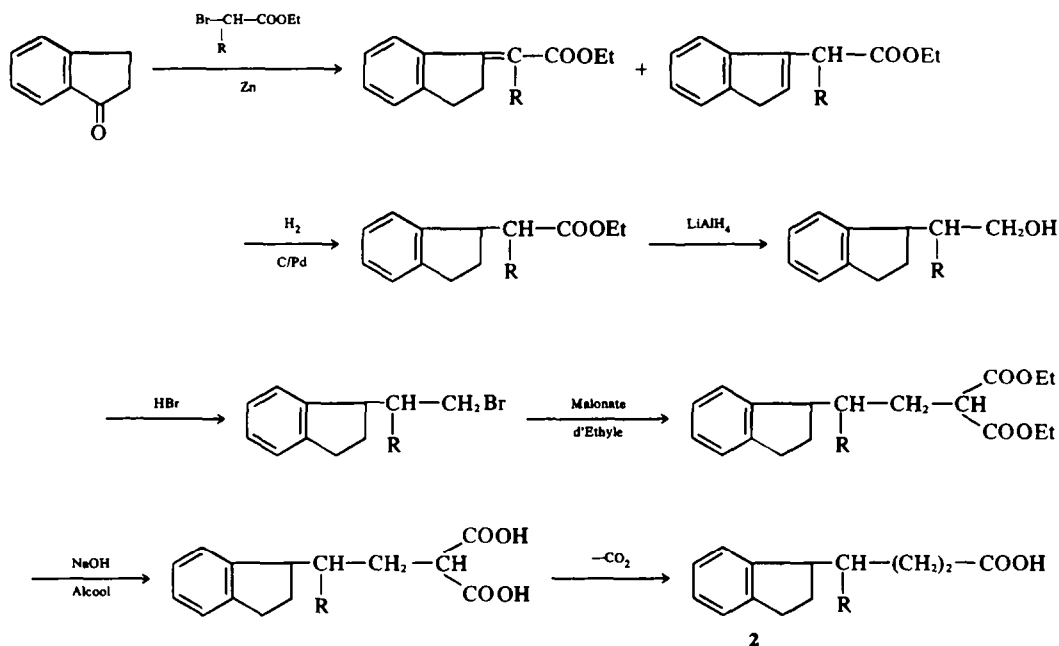
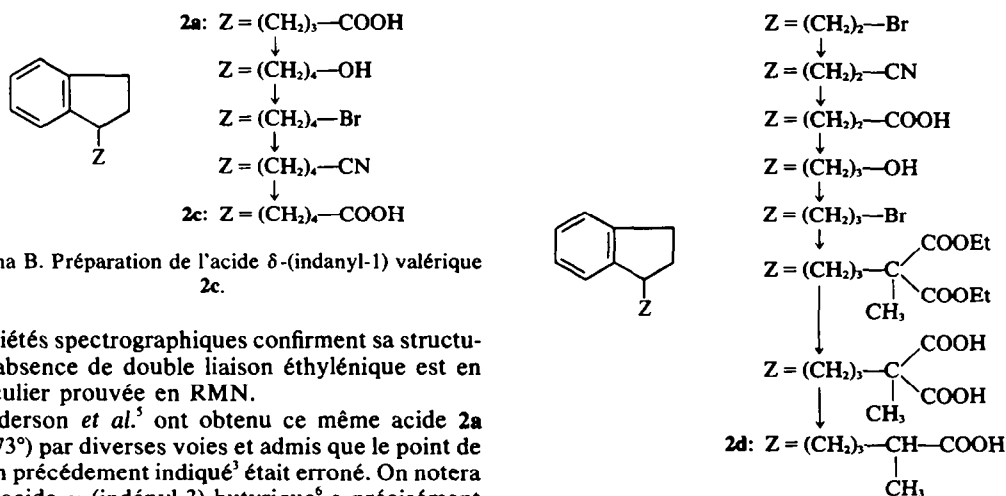
\*R. Gruber Thèse de Doctorat de III<sup>ème</sup> Cycle en préparation

‡La cyclisation des acides correspondant à n = 0 (1, 2) conduit à une structure univoque 3



Les acides  $\omega$ -(indanyl-1) alcanoïques 2 ont été préparés à partir de l'indanone selon les schémas A (acides 2a et 2b), B (acide 2c) et C (acide 2d) par des voies classiques.

L'obtention de l'acide 2a a déjà suscité quelques commentaires.<sup>4,5</sup> Préparé selon le même processus par Von Braun,<sup>3</sup> cet acide est décrit comme fondant à 92° alors que l'échantillon obtenu au cours de cette étude a un point de fusion net à 73° et ses

Schéma A. Préparation des acides  $\gamma$ -(indanyl-1) butyrique **2a** et  $\gamma$ -(indanyl-1) valérique **2b**.(a: R=H, b: R=CH<sub>3</sub>)Schéma B. Préparation de l'acide  $\delta$ -(indanyl-1) valérique **2c**.Schéma C. Préparation de l'acide  $\alpha$ -méthyl  $\delta$ -(indanyl-1) valérique **2d**.

propriétés spectrographiques confirmer sa structure: l'absence de double liaison éthylénique est en particulier prouvée en RMN.

Anderson *et al.*<sup>5</sup> ont obtenu ce même acide **2a** (F = 73°) par diverses voies et admis que le point de fusion précédemment indiqué<sup>3</sup> était erroné. On notera que l'acide  $\gamma$ -(indényl-3) butyrique<sup>6</sup> a précisément un point de fusion de 92°. Il est vraisemblable d'admettre qu'il correspond à l'acide isolé par von Braun.

Sa formation résulterait d'une hydrogénation incomplète du mélange des esters. La cyclisation du chlorure de l'acide **2a**, au moyen de AlCl<sub>3</sub>, a été décrite<sup>3</sup> comme conduisant à l'oxo-6 hexahydro-2,2a,3,4,5,6 1H benzo [c, d] azulène **3a** composé liquide, avec 15% de rendement.

Dans une étude préliminaire<sup>4</sup> nous avons constaté que la cyclisation de l'acide **2a** au moyen de l'APP conduisait en fait à un mélange de deux

composés cétoniques cristallisés séparés par cristallisation fractionnée grâce à leur différence de solubilité dans l'alcool et l'éther de pétrole. Les données analytiques et spectrographiques nous ont conduit à attribuer au composé F = 39–40° la structure attendue **3a** et au composé F = 106° celle de l'oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 fluorène **4a**. Ce dernier est en effet identique (UV, PF) à la cétone obtenue par Howell *et al.*<sup>5</sup> par cyclisation de l'acide  $\gamma$ -

(indényl-3) butyrique. L'obtention de fluorène après réduction de la cétone **4a** ( $\text{NaBH}_4$ ), déshydratation (1 goutte APP) et aromatisation (Se à  $320^\circ$ ) apporte une confirmation de structure supplémentaire.

Tout récemment Anderson *et al.*<sup>5</sup> ont publié des résultats identiques et montré que si la cyclisation du chlorure de l'acide **2a** au moyen de la méthode des hautes dilutions ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ) conduisait à la cétone **3a** avec un rendement de 52%, la cyclisation de l'acide au moyen de l'APP donnait le mélange des cétones **3a** ( $F = 40-41,5^\circ$ , 46%) et **4a** ( $F = 106-106,5^\circ$ , 22%). D'après<sup>5</sup> les rendements en **4a** seraient fonction de la qualité de l'acide polyphosphorique et sa formation serait due à la présence d'acide  $\gamma$ -(indényl-3) butyrique, obtenu aux dépens de l'acide **2a** par élimination d'un ion hydrure à partir du carbone benzylique tertiaire.

Nous avons observé la même réaction lors de la cyclisation de l'acide  $\gamma$ -(indanyl-1) valérique **2b**. Par chromatographie sur couche mince de gel de silice, le méthyl-3 oxo-6 hexahydro-2,2a,3,4,5,6 *1H* benzo [c, d] azulène **3b** liquide a été séparé du méthyl-4 oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 fluorène **4b** cristallisé. Ce dernier composé a été identifié par ses propriétés analytiques et spectrographiques. Il est intéressant de constater que la cyclisation des

acides homologues supérieurs ( $n = 2$ ) (**2c** et **2d**) conduit à une prépondérance de la cétone linéaire **4**.

C'est ainsi que l'acide  $\delta$ -(indanyl-1) valérique **2c** conduit à l'oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 *5H* cyclohepta [b] indène **4c**, obtenu directement par recristallisation du mélange brut réactionnel. La chromatographie sur colonne d'alumine du résidu des eaux mères de cristallisation a permis l'isolement sous forme liquide de l'hexahydro-2a,3,4,5,6,7 oxo-7 cycloocta [c, d] indane **3c**.

A partir du produit de cyclisation de l'acide  $\alpha$ -méthyl  $\delta$ -(indanyl-1) valérique **2d** nous n'avons pu isoler que le méthyl-2 oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 *5H* cyclohepta [b] indène **4d**. La cétone **3d** n'a pu être décelée.

#### Etude UV et RMN

La structure des cétones **3c**, **4c** et **4d** résulte des données analytiques et spectrographiques UV, IR, RMN. Les cétones **3** et **4** sont aisément différenciées par leurs spectres UV (Tableau 1).

De même en RMN (Tableau 2) les cétones **4** sont immédiatement identifiables grâce au groupement méthylénique en-9 (ou en -10) qui apparaît sous forme de triplet (**4a**, **4c**, **4d**) ou de doublet (**4b**) par suite du couplage avec les (ou)le protons en-4 (**4a**, **4b**) ou en -5 (**4c**, **4d**).

Tableau 1. Spectres UV des cétones **3** et **4** dans l'éthanol  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ )

<b>3a</b>	242(3.92) 294-299(3.59)	<b>4a</b>	232(3.80) 238(3.93) 302(4.31)
	(5*) 243(4.03) 291(3.77) (322) (1.95)		(5*) 232(4.07) 238(4.07) (290) (4.29)
			296(4.30) (307) (4.16)
<b>3b</b>	248(3.94) 296(3.33)	<b>4b</b>	230(3.83) 238(3.81) 302(4.15)
<b>3c</b>	252(3.94) 299(3.30)	<b>4c</b>	232(3.89) 240(3.87) 302(4.27)
		<b>4d</b>	232 239 300

\*Solvant: cyclohexane. Les  $\lambda$  max indiquées ( ) représentent les épaulements.

†Spectre qualitatif.

Tableau 2.  $\delta$  ppm des protons des cétones **3** et **4**

	H <sub>7</sub>	H <sub>8,9</sub>	H <sub>2a</sub>	H <sub>1,5</sub>	H <sub>2,3,4</sub>	CH—CH <sub>3</sub>
<b>3a</b>	7.5(m)	7.20(m)		1.3-3.5(m)		
<b>3b</b>	7.5(m)	7.1(m)	{ 3.70(t) 3.75(t)	2.5-3(m)	1.4-2.4(m)	1(d) (J = 5.3) 0.6(d) (J = 6.65)
<b>3c</b>	H <sub>7</sub> 7.85(m)	H <sub>9,10</sub> 7.30(m)	H <sub>2a</sub> 4(m)	H <sub>1,2,3,4,5,6</sub> 1.3-3.5(m)		
<b>4a</b>	H <sub>5,6,7,8</sub> 7.21(m)	H <sub>9</sub> 3.48(t) (J = 2.5)	H <sub>4</sub> 2.75(m)	H <sub>2</sub> H <sub>3</sub> 2.3(m)		CH—CH <sub>3</sub>
<b>4b</b>	7.15(m)	3.38(d) (J = 2)	3.00(m)	2.38(m) 2.30(m)		1.35(d) (J = 7)
<b>4c</b>	H <sub>6,7,8,9</sub> 7.15(m)	H <sub>10</sub> 3.45(t) (J = 2)	H <sub>2,5</sub> 2.75(m)	H <sub>3</sub> H <sub>4</sub> 1.95(m)		
<b>4d</b>	7.10(m)	3.48(t) (J = 2)	2.80(m)	1.82(m)		

\*Le massif correspondant à H<sub>7</sub> (**3a** et **3b**) et H<sub>6</sub> (**3c**) est en fait un doublet de doublets (J<sub>6</sub> = 8, J<sub>m</sub> = 2).

La présence dans le spectre de la cétone **3b** des deux doublets CH-CH<sub>3</sub> avec deux constantes de couplage différentes (5.3 et 6.65 Hz) et deux triplets (J = 8 Hz) pour le proton H<sub>2a</sub>, caractérise l'existence d'un mélange de deux diastéréoisomères. Les constantes de couplage sont en accord avec les conformations relevées Figures 1 et 2.

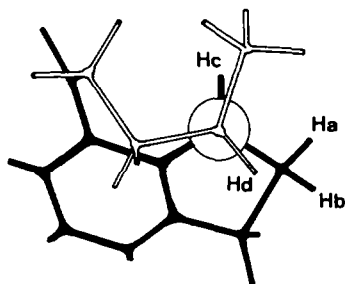


Fig 1

$$\widehat{Hc, Hd} = 142^\circ J = 8 \text{ Hz}, \widehat{Hc, Ha} = 0^\circ J = 8 \text{ Hz}$$

$$\widehat{Hc, Hb} = 110^\circ J = 0 \text{ Hz}, J_{Hd, CH_3}^* = 6.65 \text{ Hz}$$

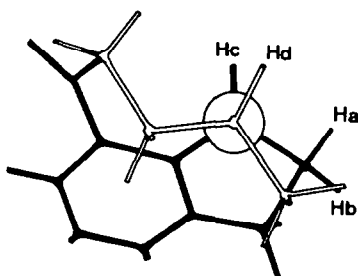


Fig 2

$$\widehat{Hc, Hd} = 30^\circ J = 8 \text{ Hz}, \widehat{Hc, Ha} = 0^\circ J = 8 \text{ Hz}$$

$$\widehat{Hc, Hb} = 110^\circ J = 0 \text{ Hz}, J_{Hd, CH_3}^* = 5.3 \text{ Hz}$$

On notera que l'acide **2b** existe aussi sous forme d'un mélange de diastéréoisomères caractérisés par les deux doublets CH-CH<sub>3</sub> (J = 6.65 Hz).

Dans le but d'une confirmation par voie chimique de la structure attribuée à la cétone **4c** tous les essais tentés pour aboutir au benzo [a] azulène à partir de **4c** (réduction en alcool par NaBH<sub>4</sub>, déshydratation par une goutte d'APP, déshydrogénation sur Se ou charbon palladié) ont échoué.

\*Attribution proposée par analogie avec la série cyclohexanique dans laquelle  $J_{H, CH_3}^* \text{ axial} > J_{H, CH_3}^* \text{ équatorial}$ .<sup>7,8</sup>

†Abréviations utilisées = Rdt: rendement, a: alcool, b: benzène, e: éther de pétrole, b-e: mélange benzène-éther de pétrole. DNPh: Dinitro-2,4 phénylhydrazine.

## PARTIE EXPERIMENTALE†

Les spectres de RMN ont été établis dans le CCl<sub>4</sub> à 60 MHz sur un spectromètre Perkin Elmer R12. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS (référence interne). Les spectres UV sont déterminés dans l'éthanol sur un spectromètre Beckmann DB, les spectres IR en solution dans le CS<sub>2</sub> sur un spectromètre Beckmann IR5A. Les points d'ébullition de fusion ne sont pas corrigés. Les analyses ont été effectuées au laboratoire sur microanalyseur CHN Hewlett-Packard.

### Acides ω-(indanyl-1) Alcanoïques

Acide γ-(indanyl-1) butyrique **2a**: préparé selon,<sup>3</sup> F 73° (F 73°). Amide, cristaux incolores (b-e), F 101° (F 95-96°).

Acide γ-(indanyl-1) valérique **2b**: La condensation de l'indanone avec l'α-bromopropionate d'éthyle a conduit à l'acide **2b** dans les mêmes conditions opératoires que pour l'acide précédent<sup>3,5</sup> via les intermédiaires ci-après:

α-(indényl-3) propionate d'éthyle et α-(indénylidène-1) propionate d'éthyle Le mélange d'esters brut obtenu par réaction de Reformatsky (10% d'ester exo, 90% ester endo, établi au vu des spectres de RMN) a été soumis à l'hydrogénation (H<sub>2</sub>, C/Pd à 15%, 75°, 40 atm dans l'éthanol, 3h).

α-(indanyl-1) propionate d'éthyle. Liquide incolore E<sub>15</sub> 152°, (trouvé % C, 76.60; H, 8.16, calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, C, 77.03; H, 8.31) (Rdt: 93%).

Acide α-(indanyl-1) propionique correspondant. Paillettes incolores (b-e) F 72° (trouvé % C, 75.52; H, 7.34, calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, C, 75.76; H, 7.42) (Rdt: 91%).

Amide: paillettes incolores (b-e) F 121° (trouvé % C, 75.81; H, 7.88; N, 7.29, calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON, C, 76.15; H, 7.99; N, 7.40).

β-(indanyl-1) propanol Obtenu par réduction (LiAlH<sub>4</sub>) des ester et acide précédents. Liquide incolore E<sub>15</sub> 157°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5449, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.047 (trouvé % C, 81.28; H, 9.11, calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O, C, 81.77; H, 9.15) (Rdt: 96%).

Bromure de β-(indanyl-1) propyle Liquide incolore obtenu par action de HBr fumant à 60% dans l'acide acétique. E<sub>15</sub> 145° (Rdt 67%).

Dicarbéthoxy-1,1-(indanyl-1)-3 butane Obtenu de façon classique par addition du bromure au malonate d'éthyle sodé dans l'alcool absolu. Liquide incolore, E<sub>15</sub> 208°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4990, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.061 (trouvé % C, 71.77; H, 8.06, calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, C, 71.67; H, 8.23) (Rdt 62%).

Acide malonique Cristaux incolores (b-e) F 117.5° (trouvé % C, 68.68; H, 6.92, calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, C, 68.80; H, 6.83).

L'acide γ-(indanyl-1) valérique **2b** obtenu par décarboxylation de l'acide malonique **7**, liquide visqueux E<sub>15</sub> 198°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5401 (trouvé % C, 77.59; H, 8.51, calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, C, 77.03; H, 8.31) (Rdt 84%). Amide: Cristaux incolores (b-e) F 94° (trouvé % 77.31; H 8.83; N 6.44 calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON, C, 77.38; H, 8.81; N, 6.45.)

### Acide δ-(indanyl-1) valérique **2c**

δ-(indanyl-1) butanol Obtenu par réduction de l'acide **2a** au moyen de LiAlH<sub>4</sub>, l'alcool est un liquide incolore E<sub>15</sub> 170°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5352, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.012 (trouvé % C, 82.19; H, 9.43, calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, C, 82.06; H, 9.45% (Rdt 90%).)

Bromure de δ-(indanyl-1) butyle Obtenu à partir de l'alcool dans les conditions décrites à propos du bromure: liquide incolore E<sub>15</sub> 184°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5505, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.248 (trouvé %

C, 61-99; H, 6-71, calculé pour  $C_{13}H_{17}Br$ , C, 61-67; H, 6-77% (Rdt 88%).

$\delta$ -(indanyl-1) valéronitrile Préparé par action du cyanure de sodium sur le bromure dans l'acétone: liquide incolore,  $E_{15}$  181°,  $n_D^{20}$  1.5292,  $d_4^{20}$  1.004 (trouvé % C, 84-19; H, 8-48; N, 6-84, calculé pour  $C_{14}H_{17}N$ , C, 84-37; H, 8-60; N, 7-03%. (Rdt 97%).

Acide  $\delta$ -(indanyl-1) valérique 2c En hydrolysant le nitrile au moyen de la potasse alcoolique, nous avons abouti à l'acide 2c cristaux incolores (e) F 32°,  $E_{15}$  188°, trouvé % C, 77-57 H, 8-40, calculé pour  $C_{14}H_{18}O_2$ , C, 77-03; H, 8-31% (Rdt 77%).

Amide Cristaux incolores (b-e) F 79°, trouvé % C, 77-29; H, 8-83; N, 6-48, calculé pour  $C_{14}H_{19}ON$ , C, 77-38; H, 8-81; N, 6-45%

#### Acide $\alpha$ méthyl $\delta$ -(indanyl-1) valérique 2d

$\beta$ -(indanyl-1) propionitrile Obtenu dans les mêmes conditions que le nitrile à partir du bromure: liquide incolore  $E_{15}$  152°,  $n_D^{20}$  1.5431,  $d_4^{20}$  1.056, trouvé % C, 84-65; H, 7-80; N, 7-98, calculé pour  $C_{12}H_{13}N$ , C, 84-17; H, 7-65; N, 8-18% (Rdt 87%).

Acide  $\beta$ -(indanyl-1) propionique Obtenu par hydrolyse du nitrile: cristaux incolores (e) F 51° (F = 50°).

Amide cristaux incolores (b-e) F 97° (F = 90°).

$\gamma$ -(indanyl-1) propanol La réduction (LiAlH<sub>4</sub>) de l'acide conduit à un liquide incolore  $E_{15}$  172°,  $n_D^{20}$  1.5454,  $d_4^{20}$  1.039, trouvé % C, 81-80, H, 8-91, calculé pour  $C_{12}H_{16}O$ , C, 81-77% H, 9-15% (Rdt 90%). Phényl-uréthane aiguilles incolores (b-e) F 84°, trouvé % C, 77-90; H, 7-17; N, 4-84, calculé pour  $C_{15}H_{21}O_2N$ , C, 77-26; H, 7-17; N, 4-74%.

$\alpha$ -naphthyluréthane cristaux beiges (b-e) F 153°, trouvé % C, 80-50; H, 6-63; N, 4-20, calculé pour  $C_{23}H_{23}O_2N$ , C, 79-97; H, 6-71 N, 4-06%.

Bromure de  $\gamma$ -(indanyl-1) propyle Liquide incolore  $n_D^{20}$  1.5618 trouvé % C, 60-56; H, 6-13, calculé pour  $C_{12}H_{15}Br$ , C, 60-26; H, 6-32% (Rdt 92%).

Dicarbéthoxy-2,2-(indanyl-1)-5 pentane Obtenu par chauffage du bromure avec le méthylmalonate d'éthyle sodé, dans le xylène: liquide incolore  $n_D^{20}$  1.5007,  $d_4^{20}$  1.050, trouvé % C, 71-64; H, 8-43, calculé pour  $C_{20}H_{28}O_4$ , C, 72-26; H, 8-49% (Rdt 78%).

Acide malonique Cristaux incolores (b-e) F 128°, trouvé % C, 70-06; H, 7-47, calculé pour  $C_{14}H_{20}O_4$ , C, 69-54; H, 7-30% (Rdt 95%).

Acide  $\alpha$  méthyl  $\delta$ -(indanyl-1) valérique 2d Obtenu par décarboxylation de l'acide malonique liquide incolore  $n_D^{20}$  1.5222,  $d_4^{20}$  1.026, trouvé % C, 78-20; H, 8-84, calculé pour  $C_{15}H_{20}O_2$ , C, 77-55; H, 8-68% (98%). Amide: cristaux incolores (b-e) F 95°, trouvé % C, 78-78; H, 9-47; N, 6-13, calculé pour  $C_{15}H_{21}ON$ , C, 77-88; H, 9-15; N, 6-05%.

#### Cyclisation des acides $\omega$ -(indanyl-1) alcanoniques au moyen de l'acide polyphosphorique (APP)

Mode opératoire général. L'acide à cycliser est chauffé dans 10 fois son poids d'APP\* au bain-marie à 90°. Le temps de chauffage optimum est de 1 h à 2 h. Après

\*Préparé par chauffage de 850 g de  $P_2O_5$  anhydre avec 1000 g de  $H_3PO_4$  pur, jusqu'à obtention d'une phase liquide homogène.

†Ce point de fusion sur plusieurs degrés s'explique par la présence des deux diastéréoisomères.

décomposition dans l'eau glacée suivie d'extraction à l'éther on lave à la soude, à l'eau, sèche et évapore le solvant.

#### Cyclisation de l'acide $\gamma$ -(indanyl-1) butyrique 2a

Oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 fluorène 4a et oxo-6 hexahydro-2,2a,3,4,5,6 1H benzo [c, d] azulène 3a A partir de 20 g d'acide 2d on obtient 9.5 g de fraction cétonique partiellement cristallisée. Après essorage et recristallisation dans l'éther de pétrole de la partie solide ainsi isolée on obtient la cétone 4a pure = F 106° (F 106-106.5°); IR ( $\nu$  CO  $cm^{-1}$  1660,  $\gamma$  CH  $cm^{-1}$  720, 758); trouvé % C, 84-76; H, 6-73, calculé pour  $C_{13}H_{12}O$ , C, 84-75; H, 6-57%. DNPh (a-b) F 240°, trouvé % C, 63-57; H, 4-76; N, 15-04, calculé pour  $C_{15}H_{16}O_2N$ , C, 62-63; H, 4-43; N, 15-38%. Le résidu liquide, mélange des cétones 3a et 4a, cristallise immédiatement par trituration dans l'alcool. Par recristallisation fractionnée, alternativement dans l'alcool et l'éther de pétrole, les deux cétones ont pu être ainsi séparées pures (finalement 3.5 g de 3a pour 5 g de 4a). Cétone 3a F 40° (F 40-41.5°); IR ( $\nu$  CO  $cm^{-1}$  1675, 1709 (CCl<sub>4</sub>),  $\gamma$  CH  $cm^{-1}$  745, 783); trouvé % C, 83-84; H, 7-10, calculé pour  $C_{13}H_{14}O$ , C, 83-83; H, 7-58%. Oxime Cristaux incolores (b-e) F 152°, (143°) trouvé % C, 78-68 H, 7-34; N, 6-97, calculé pour  $C_{13}H_{15}ON$ , C, 77-58; H, 7-51; N, 6-96%. DNPh (a-b) F 146.5°, trouvé % C, 62-19; H, 4-81; N, 14-90, calculé pour  $C_{15}H_{16}O_2N$ , C, 62-28; H, 4-95; N, 15-29%.

#### Cyclisation de l'acide $\gamma$ -(indanyl-1) valérique 2b

Méthyl-3 oxo-6 hexahydro-2,2a,3,4,5,6 1H benzo [c, d] azulène 3b et méthyl-4 oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 fluorène 4b.

En partant de 3 g d'acide, nous avons obtenu 1.5 g de fraction cétonique liquide brute qui ont été soumis à la chromatographie sur couche mince (40 plaques 20 x 20 recouvertes de Kieselgel 60PF254, Merck, activé pendant une heure à 100°; solvant: mélange de cyclohexane (15%), benzène (45%), éther de pétrole (30%) et acétate d'éthyle (10%). Les zones révélées sous UV sont découpées et extraites au méthanol, nous avons ainsi isolé 700 mg de cétone 3b (tache supérieure) et 450 mg de cétone 4b (tache inférieure).

