précipité, le reprend avec de l'eau chaude, essore derechef, lave et sèche: 0,8 g (91,5%) de XXIII, F. 226–229°. Pour l'analyse, on purifie le produit par l'intermédiaire de son chlorhydrate comme pour XV et par cristallisation dans l'alcool. Aiguilles jaune orangé, F. 230–232°.

$C_{14}H_{11}NO$ (209,24) Calc. C 80,37 H 5,30 N 6,69% Tr. C 80,39 H 5,32 N 6,78%

Bromo-3-méthyl-4-fluorénone (XXIV). On dissout 0,6 g de XXIII dans 30 ml de H_2SO_4 conc., ajoute à la température ambiante 0,3 g de $NaNO_2$ pulvérisé, agite jusqu'à dissolution complète, coule sur 200 g de glace pilée et traite le tout par de l'acide amidosulfurique en léger excès. Le mélange est ensuite versé sous agitation dans la solution de 1 g de CuBr dans 12 ml de HBr à 48%; on continue l'agitation 0,5 h à température ordinaire, puis au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'azote, essore le précipité, le traite par HNO_3 très dilué bouillant, essore à nouveau, triture avec NaOH dil., dissout le résidu dans le benzène et filtre la solution benzénique sur Al_2O_3. Le filtrat donne par évaporation 0,45 g (57,4%) de produit jaune, F. 140–145°, que l'on cristallise dans l'alcool faiblement dilué. Aiguilles jaunes, F. 145–148°.

$C_{14}H_9BrO$ (273,13) Calc. C 61,57 H 3,32 Br 29,26% Tr. C 61,79 H 3,45 Br 29,03%

BIBLIOGRAPHIE

[1] *L. Chardonnens, B. Laroche & G. Gamba*, Helv. *48*, 1800 (1965).
[2] *W. Hammer & L. Chardonnens*, Helv. *50*, 1435 (1967).
[3] *J. v. Braun & G. Manz*, Liebigs Ann. Chem. *496*, 170, 194 (1932).
[4] *J. D. Dickinson & C. Eaborn*, J. chem. Soc. *1959*, 2339.
[5] *L. Chardonnens & R. Dousse*, Helv. *51*, 900 (1968).
[6] *L. Chardonnens & Ch. Perriard*, Helv. *28*, 593 (1945).
[7] *E. Noelting*, Ber. deutsch. chem. Ges. *37*, 1024 (1904).

853. Sur les dérivés de la fluorénone VII[1]) Bifluorényles et bifluorénonyles

par **Louis Chardonnens, Vito De Blasi** et **Armand Rotzetter**
Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(7. XI. 73)

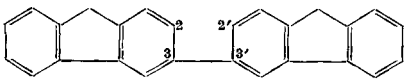
Summary. Starting from 3-bromo-, 1-iodo- and 4-iodo-9-oxo-fluorene three symmetrical bifluorenonyls and the corresponding hydrocarbons 3,3'-, 1,1'- and 4,4'-bifluorenyls are prepared. An attempt to obtain the non-symmetrical 1,2'-bifluorenyl is also described.

Dans le cadre de recherches entreprises dans le domaine des bis-indéno-fluorènes, il est apparu utile de connaître les propriétés, des bifluorényles d'une part, et des difluorénylméthanes d'autre part, dont la structure est apparentée à celle des bis-indéno-fluorènes. C'est ainsi que le bis-indéno-fluorène I (dihydro-13,15-11*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 1'.2'-*h*]fluorène en nomenclature rationnelle) [2] est voisin du bifluorényle-3,3' (II) et du di-[fluorényl-(2,2')]-méthane (III): on passe formellement de II à I par construction dans II d'un pont méthylénique en 2,2' et de III à I par établissement dans III d'une liaison biarylique en 3,3'. Un apparentement analogue existe entre le bis-indéno-fluorène IV (dihydro-12,15-6*H*-bis-indéno[1.2-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène) [3] et le bifluorényle-2,2' (V) d'une part et le di-[fluorényl-(3,3')]-méthane (VI)

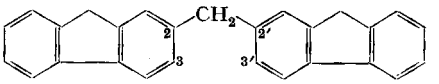
[1]) VIème Commun., v. [1].

d'autre part: on passe de V à IV en construisant dans V un pont méthylénique en 3,3′ et de VI à IV en créant une liaison biarylique en 2,2′.

