

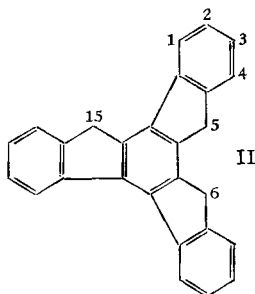
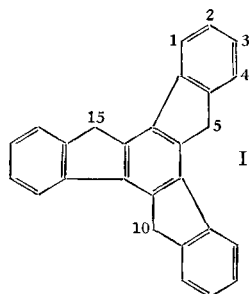
115. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes I

Le dihydro-13, 15-5*H*-bis-indéno[1, 2-*a*; 1', 2'-*h*]fluorène

par Louis Chardonness et Giacomo Gamba

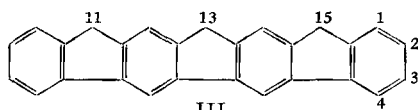
(10 II 66)

Les bis-indéno-fluorènes sont des systèmes polycycliques condensés résultant formellement de l'accolement de deux molécules d'indène à celle du fluorène. Cet accolement pouvant se faire de plusieurs manières, un grand nombre d'isomères sont possibles. On ne connaît, sauf erreur, que deux hydrocarbures répondant à la définition: le truxène (I) ou dihydro-10, 15-5*H*-bis-indéno[1, 2-*a*; 1', 2'-*c*]fluorène [1] et l'isotruxène (II) ou dihydro-6, 15-5*H*-bis-indéno[1, 2-*a*; 2', 1'-*c*]fluorène [1 a, c]. On a décrit

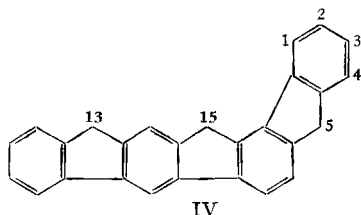


en outre les dérivés resp. trioxo-5, 10, 15 [2] du premier, trioxo-5, 6, 15 [1 c] du second.

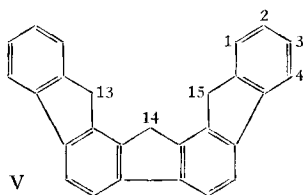
Les hydrocarbures I et II sont caractérisés par le fait que l'annélation des deux restes indéniques se fait sur le même noyau benzénique du fluorène, avec intervention de deux atomes de carbone de leur cycle pentagonal, conditions qui limitent à deux le nombre des isomères. Si, par contre, l'annélation des deux restes d'indène par deux atomes de carbone de leur cycle pentagonal se fait non comme ci-dessus mais sur les deux noyaux benzéniques du fluorène, 21 isomères sont possibles, formés de 4 cycles hexagonaux et de 3 cycles pentagonaux alternés. On peut les classer, suivant le mode d'annélation, en trois groupes: linéaires, mono-angulaires et bi-angulaires, sans cependant attacher à ces dénominations le sens d'une géométrie réelle de la molécule. En voici trois représentants:



III
dihydro-13, 15-11*H*-bis-indéno-
[2, 1-*b*; 1', 2'-*h*]fluorène

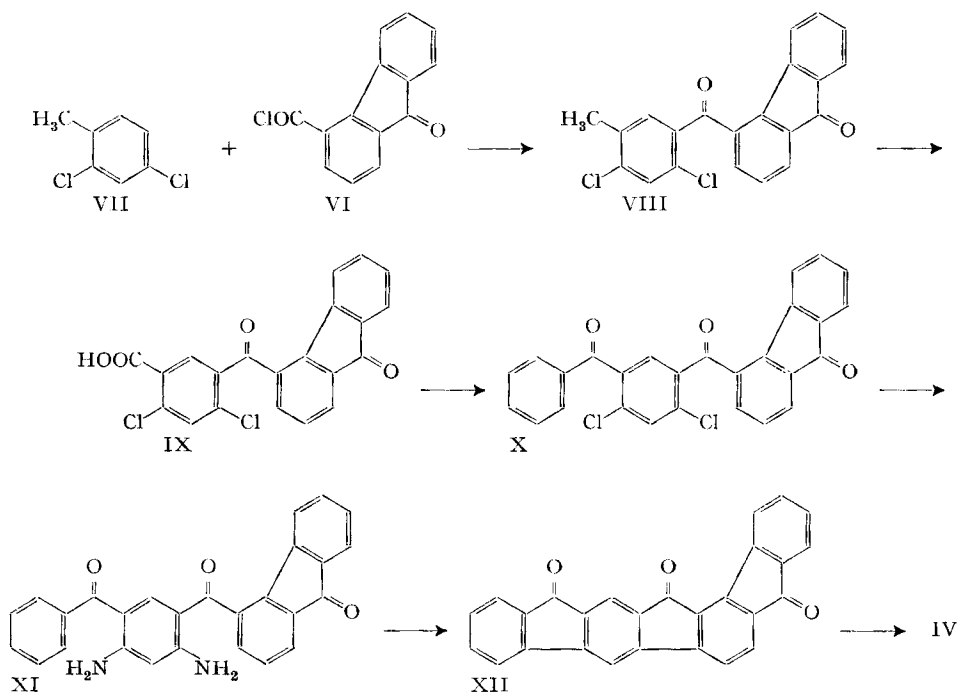


IV
dihydro-13, 15-5*H*-bis-indéno-
[1, 2-*a*; 1', 2'-*h*]fluorène

dihydro-14,15-13*H*-bis-indéno[2,1-*a*; 1',2'-*i*]fluorène

Aucun hydrocarbure de cette série n'a, à notre connaissance, été décrit jusqu'ici. Par contre, la tricétone de V, soit le trioxo-13,14,15-dihydro-14,15-13*H*-bis-indéno[2,1-*a*; 1',2'-*i*]fluorène, a été obtenue par ZINKE et coll. [3] au cours de l'oxydation du péri-flanthène.

Nous décrivons ci-dessous la synthèse de l'hydrocarbure IV. Il a été montré ailleurs [4] que la benzoylation du dichloro-2,4-toluène (VII) suivant FRIEDEL-CRAFTS se fait en position 5. Par analogie, la condensation du chlorure de l'acide fluorénone-carboxylique-4 (VI) sur ce même dichloro-2,4-toluène (VII) doit donner la (méthyl-



5'-dichloro-2',4'-benzoyl]-4-fluorénone (VIII); on oxyde dans VIII le méthyle en carboxyle, transforme la (carboxy-5'-dichloro-2',4'-benzoyl]-4-fluorénone (IX) obtenue en chlorure d'acide, condense celui-ci avec le benzène avec production de la [(benzoyl-5'-dichloro-2',4'-benzoyl]-4-fluorénone (X), transforme X en XI en échangeant les deux atomes de chlore contre des groupes aminés et soumet la [(benzoyl-5'-diamino-

2',4')-benzoyl]-4-fluorénone (XI) à une double diazotation, suivie de cyclisation; on obtient la tricétone XII, dont la réduction suivant WOLFF-KISHNER fournit finalement le dihydro-13,15-5*H*-bis-indéno[1,2-*a*; 1',2'-*h*]fluorène (IV). Les rendements des diverses étapes sont satisfaisants, sauf celui de l'avant-dernière (XI → XII), qui n'est que de 19%, de telle sorte que le rendement global de la synthèse en 6 étapes à partir de l'acide fluorénone-carboxylique-4 n'est que de 2,5% de la théorie. L'hydrocarbure final IV est presque incolore et se laisse sublimer sous vide poussé.

Partie expérimentale. – Les F. au-dessous de 300° sont corrigés. Les analyses ont été faites par le D^r K. EDER, laboratoire microchimique de l'Ecole de Chimie, Université de Genève.

(*Méthyl-5'-dichloro-2',4'-benzoyl*)-4-fluorénone (VIII). L'acide fluorénonecarboxylique-4, préparé à partir de l'acide diphenique [5], est transformé en son chlorure VI par chauffage à reflux avec du SOCl₂ en excès et distillation de l'excès de réactif au bain-marie, finalement sous pression réduite. On dissout 5 g de chlorure d'acide, bien pulvérisé, dans 60 ml de dichloro-2,4-toluène (VII), ajoute par petites portions dans l'espace d'une heure, tout en agitant au moyen d'un vibromélangeur, 8 g de AlCl₃ et chauffe 5 h au bain-marie. Le traitement ultérieur se fait de la manière habituelle. Le produit de réaction, après digestion avec une solution diluée de Na₂CO₃, est essoré, lavé et cristallisé dans l'acide acétique glacial: 5,4 g (71%). Prismes jaunes, F. 160–161°.

C₂₁H₁₂O₂Cl₂ (367,24) Calc. C 68,68 H 3,29% Tr. C 68,57 H 3,43%

(*Carboxy-5'-dichloro-2',4'-benzoyl*)-4-fluorénone (IX). On chauffe en tube scellé 2 h à 170–180° le mélange de 1 g du produit précédent et de 6,6 ml de HNO₃ (*D* = 1,10). Le produit de réaction est repris à chaud par une solution de Na₂CO₃ à 1%, et le filtrat, acidulé par HCl. Le précipité est cristallisé dans l'alcool dilué: 0,91 g (84%). Prismes jaunes, F. 250°.