Cétone 3b, liquide,  $n_D^{20}$  1.5764; IR ( $\nu$  CO  $cm^{-1}$  1680,  $\gamma$  CH  $cm^{-1}$  749, 782); trouvé % C, 83-79; H, 8-05, calculé pour  $C_{14}H_{16}O$ , C, 83-96; H, 8-05%. Cétone 4b. Cristaux incolores (b-e) F 39-41°; IR ( $\nu$  CO  $cm^{-1}$  1660,  $\gamma$  CH  $cm^{-1}$  723, 768); trouvé % C, 85-18; H, 7-38, calculé pour  $C_{14}H_{16}O$ , C, 84-81; H, 7-12%.

#### Cyclisation de l'acide $\delta$ -(indanyl-1) valérique 2c

Hexahydro-2a,3,4,5,6,7 oxo-7 cycloocta [c, d] indane 3c et Oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 5H cyclohepta [b] indène 4c Tous les essais effectués dans des conditions de durée de chauffage différentes ont conduit à une fraction cétonique cristallisée (6 g). Par recristallisation de l'éther de pétrole, 3 g de cétone 4c pure ont été isolés. Les eaux mères de recristallisation ont été soumises à une chromatographie sur colonne d'alumine (50 g d'alumine neutre d'activité 1 Merck pour 1 g de mélange) avec élution successivement par: éther de pétrole, benzène, éther anhydre, méthanol. Nous avons ainsi séparé 1 g de cétone 4c et 1-2 g de cétone 3c.

Cétone 3c, liquide incolore,  $n_D^{20}$  1.5855; IR ( $\nu$  CO  $cm^{-1}$

1660,  $\gamma$  CH  $\text{cm}^{-1}$  741,757); trouvé % C, 83·47; H, 7·81, calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ , C, 83·96; H, 8·05%.

Cétone **4c** cristaux incolores (e) F 110°; IR ( $\nu$  CO  $\text{cm}^{-1}$  1635,  $\gamma$  CH  $\text{cm}^{-1}$  710,750); trouvé % C, 85·48; H, 7·14, calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ , C, 84·81; H, 7·12%.

*Cyclisation de l'acide  $\alpha$  méthyl  $\delta$ -(indanyl-1) valérique 2d-méthyl-2 oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 5H cyclohepta [b] indène 4d*

La cyclisation de 6 g d'acide **2d** a conduit à 1 g de fraction cétonique (la majeure partie de l'acide n'ayant pas réagi a pu être récupérée inaltérée) qui a été soumise à une chromatographie sur couche mince dans les conditions décrites à propos du mélange des cétones **3b** et **4b**. Nous avons ainsi isolé environ 150 mg de cétone **4d**. La cétone **3d** n'a pu être identifiée.

Cétone **4d**, liquide très visqueux; IR ( $\nu$  CO  $\text{cm}^{-1}$  1650,  $\gamma$  CH  $\text{cm}^{-1}$  706,746).

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>J. von Braun et J. Reutter, *Ber.* **59**, 1972 (1926)
- <sup>2</sup>M. F. Besse, *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Université de Metz, (1969)
- <sup>3</sup>J. von Braun et E. Rath, *Ber.* **60**, 1182 (1927)
- <sup>4</sup>R. Gruber, *Diplôme d'Etudes Approfondies*, Université de Metz, (1970)
- <sup>5</sup>A. G. Anderson, Jr., G. M. Masada, A. F. M. Montana, *J. Org. Chem.* **38**, 1439 (1973)
- <sup>6</sup>F. H. Howell et D. A. H. Taylor, *J. Chem. Soc.* 3011 (1957)
- <sup>7</sup>E. G. Garbisch et D. B. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3228 (1963)
- <sup>8</sup>F. A. L. Anet, *Can. J. Chem.* **39**, 2262 (1961)