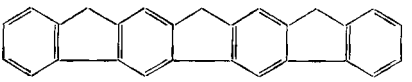
Nous ne considérerons ici que les bifluorényles. Les bifluorényles symétriques sont assez facilement accessibles; quatre isomères sont possibles, suivant la position de la liaison biarylique. Le bifluorényle-2,2′ (V) étant connu [4], nous décrivons ci-après la préparation des trois autres: le bifluorényle-1,1′ (VII), le bifluorényle-3,3′ (II) et le bifluorényle-4,4′ (VIII).



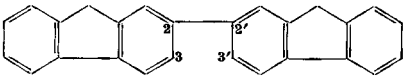
II



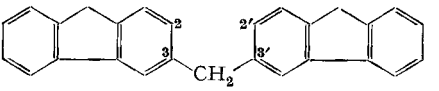
III



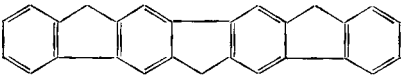
I



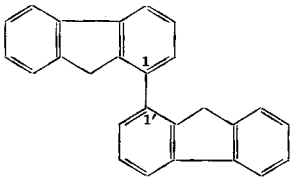
V



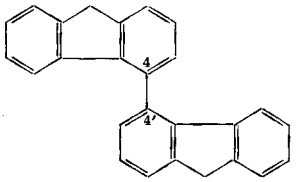
VI



IV



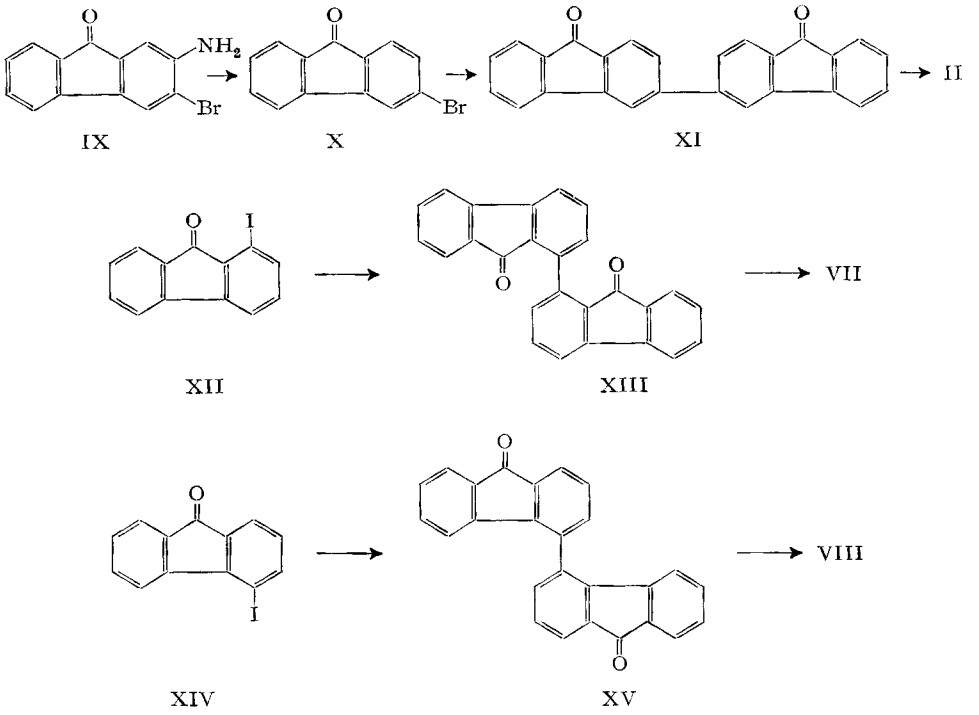
VII



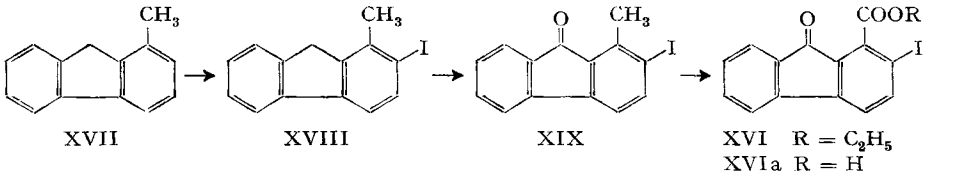
VIII

Le bifluorényle-3,3′ (II) a été obtenu, accessoirement, au cours de la synthèse de I [2]; on le prépare, mieux encore, de la manière suivante: la désamination de l'amino-2-bromo-3-fluorénone (IX) connue [5] donne la bromo-3-fluorénone (X); celle-ci, soumise à la réaction d'*Ullmann*, fournit le bifluorénonyle-3,3′ (XI), que l'on transforme en II par réduction. Le rendement global est de 25% de la théorie.

Pour préparer le bifluorényle-1,1′ (VII), on part de l'iodo-1-fluorénone (XII) [6], que l'on chauffe avec de la poudre de cuivre à 225–255°; on obtient ainsi le bifluorénonyle-1,1′ (XIII); une réduction finale donne VII. Le bifluorényle-4,4′ (VIII) s'obtient de manière analogue: par réaction d'*Ullmann* sur l'iodo-4-fluorénone (XIV) [7], le bifluorénonyle-4,4′ (XV) et par réduction de celui-ci, le bifluorényle-4,4′ (VIII); rendement global 73%. Les trois hydrocarbures II, VII et VIII ont des spectres UV. très semblables.

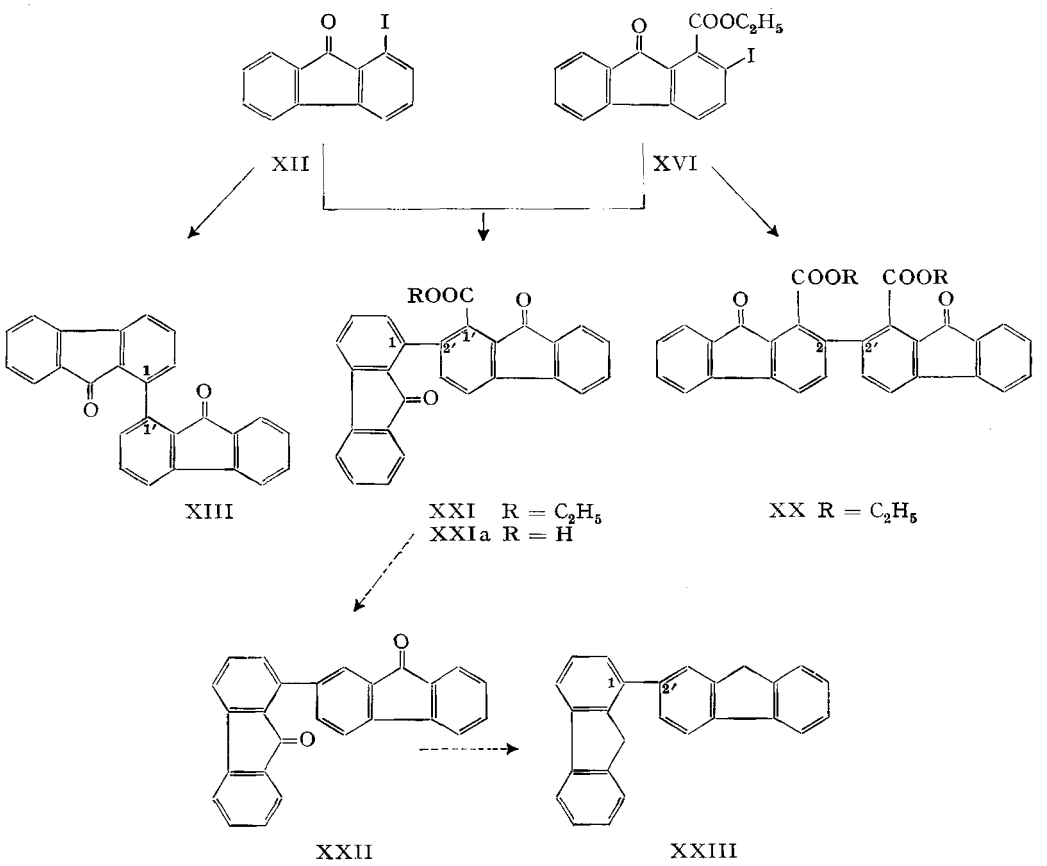


Des six bifluorényles asymétriques possibles, aucun, à notre connaissance, n'a été décrit jusqu'ici. Une réaction d'*Ullmann* croisée, appliquée à un mélange approprié, devait en principe en permettre l'obtention. Nous avons essayé de l'utiliser pour la préparation du bifluorényle-1,2′ (XXIII), en partant de l'iodo-1-fluorénone (XII) d'une part et de l'iodo-2-fluorénonecarboxylate-1 d'éthyle (XVI) d'autre part. XII est connu [6]; XVI est accessible en 4 étapes à partir du méthyl-1-fluorène (XVII): l'iodation de XVII, suivant une méthode déjà utilisée [3] pour l'iodation du méthyl-3-fluorène, donne l'iodo-2-méthyl-1-fluorène (XVIII), celui-ci, par oxydation au dichromate, l'iodo-2-méthyl-1-fluorénone (XIX), qui, au moyen de permanganate de potassium en milieu de pyridine aqueuse, fournit l'acide iodo-2-fluorénonecarboxylique-1 (XVIa) dont l'estérification donne XVI. En chauffant le mélange de XII et



de XVI à 250–270° avec de la poudre de cuivre, on obtient, comme dans toute réaction d'*Ullmann* croisée, un mélange. Dans le cas présent il peut contenir, à côté des produits de départ qui n'auraient pas réagi, le bifluorénonyle-1,1′ (XIII) formé à partir de XII, l'ester diéthylique de l'acide bifluorénonyle-2,2′-dicarboxylique-1,1′ (XX) formé à

partir de XVI, et enfin l'ester éthylique de l'acide bifluorénonyle-1,2'-carboxylique-1' (XXI) formé à partir de l'un et de l'autre. On soumet le produit brut de la réaction à une extraction au xylène bouillant, évapore le solvant et traite le résidu plusieurs heures à l'ébullition par de la soude caustique diluée; les acides provenant de la saponification des esters XVI, XX et XXI passent en solution. De l'insoluble on tire un peu de XIII et de la fluorénone, formée par déshalogénation réductive de XII[2]). Du mélange d'acides on réussit à isoler l'acide XVIa, résultant de l'ester de départ XVI; les deux autres n'ont pu être isolés. L'un d'eux, l'acide bifluorénonyle-1,2'-carboxylique-1' (XXIa), aurait pu donner par décarboxylation le bifluorénonyle-1,2' (XXII) et celui-ci, par réduction, le bifluorényle asymétrique XXIII désiré.



Partie expérimentale

Les F. (appareil de *Tottoli*) sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr *K. Eder*, laboratoire microchimique de l'Ecole de Chimie, Université de Genève. – Les spectres UV. (cyclohexane, $c = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ M) sont donnés par λ_{max} (max.) et λ_{min} (min.) en nm, log ε entre parenthèses, e = épaulement.

[2]) Au sujet de cas semblables, v. [8].

Bromo-3-fluorénone (*X*). On dissout 20 g d'amino-2-bromo-3-fluorénone (**IX**) [5] dans 80 ml de H_2SO_4 conc., refroidit à $-5°$ et diazote par adjonction d'une solution, préparée à $-5°$ de 6 g de $NaNO_2$ dans 60 ml de H_2SO_4 conc. Après 90 min à température ambiante, on verse sur 500 g de glace pilée; le sel de diazonium se précipite; on ajoute rapidement 750 ml d'alcool et chauffe à 37–40°. La réaction, assez vive, terminée, on essore le précipité, lave avec NaOH dil., puis à l'eau, sèche au dessiccateur et sublime à 120–125°/0,02 Torr: 12,5 g (66%) de produit jaune, F. 159–160°. Pour l'analyse, on sublime encore une fois; F. 160–161°.

$C_{13}H_7BrO$ (259,10) Calc. C 60,26 H 2,72 Br 30,84% Tr. C 60,04 H 2,95 Br 31,11%

Bifluorénonyle-3,3' (*XI*). On chauffe 1,5 h à 235–260° sous azote le mélange de 1,5 g de X et 1,6 g (large excès) de poudre de cuivre (marque *Venus* UP 55). Après refroidissement, on extrait la masse réactionnelle au xylène bouillant (3 fois 20 ml), filtre, distille le solvant et cristallise le résidu dans le xylène (noir animal): 0,5 g (48%) de cristaux jaunes, F. 268–275°. Après recristallisations dans le xylène et séchage à 120°/0,05 Torr, aiguilles jaunes, F. 284–286°. Le produit est identique dans toutes ses propriétés (F., solubilité, fluorescence) à celui qui a été obtenu selon [2].

Bifluorényle-3,3' (*II*). On dissout à chaud 0,3 g de XI dans 30 ml de diéthylèneglycol, ajoute 1 ml de $N_2H_4 \cdot H_2O$ à 98%, chauffe 10 min à l'ébullition, laisse un peu refroidir, ajoute, par petites portions, 0,65 g de NaOH, chauffe 5 h à reflux et verse dans 100 ml d'eau glacée additionnés de 8 ml de HCl conc. Le précipité floconneux, essoré, lavé et séché, est cristallisé dans acétone/eau 7:3 (v/v), F. 217–219°. Rdt. 78% (litt. [2], mêmes propriétés). Pour le spectre UV., v. [2].

Bifluorénonyle-1,1' (*XIII*). On chauffe sous azote 30 min à 225–255° le mélange de 1,1 g d'iodo-1-fluorénone (XII) [6] et de 1,1 g de poudre de cuivre (*Venus* UP 55) et, après refroidissement, extrait la masse au chloroforme bouillant (4 portions de 25 ml). On distille le solvant et cristallise le résidu jaune brun dans le xylène: 0,45 g (70%) de cristaux jaunes, F. 233–234° (fluorescence verte en lumière UV.), solubles à chaud dans l'acétone. Pour l'analyse, sublimation à 180–190°/0,04 Torr.

$C_{26}H_{14}O_2$ (358,40) Calc. C 87,13 H 3,94% Tr. C 87,22 H 4,08%

Bifluorényle-1,1' (*VII*). On réduit XIII en VII de la même manière que, plus haut, XI en II. Rdt. 79,5%. Purification comme pour II. Cristaux incolores, F. 158–160°, à peine solubles, même à chaud, dans H_2SO_4 conc. La solution acétonique incolore montre une fluorescence bleu turquoise en lumière UV. Spectre d'absorption UV.: max.: 267 (4,63), 289 (4,21), 301 (4,21); min.: 234 (4,15), 286 (4,19), 297 (4,12).

$C_{26}H_{18}$ (330.43) Calc. C 94,51 H 5,49% Tr. C 94,19 H 5,68%

Bifluorénonyle-4,4' (*XV*). On prépare XV à partir de l'iodo-4-fluorénone (XIV) [7] comme XIII à partir de XII. Rdt. en produit cristallisé: 78%. Cristaux jaunes, F. 292–293°, très peu solubles dans l'acétone. Cristaux et solution montrent une fluorescence verte en lumière UV. Pour l'analyse, sublimation à 220–240°/0,01 Torr.

$C_{26}H_{14}O_2$ (358,40) Calc. C 87,13 H 3,94% Tr. C 87,30 H 3,97%

Bifluorényle-4,4' (*VIII*). On réduit XV de la même manière que XI et XIII. Purification par cristallisation dans acétone/eau 9:1 (v/v). Rdt. 94%. Cristaux incolores, F. 215–216°, à peine solubles (comme VII) dans H_2SO_4 conc., solubles dans l'acétone, la pyridine et le nitrobenzène. La solution acétonique incolore montre une fluorescence bleue en lumière UV. Spectre UV.: max.: 267 (4,50), 274*e* (4,43), 286*e* (4,25), 299 (4,12); min.: 238 (4,20), 296 (4,10).

$C_{26}H_{18}$ (330,43) Calc. C 94,51 H 5,49% Tr. C 94,38 H 5,61%

Méthyl-1-iodo-2-fluorène (*XVIII*). La mono-iodation du méthyl-1-fluorène (XVII) se fait comme celle du méthyl-3-fluorène [3]. Dans un ballon tricol avec agitateur et réfrigérant on dissout 12 g (0,067 mol) de XVII [9] dans le mélange, chauffé à 80°, de 120 ml de CH_3COOH et 12 ml d'eau, ajoute, en agitant vigoureusement, 3,2 ml de H_2SO_4 conc. et, après 2 min, d'abord 2,4 g de HIO_3, puis 6 g d'iode finement pulvérisés; après 12 min, le mélange rouge foncé s'éclaircit et un précipité apparaît. On continue à chauffer 2 h à 80° sous agitation, refroidit, ajoute 160 ml d'eau, essore le précipité, le lave à l'eau et le cristallise dans l'alcool (noir animal): 14 g de feuillets brillants incolores, F. 130–131°; rdt., rapporté à la quantité de XVII utilisée, 68,7%. Pour l'analyse, recristallisation dans l'alcool et séchage à 20°/0,02 Torr.

$C_{14}H_{11}I$ (306,14) Calc. C 54,93 H 3,62 I 41,45% Tr. C 55.05 H 3,62 I 41,45%

Méthyl-1-iodo-2-fluorénone (*XIX*). A la solution chaude de 10 g de XVIII dans 150 ml de CH_3COOH on ajoute par portions, dans l'espace d'une heure, 40 g de $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ pulvérisé et chauffe 1 h à reflux. Après refroidissement, on verse dans 800 ml d'eau glacée, essore le précipité, lave à l'eau, sèche au dessiccateur et cristallise dans l'alcool: 8 g (76,5%) de feuillets jaunes, F. 106–108°. Pour l'analyse, on recristallise dans l'alcool et sèche à 80°/0,04 Torr.

$C_{14}H_9IO$ (320,12) Calc. C 52,53 H 2,83 I 39,64% Tr. C 52,59 H 3,00 I 39,44%

Acide iodo-2-fluorénonecarboxylique-1 (*XVIa*). On dissout 8 g de XIX dans le mélange de 100 ml de pyridine pure et 90 ml d'eau, chauffe au bain-marie et ajoute par petites portions dans l'espace de 8 h, tout en agitant, 28 g de $KMnO_4$ pulvérisé. Après refroidissement, on verse le mélange sur 600 g de glace additionnés de 40 ml de HCl conc., ajoute du $NaHSO_3$ jusqu'à éclaircissement, essore le précipité, lave à l'eau, traite par Na_2CO_3 dil., filtre de l'insoluble et acidule le filtrat par HCl dil. Le précipité de XVIa est purifié par deux cristallisations dans l'alcool, la première en présence de noir animal: 6 g (68,6%) de bâtonnets jaune foncé, F. 244–246°.

$C_{14}H_7IO_3$ (350,10) Calc. C 48,03 H 2,02 I 36,25% Tr. C 48,19 H 1,99 I 36,14%

Iodo-2-fluorénonecarboxylate-1 d'éthyle (*XVI*). On chauffe à reflux 5,5 g de XVIa 3 h au bain-marie avec 50 ml de $SOCl_2$, distille l'excès de $SOCl_2$, ajoute au résidu 120 ml d'alcool absolu, chauffe 15 h à reflux et concentre la solution. L'ester XVI cristallise en aiguilles jaunes, F. 150–151°. Rdt. $\approx$ 100%.

$C_{16}H_{11}IO_3$ (378,17) Calc. C 50,82 H 2,93 I 33,56% Tr. C 50,97 H 3,04 I 33,41%

Essai de condensation de l'ester XVI avec l'iodo-1-fluorénone (*XII*). Dans un ballon de 50 ml avec tube réfrigérant on chauffe lentement sous azote jusqu'à 250–270° le mélange de 1,1 g de XVI, 1,1 g de XII [6] et 2,2 g de poudre de cuivre (*Venus* UP 55) et maintient 1 h à 250–270° (une petite quantité de fluorénone se dépose dans la partie froide du réfrigérant). Après refroidissement, on extrait la masse réactionnelle au xylène bouillant et distille le solvant. Le résidu brun est chauffé 5 h au reflux avec 300 ml de NaOH dil., on filtre à chaud et soumet le résidu à la sublimation: on obtient 0,14 g de fluorénone et 0,04 g de bifluorénonyle-1,1' (XIII), que l'on identifie par comparaison avec des échantillons authentiques. Du filtrat alcalin on précipite par acidulation un mélange de produits d'où l'on tire par sublimation à 220°/0,01 Torr 0,15 g d'acide XVIa. Les autres composants du mélange n'ont pu être isolés.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *L. Chardonnens & E. Horváth*, Helv. *56*, 3039 (1973).
[2] *L. Chardonnens & Th. Stauner*, Helv. *52*, 1023 (1969).
[3] *L. Chardonnens, L. Avar & Th. Stauner*, Helv. *53*, 1311 (1970).
[4] *M. D. Barnett, G. H. Daub, F. N. Hayes & D. G. Ott*, J. Amer. chem. Soc. *81*, 4583 (1959).
[5] *J. D. Dickinson & C. Eaborn*, J. chem. Soc. *1959*, 2339.
[6] *N. Kharasch & T. Bruice*, J. Amer. chem. Soc. *73*, 3243 (1951).
[7] *M. S. Newman & J. Blum*, J. Amer. chem. Soc. *86*, 5601 (1964).
[8] *H. H. Hodgson & R. L. Elliott*, J. chem. Soc. *1937*, 123.
[9] *L. Chardonnens & F. Noël*, Helv. *55*, 1910 (1972).