C₂₁H₁₀O₄Cl₂ (397,22) Calc. C 63,50 H 2,54% Tr. C 63,46 H 2,65%

[(*Benzoyl-5'-dichloro-2',4'-benzoyl*)-4-fluorénone (X). On transforme, par SOCl₂, l'acide ci-dessus en son chlorure, dissout 5 g de celui-ci dans 100 ml de benzène, ajoute à température ordinaire, par petites portions et tout en agitant, 4,5 g de AlCl₃ et chauffe finalement 2 h à 80°. Le produit de réaction, traité comme d'habitude, est extrait au benzène, purifié par filtrage de sa solution benzénique sur Al₂O₃ et, après distillation du dissolvant, cristallisé dans l'acide acétique glacial: 4 g (73%). Petits prismes jaune clair, F. 179–180°. Pour l'analyse, le produit est sublimé à 175°/0,05 Torr et recristallisé dans l'acide acétique. Le F. ne change pas.

C₂₇H₁₄O₃Cl₂ (457,33) Calc. C 70,90 H 3,09 Cl 15,51% Tr. C 70,83 H 3,23 Cl 15,69%

[(*Benzoyl-5'-diamino-2',4'-benzoyl*)-4-fluorénone (XI). Dans un autoclave rotatif en acier inoxydable, on chauffe 2 h à 175–180° 1 g du produit précédent, 15 ml d'ammoniaque (*D* = 0,91) et 0,2 g de tournure de cuivre. Le produit de réaction, lavé à l'eau, est extrait par 200 ml d'alcool bouillant, la solution, traitée au noir animal, est concentrée à petit volume et additionnée d'un peu d'eau. L'amine XI cristallise au refroidissement: 0,5 g (54%). Plaques ou bâtonnets jaunes, F. 239–241° (déc.).

C₂₇H₁₈O₃N₂ (418,46) Calc. C 77,50 H 4,34 N 6,69% Tr. C 77,25 H 4,57 N 7,12%

Trioxo-5,13,15-dihydro-13,15-5H-bis-indéno[1,2-*a*; 1',2'-*h*]fluorène (XII). On dissout 1 g de diamine XI dans 50 ml de H₂SO₄ à 80%, refroidit à 0° et ajoute goutte à goutte, en agitant bien, 15 ml d'une solution préparée en dissolvant 2,5 g de NaNO₂ sec dans le mélange refroidi de 75 ml de H₂SO₄ conc. et 13 ml d'eau. L'opération terminée, on plonge le récipient dans un bain-marie bouillant, tout en maintenant l'agitation. Le dégagement d'azote cesse au bout d'une heure; on refroidit, verse dans 75 ml d'eau et laisse reposer. Le précipité, traité par une solution diluée bouillante de NaOH, est lavé, séché, sublimé à 280°/0,05 Torr et finalement cristallisé dans la pyridine: 175 mg (19%) de XII en fines aiguilles jaune or, qui ne fondent pas encore à 430°.

C₂₇H₁₀O₃ (384,40) Calc. C 84,37 H 3,15% Tr. C 84,46 H 3,17%

Dihydro-13,15-5H-bis-indéno[1,2-*a*; 1',2'-*h*]fluorène (IV). On dissout 200 mg de Na dans 40 ml de diéthylèneglycol, ajoute 100 mg de la tricétone XII et 1 ml d'hydrate d'hydrazine et chauffe 5 h à reflux. Après refroidissement, on verse dans 150 ml d'eau glacée additionnée de HCl dil. en

excès et laisse reposer une nuit. Le précipité jaune brun est essoré, séché, repris au benzène, et la solution, concentrée à quelques ml; le produit cristallise au refroidissement sous la forme de plaquettes jaunes fusibles à 295–300°. Par sublimation à 260–270°/0,003 Torr on obtient IV en cristaux presque incolores: 45 mg (50%), F. 322–324°. Le produit est quasi insoluble dans H₂SO₄ conc. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, $2 \cdot 10^{-5}$ M; λ en nm, log ϵ entre parenthèses): maximums 262 (4,87), 310 (4,13), 320 (4,09), 327 (4,02), 335 (4,20); minimums 236 (4,25), 302 (3,99), 316 (4,01), 324 (3,99), 330 (3,97).

C₂₇H₁₈ (342,44) Calc. C 94,70 H 5,30% Tr. C 94,66 H 5,45%

SUMMARY

The synthesis of 13,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*; 1',2'-*h*]fluorene in six steps starting from fluorenone 4-carboxylic acid and 2,4-dichlorotoluene is described. As an intermediate product the 5,13,15-trioxo-derivative is obtained.

Institut de chimie inorganique et analytique
Université de Fribourg (Suisse)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) DRP 648 594; Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 24, 161 (1937); b) R. SEKA & W. KELLERMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 1730 (1942); c) K. F. LANG, M. ZANDER & E. A. THEILING, Chem. Ber. 93, 321 (1960).
- [2] Beilstein's Hdb. d. organ. Chem., 4. Aufl. 7, