

222. Fluorénacènes et fluorénaphènes.

Synthèses dans la série des indéno-fluorènes VII.¹⁾

Cis-fluorénacène ou indéno-2',1': 2,3-fluorène

par Louis Chardonens et Henri Chardonens

(17 IX 58)

On connaît deux synthèses du *cis*-fluorénacène. L'une d'elles, due à DEUSCHEL²⁾, part de la chalcone et du diester de l'acide acétone-dicarboxylique et aboutit en quatre étapes, avec un rendement global de 63% de la théorie, à l'hydroxy-10-*cis*-fluorénacène³⁾; l'étape finale toutefois, soit la réduction de ce dérivé hydroxylé en hydrocarbure, ne peut se faire que par petites quantités et son rendement laisse à désirer. La deuxième synthèse, indiquée par RITTER et l'un de nous⁴⁾, part de l'acide dibromo-4,6-isophtalique et fournit le *cis*-fluorénacène en quatre étapes avec un rendement global de 22% de la théorie. L'acide dibromo-4,6-isophtalique, cependant, doit être préparé, en trois étapes, à partir du m-xylène.

Dans le dessein de rendre le *cis*-fluorénacène plus accessible en vue d'une étude ultérieure de ses réactions, nous en avons élaboré une nouvelle synthèse. Elle se base d'une part sur celle de DEUSCHEL, citée plus haut, d'autre part sur les travaux de LANGER & WESSELY⁵⁾ qui avaient pour but de préparer des terphényles triméthylés dans le noyau médian. Ces derniers auteurs ont obtenu entre autres, à partir de l' α -méthylchalcone et de la diéthylcétone, le triméthyl-1,3,5-diphényl-2,4-benzène. En condensant la chalcone (I) avec la diéthylcétone (II) au moyen d'éthylate de sodium, nous avons obtenu la diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1 (III); la réduction de ce composé par le sodium dans l'éther humide nous a donné le diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexanol (IV), qui fut ensuite transformé par chauffage à 280–300° en présence de palladium-carbone, par élimination d'eau et dés-hydrogénation, en diphényl-4,6-xylène-1,3 (V). L'oxydation de celui-ci par le permanganate de potassium fournit l'acide diphényl-4,6-isophtalique (VI), qui est cyclisé, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, en *cis*-fluorénacène-dione (VII); une réduction finale, d'après WOLFF-KISHNER, conduit au *cis*-fluorénacène (VIII). Le rendement global de cette suite de réactions est de 37% de la théorie, de telle sorte que l'on obtient, en six étapes, 45 g de *cis*-fluorénacène à partir de 100 g de chalcone.

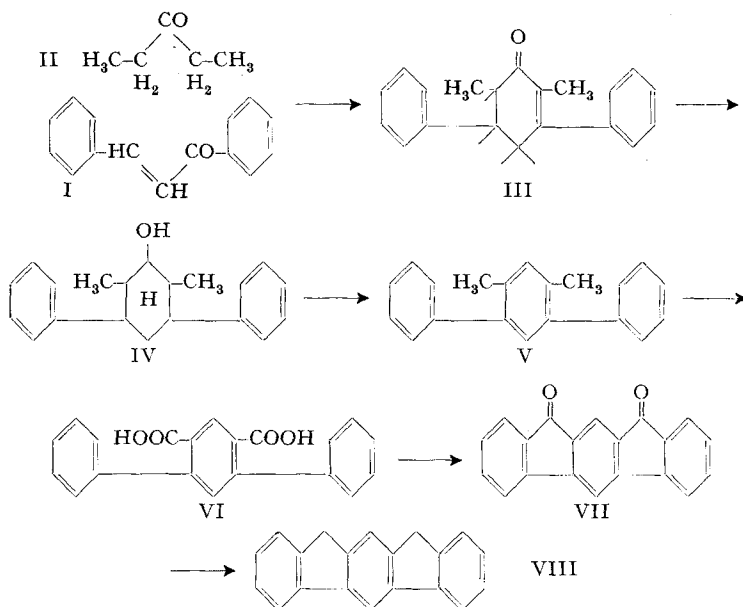
¹⁾ VI^e communication: L. CHARDONNENS, M. SCHMITZ & F. MARITZ, *Helv.* **41**, 1254 (1958).

²⁾ W. DEUSCHEL, *Helv.* **34**, 168 (1951).

³⁾ Au sujet de la nomenclature et du numérotage, voir *Helv.* **34**, 168 (1951).

⁴⁾ L. CHARDONNENS & R. RITTER, *Helv.* **38**, 393 (1955).

⁵⁾ F. LANGER & F. WESSELY, *Mh. Chem.* **86**, 887 (1955).



Nous remercions le *Fonds national suisse de la recherche scientifique* de l'aide qu'il nous a accordée dans les présentes recherches.

Partie expérimentale ⁶⁾

Diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1 (III). Au mélange de 62,4 g (0,3 mole) de chalcone et de 25,8 g (0,3 mole) de diéthylcétone on ajoute, à froid et par portions, la solution de 6,9 g de sodium dans 100 ml d'alcool absolu. On chauffe 1 h au reflux sur le bain-marie et, après refroidissement, verse le liquide rouge sombre dans 500 ml d'eau additionnés de 100 ml de H₂SO₄ 2-n. L'huile jaune ocre qui se sépare est reprise à l'éther, et la solution étherée, séchée sur Na₂SO₄; le dissolvant est évaporé, et le résidu, distillé sous haut vide. Il passe à 165–170°/0,08 Torr 70 g d'une huile jaune d'or qui se solidifie bientôt. Par cristallisation dans 140 ml de méthanol on obtient 58 g de produit incolore, F. 73–77°, et, par concentration des eaux-mères, 9 g du même produit. Rendement: 81% de la théorie. Pour l'analyse, on cristallise encore deux fois dans le méthanol. Prismes hexagonaux incolores, F. 80–82°, peu solubles à froid dans le méthanol, l'éthanol et l'éther de pétrole.

C₂₀H₂₀O (276,38) Calculé C 86,92 H 7,29% Trouvé C 86,82 H 7,22%

Diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexanol (IV). Dans un ballon à 3 cols, muni d'un entonnoir compte-gouttes, d'un agitateur (Vibro-mélangeur) et d'un réfrigérant à reflux très efficace, on dissout 13,8 g (0,05 mole) du produit précédent dans 400 ml d'éther saturé d'eau. On introduit par petites portions, dans l'espace de 6 h, 50 g de Na et simultanément, goutte à goutte, un mélange à volumes égaux d'éthanol et d'eau de manière que la réaction soit continue sans être trop violente. On refroidit à 0° et traite avec précaution par 130 ml de H₂SO₄ à 50%. La couche étherée est décantée, et la solution aqueuse, épuisée à l'éther; les extraits réunis sont lavés à l'eau et séchés sur Na₂SO₄. Après évaporation du dissolvant, on distille le résidu sous haut vide. Une huile presque incolore passe à 150–160°/0,1 Torr et se prend à froid en une cire transparente: 12,1 (86%).

Le produit n'a pu être cristallisé. En vue de son identification il a été acétylé. On chauffe 1 h à l'ébullition le mélange de 3 g de produit, 50 ml d'anhydride acétique et

⁶⁾ Les F. sont corrigés. Les microanalyses ont été faites au laboratoire microchimique K. EDER, à Genève.

15 ml de chlorure d'acétyle, chasse l'excès des réactifs au bain-marie sous pression réduite et distille le résidu sous vide poussé. A 138–143°/0,06 Torr passe une huile incolore qui se vitrifie à froid et que l'on cristallise dans l'éther de pétrole. Aiguilles incolores, F. 140,5–141,5°.

$C_{22}H_{26}O_2$ (322,45) Calculé C 81,95 H 8,13% Trouvé C 81,88 H 7,93%

Diphényl-4,6-xylène-1,3 (V). Dans un petit ballon à long col on introduit 12 g de diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexanol et 2 g de Pd/C à 10%. On chasse l'air par un courant d'azote et chauffe le mélange dans un bain de nitrates à 280–300°. Le dégagement de gaz, assez rapide au début, cesse au bout de 1½ h. On laisse refroidir sous azote, reprend par 150 ml d'éther, chauffe à l'ébullition et filtre après refroidissement. Après évaporation du dissolvant, on cristallise le résidu dans 40 ml d'alcool: 7 g, F. 60–64°. Des eaux-mères on tire 1 g du même produit et une huile qui n'est plus cristallisable. Rendement: 8 g (72%). Pour l'analyse, on cristallise encore trois fois dans l'alcool. Feuillettes incolores, F. 65,5–67°, facilement solubles à froid dans les dissolvants usuels, sauf le méthanol et l'éthanol.

$C_{20}H_{18}$ (258,36) Calculé C 92,98 H 7,02% Trouvé C 92,83 H 7,29%

Acide diphényl-4,6-isophtalique (VI). Dans un ballon à 3 cols, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on dissout 6 g du produit précédent dans le mélange de 80 ml de pyridine et 20 ml d'eau. On chauffe au bain de paraffine à 90–95° et introduit en l'espace de 4 h, par portions de 6 g, 24 g de $KMnO_4$ pulvérisé; on ajoute finalement 3 g de $KMnO_4$ et chauffe encore 3 h sous agitation. On abandonne une nuit à 90°, réduit l'excès de $KMnO_4$ par adjonction de $NaHSO_3$, essore le précipité et le lave à l'alcool bouillant. On concentre le filtrat, acidule par HCl dilué, reprend le précipité à l'éther, agite la solution avec une solution de $NaHCO_3$, traite l'excès aqueux au noir animal, filtre et réacidule par HCl dilué. Le précipité encore humide est dissous dans l'acide acétique, et la solution, traitée à l'eau chaude jusqu'au trouble. L'acide diphényl-4,6-isophtalique cristallise par refroidissement: 6,1 g (82,5%); F. 216–220°. Pour l'analyse, on sublime le produit à 200°/0,05 Torr et le recristallise deux fois dans l'acide acétique dilué. Aiguilles incolores, F. 224–225°, solubles à froid dans l'éther, l'alcool et l'acétone, à chaud dans l'acide acétique, insolubles dans le benzène.

$C_{20}H_{14}O_4$ (318,33) Calculé C 75,46 H 4,43% Trouvé C 75,39 H 4,53%

Cis-fluorénacène-dione (VII). On introduit dans 50 ml de H_2SO_4 conc., par petites portions et tout en agitant mécaniquement, 4 g d'acide diphényl-4,6-isophtalique pulvérisé. Lorsque tout est dissous, on chauffe à 70–80°, refroidit et coule dans 500 ml d'eau. Le précipité jaune orangé est essoré, lavé à l'eau chaude et séché. Rendement quantitatif; F. 348–350°. On purifie le produit par sublimation à 250°/0,05 Torr et cristallisation dans la pyridine: aiguilles jaune d'or, F. 356–357°. Le produit est identique à celui qui a été décrit précédemment par DEUSCHEL²⁾ et par CHARDONNENS & RITTER⁴⁾; le F. 349° indiqué par ces auteurs s'est révélé toutefois inexact.

Cis-fluorénacène (VIII). On met en suspension 1 g du produit précédent brut, finement pulvérisé, dans la solution de 5 g de KOH dans 50 ml de diéthylène-glycol, ajoute 3 ml d'hydrate d'hydrazine, chauffe le mélange 6 h à l'ébullition, refroidit et verse dans un excès de HCl dilué. Le précipité, lavé et séché, est dissous dans le benzène, et la solution benzénique, filtrée sur Al_2O_3 . Après évaporation du dissolvant, le résidu est sublimé à 200°/0,05 Torr et finalement cristallisé dans la benzine d'Eb. 80–95°. Feuillettes incolores: 0,8 g (89%); F. 220–221°. Des échantillons de *cis*-fluorénacène préparés par les auteurs précités ont les mêmes propriétés; l'indication de F. 216° est due à une erreur.

RÉSUMÉ

On décrit la synthèse, en six étapes à partir de la chalcone et de la diéthylcétone, du *cis*-fluorénacène (indéno-2',1':2,3-fluorène) avec un rendement global de 37%.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse)