

209. Etude de l'action de l'oxyde d'azote (III) sur l'indène et ses homologues

par Maurice Colette¹⁾ et Roger Perrot

Laboratoire de Chimie Générale, 32, rue Mégevand, F-25000 Besançon

(15. VI. 76)

Addition of nitrogen trioxide to indene and alkylindenes

Summary

N_2O_3 adds to indene and homologous yielding pseudonitrosites which are converted to aminoindenes. Treatment of the pseudonitrosites with alcoholic potassium hydroxide gives the correspondent nitroindenes.

En faisant agir N_2O_3 sur l'indène et quelques alkylindènes nous avons voulu connaître le rôle que pouvait avoir un groupe alkyle, en fonction de la position qu'il occupe sur le noyau indénique, sur l'addition de ce réactif. Nous avons pu constater que ce rôle était insignifiant lorsque le groupe alkyle n'est pas fixé en C(2) ou en C(3). Par contre, cette influence est grande lorsqu'il s'y trouve. Fixé sur le C(2), il stabilise le pseudo-nitrosite isolé et améliore son rendement; sur le C(3), il empêche la formation du composé solide.

L'action de l'hydroxyde de potassium alcoolique suivie d'un entraînement à la vapeur d'eau sur les précipités de pseudo-nitrosites et sur leurs solutions mères ainsi que sur les solutions vertes résultant de l'action de N_2O_3 sur les alkyl-3-indènes conduit aux alkylnitroindènes. Ceux-ci sont également isolés à partir des pseudo-nitrosites par voie indirecte, en passant par l'intermédiaire des acétates d'alkyl-nitroindanyles. Ces composés sont obtenus par action de l'anhydride acétique sur les pseudo-nitrosites correspondants suivie de décomposition par un hydroxyde alcalin.

Les précipités de pseudo-nitrosites sont isomérisés en alkylnitroindanone-oximes par chauffage dans l'alcool éthylique. Cette isomérisation a pour conséquence la plus remarquable de conserver les deux groupements azotés sur la molécule. En effet, par hydrogénation catalytique, les alkylnitroindanone-oximes donnent les diamines indaniques alors que les pseudo-nitrosites conduisent aux monoamines correspondant à la réduction du groupe nitro (on obtient les mêmes amines indaniques par réduction des alkylnitroindènes).

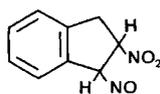
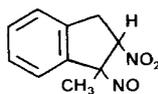
1. Action de l'oxyde d'azote(III) sur les hydrocarbures indéniques. Obtention des pseudo-nitrosites. – Si on mélange en quantités équimoléculaires du monoxyde et du dioxyde d'azote, ils réagissent selon $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$. D'autre part, le monoxyde

¹⁾ Extrait de la thèse de doctorat ès Sciences physiques de M. Colette, Université de Besançon n° 53 (1971).

d'azote réduit le peroxyde d'azote liquide $2\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_3$. Pour avoir l'oxyde d'azote(III) *Klamann et al.* [1] oxydent le monoxyde d'azote à moitié avec la quantité d'air calculée.

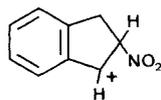
Dans notre tube-laboratoire [2], nous plaçons environ 10 g d'hydrocarbure indénique dissous dans 20 cm³ d'éther anhydre. Nous refroidissons ce mélange en dessous de -30° et envoyons les vapeurs nitreuses en maintenant une forte agitation. Dans le tube d'arrivée des gaz se condensent alors des gouttelettes bleu foncé d'oxyde d'azote[III] qui se dissolvent dans l'éther. Au bout d'un temps variable il apparaît (ou non) des flocons blanchâtres qui s'épaississent lentement.

Wallach [3], en 1904, a fait agir N_2O_3 sur l'indène et le méthyl-3-indène. S'il a réussi à isoler le composé nitrosnitré de l'indène il a échoué pour le second. En soumettant le précipité obtenu et les solutions-mères à l'action de l'hydroxyde de potassium alcoolique, suivie d'un entraînement à la vapeur, il a isolé les nitroindènes correspondants ayant leur groupement nitro fixé sur le même atome de carbone que les composés nitrosnitrés. En conséquence, il a donné à ceux-ci les formules **1** et **2** respectivement.

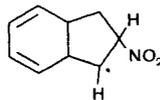
**1****2**

Ces formules sont exactes que l'on admette un processus d'addition ionique selon *Levy & Scaife* [4] ou radicalaire selon *Shechter* [5].

Si N_2O_3 s'ionise pour donner des anions hyponitrites monomères et des cations nitronium selon l'équation suivante: $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}^- + \text{NO}_2^+$, l'attaque par la particule électrophile NO_2^+ sur l'indène donnera naissance à des carbocations intermédiaires dont le plus stable est le carbocation en résonance avec le noyau benzénique (formule A): N_2O_3 se fixera donc sur l'indène suivant le schéma de *Wallach*. Le radical NO_2



(A)

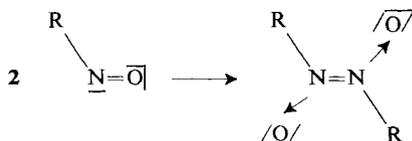


(B)

se fixera en premier lieu, selon *Shechter* [5], sur la double liaison éthylénique (général pour les oléfines), formule B. N_2O_3 se fixera comme précédemment.

On obtient toujours le composé nitrosnitré appelé aussi pseudo-nitrosite, mais on n'a jamais isolé de nitrosnitrite appelé nitrosite vrai.

Nos composés nitrosnitrés comme tous les composés C-nitrosés, se présentent à l'état solide sous forme de cristaux incolores et donnent des solutions et une phase fondue colorées en vert bleu-intense. Seuls les monomères sont responsables des colorations observées, les cristaux incolores étant les dimères, ayant la structure de composés dioxodiazéniques (appelés souvent encore improprement dioxoazoïques ou azodioxy), ce qui est vérifié par étude spectrale infrarouge.



La stabilité des pseudo-nitrosites de l'indène, du méthyl-2- et du méthyl-3-indène, varie considérablement d'un cas à l'autre.

Le composé nitrositré obtenu à partir du méthyl-2-indène forme des cristaux blancs et présente un point de fusion net. Il est très stable et se conserve à la température ordinaire. Celui dérivé de l'indène cristallise facilement lui aussi. Son point de fusion est net; il devient lentement jaunâtre même conservé au froid. Quant à celui qui correspond au méthyl-3-indène on ne peut pas l'obtenir sous forme dimérisée, c'est-à-dire cristallisée.

Les pseudo-nitrosites forment des cristaux blancs, généralement stables. Le rendement de la réaction ne dépasse pas 40%. On a constaté que l'on pouvait améliorer celui-ci d'environ 10% en filtrant à mi-réaction le pseudo-nitrosite formé. Un excès de réactif semble donc détruire en partie le dimère. Ce phénomène a déjà été observé pour beaucoup de nitrosochlorures et de pseudo-nitrosites [6].

Pseudo-nitrosites d'indènes. - *Pseudo-nitrosite de l'indène (1)*. A partir de 10 g d'indène on isole à -40° , 6,3 g de produit (38%); F. $107-109^\circ$ (Litt. 109° [3]). - IR.: 1200, 1380, 1550.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	Calc.	C 56,24	H 4,17	N 14,58	O 25,01%
(192)	Tr.	„ 56,85	„ 4,56	„ 14,68	„ 25,65%

Pseudo-nitrosite du méthyl-1-indène (3). A partir de 10 g de méthyl-1-indène on isole, à -50° , 5,1 g de produit (32%), F. 109° . - IR.: 1195, 1390, 1550.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	Calc.	C 58,25	H 4,85	N 13,60	O 23,30%
(206)	Tr.	„ 58,39	„ 5,17	„ 13,64	„ 23,45%

Pseudo-nitrosite du méthyl-2-indène (4). 10 g de méthyl-2-indène donnent à -40° 6,8 g de produit (43%), F. 98° . - IR.: 1190, 1390, 1550.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	Calc.	C 58,25	H 4,85	N 13,60	O 23,30%
(206)	Tr.	„ 58,00	„ 4,82	„ 13,98	„ 23,63%

Pseudo-nitrosite du méthyl-5-indène (5). 10 g de méthyl-5-indène conduisent à 5,5 g de produit (35%), F. 108° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (206)	Calc.	N 13,60%	Tr.	N 13,28%
--	-------	----------	-----	----------

Pseudo-nitrosite du méthyl-6-indène (6). 5,6 g de produit (36%), F. 110° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (206)	Calc.	N 13,60%	Tr.	N 13,64%
--	-------	----------	-----	----------

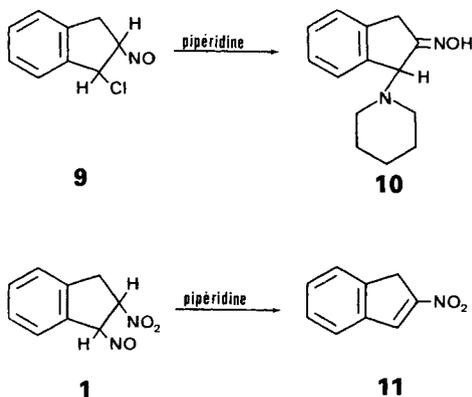
Pseudo-nitrosite du méthyl-7-indène (7). 6,5 g de produit (41%), F. 110° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (206)	Calc.	N 13,60%	Tr.	N 13,40%
--	-------	----------	-----	----------

Pseudo-nitrosite de l'éthyl-2-indène (8). 5,5 g de précipité blanc (35%), F. 96° .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	Calc.	C 60,00	H 5,45	N 12,72	O 21,82%
(220)	Tr.	„ 59,24	„ 5,38	„ 12,57	„ 21,92%

2. Obtention des alkyl-nitroindènes à partir des pseudo-nitrosites. - a) *Action des amines.* Alors que les nitrosochlorures perdent leur atome de chlore, sous forme de chlorure, pour donner des nitrolamines, les pseudo-nitrosites perdent leur groupement nitroso sous forme de monoxyde de diazote [14] pour donner les dérivés nitrés éthyléniques. Le nitrosochlorure de l'indène (9) traité par de la pipéridine conduit à la pipéridino-1-indanone-2-oxime (10) en milieu éthylique [2] [3] [13]. Le pseudo-nitrosite 1 soumis au même traitement donne le nitro-2-indène (11).

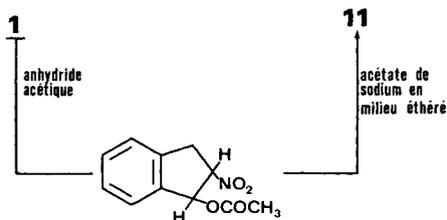


La cyclohexylamine resp. une solution à 5% de potasse caustique alcoolique agissent comme la pipéridine. Ces réactions prouvent donc que dans les composés nitronitrosés indéniques le groupement nitro seul est solidement fixé.

Les précipités de pseudo-nitrosites sont traités par une solution à 5% de potasse caustique alcoolique et soumis ensuite à l'action de la vapeur. Il se forme peu de résines dans le ballon. Les dérivés nitrés cristallisent dans le réfrigérant. Ces grands cristaux hexagonaux jaune pâle sont recristallisés dans le benzène ou l'alcool. En soumettant les solutions-mères débarrassées du précipité de pseudo-nitrosite au même traitement, on obtient encore du nitroindène en quantité moindre (rdt. total bon).

Il en est de même des solutions vertes résultant de l'action de l'oxyde d'azote(III) sur les hydrocarbures indéniques portant un groupe alkyle fixé sur le C(3). Ceci tendrait à prouver que dans le cas de ces hydrocarbures on aurait bien formation de dérivés nitrosnitrés, mais que, par empêchement stérique, la dimérisation, c'est-à-dire l'obtention de pseudo-nitrosite, serait impossible.

b) *Obtention indirecte des nitro-indènes. Passage aux acétates d'alkyl-nitro-indanyles-1.* Nous avons utilisé la méthode de *Kametani & Sugahara* [7] consistant à traiter le pseudo-nitrosite de l'indène par de l'anhydride acétique à froid, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, puis à décomposer l'excès d'anhydride par de la glace. Par extraction à l'éther puis cristallisation dans l'alcool, nous isolons l'acétate de nitro-2-indanyle-1, composé stable de couleur ambrée. Ce composé est dissous ensuite dans l'éther puis chauffé à reflux en présence d'acétate de sodium [8] ou d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2% [7]. Après chauffage, lavage à l'eau, séchage et évaporation on obtient un résidu jaune qu'on cristallise dans le benzène et qui se révèle être le nitro-2-indène (**11**).



Les homologues du nitro-2-indène s'obtiennent avec un bon rendement par les deux méthodes ci-dessus.

c) *L'action directe des vapeurs nitreuses* ($\text{NO} + \text{NO}_2$) sur les indènes dissous dans l'isooctane à 30° (méthode calquée sur celle de *Bonetti et al.* pour les alcènes avec N_2O_4 [15]), donne quelquefois de meilleurs rendements.

d) *Propriétés des alkylnitroindènes obtenus.* Ce sont des composés très stables se présentant sous forme de petits cristaux hexagonaux jaunes. Ils sont le point de départ de nombreuses réactions: par léger chauffage sous faible pression d'hydrogène en présence de nickel de *Raney* ils conduisent facilement aux amines. Par réduction ménagée avec la poudre de zinc en milieu acétique à 30° , ils donnent des oximes. Celles-ci traitées à leur tour par une solution diluée d'acide sulfurique suivie d'un entraînement à la vapeur conduisent aux cétones correspondantes.

Selon la suite de réactions des *schémas 1* et *2* il est possible, par l'intermédiaire des pseudo-nitrosites, de passer de l'indanone-1 (**12**) à une alkyl-1-indanone-2 (**13**) et d'une alkyl-3-indanone-1 (**14**) à une alkyl-1-indanone-2 (**15**).

Schéma 1

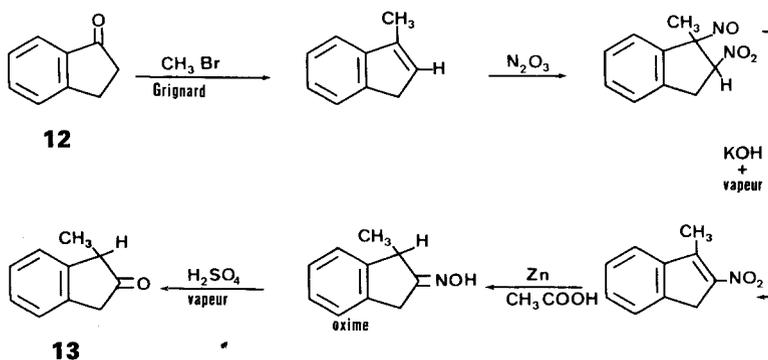
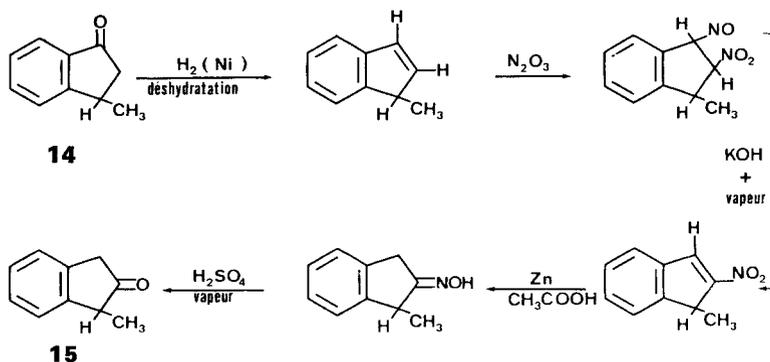


Schéma 2



Ces schémas réactionnels semblent intéressants car les indanones-2 sont d'accès difficile. La quantité de nos produits de départ étant assez limitée nous n'avons réalisé cette réaction jusqu'ici que dans quelques cas (voir p. 2097).

Nitro-indènes isolés. – *Nitro-2-indène (11)*. A partir de 10 g de pseudo-nitrosite (1), par action de l'hydroxyde de potassium alcoolique, suivie d'un entraînement à la vapeur, on isole 5,6 g de (11) (66%), après cristallisation dans l'éthanol, F. 142° (litt.: 145° [7]. – IR.: 1330, 1490, 1600.

$C_9H_7NO_2$	Calc.	C 67,08	H 4,34	N 8,68	O 19,90%
(161)	Tr.	„ 66,94	„ 4,42	„ 8,69	„ 19,34%

Méthyl-3-nitro-2-indène (16) (par isomérisation du méthyl-1-nitro-2-indène voir p. 2096). 10 g du pseudo-nitrosite (3) conduisent par la méthode indiquée (partie de *Schéma 1*) à 5 g de 16 de manière analogue au cas précédent (59%), F. 104°. – IR.: 1325, 1502, 1605.

$C_{10}H_9NO_2$	Calc.	C 68,57	H 5,14	N 8,00	O 18,29%
(175)	Tr.	„ 68,62	„ 5,33	„ 8,07	„ 18,02%

Méthyl-2-nitro-3-indène (17). 10 g du pseudo-nitrosite 4 conduisent de manière analogue au cas précédent à 5,50 g de 17 existant sous la forme aci (64%), F. 136°. – IR.: 990, 1610, 3200.

$C_{10}H_9NO_2$ (175)	Calc.	N 8,00%	Tr.	N 7,80%
-----------------------	-------	---------	-----	---------

Méthyl-5-nitro-2-indène (18). 5 g du pseudo-nitrosite 5 conduisent de manière analogue au cas précédent à 2,9 g de 18 (67%), F. 102°. – IR.: 1325, 1495, 1605.

$C_{10}H_9NO_2$	Calc.	C 68,57	H 5,14	N 8,00	O 18,29%
(175)	Tr.	„ 68,69	„ 4,87	„ 8,09	„ 18,10%

Méthyl-6-nitro-2-indène (19). A partir de 5 g du pseudo-nitrosite 6, on isole de manière analogue au cas précédent à 2,6 g de 19 (62%), F. 104°.

$C_{10}H_9NO_2$ (175)	Calc.	N 8,00%	Tr.	N 7,75%
-----------------------	-------	---------	-----	---------

Méthyl-7-nitro-2-indène (20). 5 g du pseudo-nitrosite 7 donnent de manière analogue au cas précédent 2,40 g de 20 (55%), F. 101°.

$C_{10}H_9NO_2$ (175)	Calc.	N 8,00%	Tr.	N 7,88%
-----------------------	-------	---------	-----	---------

Diméthyl-1,3-nitro-2-indène (21). Par action des vapeurs nitreuses à 40° sur 5 g de diméthyl-1,3-indène en solution dans l'isooctane, on isole 4,30 g de 21 (63%), F. 77°. – IR.: 1340, 1490, 1605.

$C_{11}H_{11}NO_2$	Calc.	C 69,84	H 5,83	N 7,40	O 16,93%
(189)	Tr.	„ 69,82	„ 5,85	„ 7,68	„ 16,96%

Diméthyl-3,5-nitro-2-indène (22). A partir de 5 g de diméthyl-3,5-indène à 40° dans l'isooctane, on isole 3,4 g d'un précipité jaune (22, 52%), F. 118°.

$C_{11}H_{11}NO_2$	Calc.	C 69,84	H 5,83	N 7,40	O 16,93%
(189)	Tr.	„ 69,77	„ 5,73	„ 7,59	„ 16,73%

Diméthyl-3,6-nitro-2-indène (23). 10 g de diméthyl-3,6-indène dissous dans 30 cm³ d'éther anhydre sont soumis à –50° à l'action de N₂O₃. Aucun précipité de pseudo-nitrosite n'apparaît. La solution bleu-vert obtenue est traitée par la potasse caustique alcoolique puis entraînée à la vapeur; on isole 2,5 g de 23, F. 118°.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (189)	Calc.	N 7,40%	Tr.	N 7,18%
--------------------------	-------	---------	-----	---------

Diméthyl-3,7-nitro-2-indène (24). A partir de 10 g de diméthyl-3,7-indène on n'obtient qu'une solution bleu-vert comme dans l'exemple précédent. On isole 3 g de 24, F. 121°.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (189)	Calc.	N 7,40%	Tr.	N 7,25%
--------------------------	-------	---------	-----	---------

Ethyl-3-nitro-2-indène (25) (par isomérisation de l'éthyl-1-nitro-2-indène, voir p. 2096). Le pseudo-nitrosite de l'éthyl-3-indène n'étant pas isolé, le même traitement à la vapeur d'eau portant sur 10 g d'hydrocarbure fournit 2 g de 25, F. 62°.

$C_{11}H_{11}NO_2$	Calc.	C 69,84	H 5,83	N 7,40	O 16,93%
(189)	Tr.	„ 69,93	„ 5,80	„ 7,32	„ 16,85%

Ethyl-2-nitro-1-indène (26). A partir de 10 g de pseudo-nitrosite de l'éthyl-2-indène, on isole par la méthode à la potasse caustique alcoolique 4,8 g de solide (26, 56%), F. 95°.

$C_{11}H_{11}NO_2$	Calc.	C 69,84	H 5,83	N 7,40	O 16,93%
(189)	Tr.	„ 69,74	„ 5,79	„ 7,30	„ 16,87%

Acétates de nitroindanyle-1 resp. -2. – *Acétate de nitro-2-indanyle-1 (27).* Par action de l'anhydride acétique en milieu sulfurique sur 5 g de pseudo-nitrosite de l'indène on obtient 3,6 g de **27** (56%), F. 62° (litt.: 61° [7]).

$C_{11}H_{13}NO_4$	Calc.	C 59,73	H 4,98	N 6,33	O 28,96%
(221)	Tr.	„ 59,68	„ 5,20	„ 6,52	„ 29,14%

Acétate de méthyl-1-nitro-2-indanyle-1 (28). A partir de 5 g du pseudo-nitrosite (**3**), on obtient 3,5 g de **28** (53%), F. 76°.

$C_{12}H_{13}NO_4$	Calc.	C 61,28	H 5,53	N 5,96	O 27,23%
(235)	Tr.	„ 61,04	„ 5,32	„ 5,79	„ 26,96%

Acétate de méthyl-2-nitro-1-indanyle-2 (29). 5 g de pseudo-nitrosite (**4**) donnent 3,4 g de **29** (51%), F. 85°.

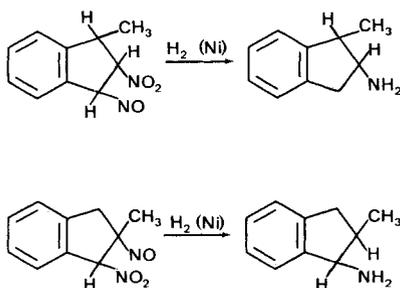
$C_{12}H_{13}NO_4$	Calc.	C 61,28	H 5,53	N 5,96	O 27,23%
(235)	Tr.	„ 61,14	„ 5,62	„ 5,78	„ 27,02%

Acétate d'éthyl-2-nitro-1-indanyle-2 (30). 5 g de pseudo-nitrosite (**8**) donnent 1,9 g de **30** (43%), F. 88°.

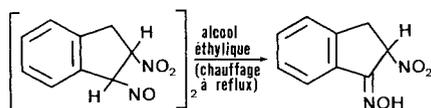
$C_{13}H_{15}NO_4$ (249)	Calc.	N 5,62%	Tr.	N 5,40%
--------------------------	-------	---------	-----	---------

3. Hydrogénation catalytique des pseudo-nitrosites indéniques. – *Obtention de monoamines.* Par hydrogénation catalytique, sous pression (30 atm.) à une température de 50° en présence de nickel de *Raney*, on obtient les monoamines correspondant à la réduction du groupement nitro et au départ du groupement nitroso. On obtient les mêmes amines indaniques par réduction des alkylnitroindènes correspondants.

Cette réduction nous permet de vérifier les hypothèses que nous avons formulées quant à la structure des pseudo-nitrosites. Ainsi l'hydrogénation des pseudo-nitrosites du méthyl-1-indène et du méthyl-2-indène, donnent respectivement le méthyl-1-amino-2-indane et le méthyl-2-amino-1-indane.

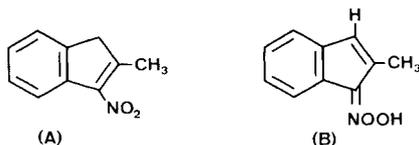


4. Passage des pseudo-nitrosites aux nitro-oximes. – *Voie d'accès aux diamines.* Nous avons appliqué la méthode de *Denstedt & Ahrens* [9] reprise par *Kametani & Sugahara* [7], pour transformer par isomérisation le pseudo-nitrosite de l'indène en nitro-2-indanone-oxime-1 par chauffage dans l'acool éthylique. On obtient la nitro-2-indanone-oxime-1, produit stable cristallisable dans le benzène.

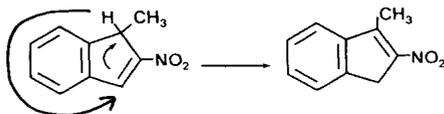


Cette isomérisation a pour conséquence la plus remarquable de consolider la liaison N-C(1). En effet, si on réduit par voie catalytique (nickel de *Raney*) la nitro-2-indanone-oxime-1 on obtient le diamino-1,2-indane alors que le pseudo-nitrosite nous conduit à l'amino-2-indane.

5. Remarques particulières. – a) Nous avons constaté que le spectre infrarouge du méthyl-2-nitro-3-indène, présentait des anomalies. Les bandes d'absorption dues aux vibrations d'élongation du groupement nitro n'étaient pas visibles. Par contre on notait à 3400 cm^{-1} une forte bande due à la vibration du groupement hydroxyle. Nous avons conclu que nous n'étions pas en présence du méthyl-2-nitro-3-indène sous sa forme classique (A) mais sous la forme aci (B).



b) Si on mélange le produit obtenu par traitement du pseudo-nitrosite **4** par l'hydroxyde de potassium alcoolique et le méthyl-3-nitro-2-indène, on constate que ces composés fondent à la même température et il ne se produit pas de dépression à la fusion. Leurs spectres infrarouge étant identiques, nous avons conclu que le méthyl-1-nitro-2-indène était le siège d'une isomérisation prototropique due à la potasse caustique qui le transforme en méthyl-3-nitro-2-indène (détermination par RMN.).



Exemples de passage d'indanones-1 en indanones-2 par l'intermédiaire des pseudo-nitrosites isolés ou non (Schéma 1 et 2). – 1. Passage de l'indanone-1 à la méthyl-1-indanone-2. Obtention du méthyl-3-indène à partir de l'indanone-1 : 66 g de cétone donnent par réaction de *Grignard*, 50 g d'hydrocarbure (77%), éb. $70^\circ/10\text{ Torr}$ [2] (litt. : 71° [16]). Le pseudo-nitrosite n'est pas isolé. La solution-mère traitée par l'hydroxyde de potassium alcoolique, puis soumise à l'action de la vapeur d'eau conduit au méthyl-1-nitro-2 indène (voir plus haut). 10 g de dérivé nitré sont réduits par la poudre de zinc selon [17]. Après neutralisation par une solution d'hydroxyde de sodium et extraction à l'éther on isole 5,8 g de méthyl-1-indanone-2-oxime (63%), F. 132° (litt. 132° [17]). 4 g d'oxime en milieu sulfurique sous l'action de la vapeur d'eau surchauffée donnent 2,3 g de méthyl-1-indanone-2 (68%), F. 56° (litt. éb. $140^\circ/4\text{ Torr}$ [17]).

2. Passage de la méthyl-3-indanone-1 à la méthyl-1-indanone-2. 68 g d'acide crotonique sont traités par du chlorure d'aluminium anhydre en milieu benzénique. Après traitement par une solution diluée d'acide chlorhydrique, neutralisation par du carbonate de sodium et extraction par de l'éther, on isole 94 g de méthyl-3-indanone-1 (81,5%), éb. $126^\circ/16\text{ Torr}$ (litt. éb. $128^\circ/16\text{ Torr}$ [18]). Par hydrogénation de 78 g de cette cétone en présence de nickel de *Raney* à 70° et sous 50 atm., après déshydratation, nous obtenons 48 g de méthyl-1-indène (74%), éb. $82^\circ/15\text{ Torr}$ (litt. éb. $83^\circ/15\text{ Torr}$ [19]). Pour l'obtention du pseudo-nitrosite et le passage au dérivé nitré, voir plus haut. La suite des opérations se fait comme indiqué au paragraphe précédent.

Tableau. Caractérisation des amino- et diamino-indanes à l'état de chlorhydrates et de dérivés benzoylés

<p>Amino-2-indane chlorhydr.: F. 238° (238° [10]) C₉H₁₂ClN (169,5) Calc. Cl 20,94 N 8,26% Tr. Cl 20,27 N 7,97% D. B.: F. 155° (157° [10]) C₁₆H₁₅NO (237) Calc. N 4,90% Tr. N 5,70%</p>	<p>Diméthyl-1,3-amino-2-indane chlorhydr.: F. 220° C₁₁H₁₆ClN (197,5) Calc. Cl 17,97 N 7,08% Tr. Cl 17,75 N 7,32% D. B.: F. 142° C₁₈H₁₉NO (165) Calc. N 5,28% Tr. N 5,15%</p>
<p>Méthyl-1-amino-2-indane chlorhydr.: F. 200° (201° [11]) C₁₀H₁₄ClN (183,5) Calc. Cl 19,34 N 7,63% Tr. Cl 19,60 N 7,59% D. B.: F. 137° (137° [11]) C₁₇H₁₇NO (251) Calc. N 5,57% Tr. N 5,56%</p>	<p>Diméthyl-1,6-amino-2-indane D. B.: F. 140° C₁₈H₁₉NO (165) Calc. N 5,28% Tr. N 5,10%</p>
<p>Méthyl-2-amino-1-indane chlorhydr.: F. 227° (229° [12]) C₁₀H₁₄ClN (183,5) Calc. Cl 19,34 N 7,63% Tr. Cl 19,28 N 7,34% D. B.: F. 150° (149° [12]) C₁₇H₁₇NO (251) Calc. N 5,57% Tr. N 5,48%</p>	<p>Diméthyl-1,4-amino-2-indane D. B.: F. 152° C₁₈H₁₉NO (165) Calc. N 5,28% Tr. N 5,13%</p>
<p>Méthyl-5-amino-2-indane chlorhydr.: F. 206° C₁₀H₁₄ClN (183,5) Calc. Cl 19,34 N 7,63% Tr. Cl 19,22 N 7,35% D. B.: F. 157° C₁₇H₁₇NO (251) Calc. N 5,57% Tr. N 5,45%</p>	<p>Ethyl-2-amino-1-indane chlorhydr.: F. 250° (déc) C₁₁H₁₆ClN (197,5) Calc. Cl 17,97 N 7,08% Tr. Cl 17,80 N 6,95% D. B.: F. 149° C₁₈H₁₉NO (265) Calc. N 5,28% Tr. N 5,09%</p>
<p>Méthyl-6-amino-2-indane D. B.: F. 151° C₁₇H₁₇NO (251) Calc. N 5,57% Tr. N 5,60%</p>	<p>Ethyl-1-amino-2-indane chlorhydr.: F. 230° (déc) C₁₁H₁₆ClN (197,5) Calc. Cl 17,97 N 7,08% Tr. Cl 18,04 N 7,02%</p>
<p>Méthyl-4-amino-2-indane D. B.: F. 154° C₁₇H₁₇NO (251) Calc. N 5,57% Tr. N 5,42%</p>	<p>Diamino-1,2-indane chlorhydr.: F. 280° (déc) 295° [7] C₉H₁₄Cl₂N₂ (221) Calc. Cl 32,30 N 12,60% Tr. Cl 32,57 N 12,17%</p>
	<p>Méthyl-3-diamino-1,2-indane chlorhydr.: F. 310 (déc) C₁₀H₁₆Cl₂N₂ (235) Calc. C 31,00 N 11,90% Tr. Cl 31,62 N 11,73%</p>

3. *Passage de la méthyl-6-indanone-1 à la méthyl-5-indanone-2.* 16,4 g d'acide paraméthylidihydrocinnamique traités par SOCl_2 puis cyclisés par AlCl_3 selon [20] donnent 11 g de méthyl-6-indanone-1 (76%), F. 63° (litt. F. 63° [20]). Cette cétone réduite en présence de nickel de *Raney* donne le méthyl-5-indène avec un rendement de 78%, éb. 89°/15 Torr (litt. éb. 89°/16 Torr [21]). Pour l'obtention du pseudo-nitrosite et du méthyl-5-nitro-2-indène, voir plus haut. Le dérivé nitré est réduit par la poudre de zinc en milieu acétique. L'oxime non isolée est traitée par l'acide sulfurique à 10%. On entraîne à la vapeur 2,2 g de méthyl-5-indanone-2 obtenue à partir de 4 g méthyl-5-indène (46%), F. 53° (litt. F. 54° [22]).

4. *Par une suite d'opérations similaires la méthyl-4-indanone-1* (F. 97°) a conduit d'abord au méthyl-7-indène (76%), éb. 90°/15 Torr (litt. éb. 88°/13 Torr [23]), et le méthyl-4-nitro-2-indène obtenu à partir du pseudo-nitrosite du méthyl-7-indène conduit après réduction en oxime à la méthyl-4-indanone-2 (50%), F. 51°.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *D. Klamann, W. Koser, P. Weyerstahl & M. Figge*, Chem. Ber. 98, 1831 (1965).
- [2] *M. Colette & R. Perrot*, Communication à la Société Chimique de France. Dijon, Novembre 1966. Bull. Soc. chim. France 1967, 749; *M. Colette & R. Perrot*, Communication à la Société Chimique de France. Dijon, Novembre 1967. Bull. Soc. chim. France 1968, 45; *M. Colette*, Thèse Sciences Besançon 1968; *M. Colette*, Thèse Sciences Besançon 1971.
- [3] *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. 336, 1 (1904).
- [4] *N. Levy & C. W. Scaife*, J. chem. Soc. 1946, 1093 et 1100.
- [5] *H. Shechter*, Record of chemical Progress 1964, vol. 25, n° 1, p. 55.
- [6] *J. C. Biechler*, Thèse Sciences Besançon 1969.
- [7] *T. Kametani & H. Sugahara*, Yakugaku-Zasshi 84, 399 (1964).
- [8] *H. Schechter, J. J. Gardikes, T. S. Cantrell & G. V. D. Tiers*, J. Amer. chem. Soc. 89, n° 12, 3005 (1967).
- [9] *M. Denstedt & C. Ahrens*, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1331 (1895).
- [10] *G. Kenner*, J. chem. Soc. 105, 746 (1914).
- [11] *J. V. Braun*, Ber. deutsch. chem. Ges. 50, 59 (1917).
- [12] *F. S. Kipping*, J. Amer. chem. Soc. 77, 1894 (1953).
- [13] *F. Straus & W. Ekhardt*, Liebigs Ann. Chem. 444, 146 (1925).
- [14] *M. Colette*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 273, 411 (1971).
- [15] *G. A. Bonetti, C. B. De Savigny, C. Michalsky & R. Rosenthal*, J. org. Chemistry 33, 237 (1968).
- [16] *L. Ruzicka & E. Peyer*, Helv. 18, 676 (1935).
- [17] *A. T. Blonquist & E. J. Morciani*, J. org. Chemistry 26, 3761, (1946).
- [18] *J. V. Braun & A. Friedsmann*, Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1680 (1932).
- [19] *Th. Yarboro, C. Karrt & P. Estep*, J. chem. Engng. Data 1961, 421.
- [20] *W. V. Miller & H. Rhode*, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1848 (1890).
- [21] *E. Parker*, J. chem. Soc. 1957, 592.
- [22] *A. J. Birch, P. Fittount & C. C. Smith*, J. chem. Soc. 1963, 2209.
- [23] *E. Plattner*, Helv. 23, 907 (1940).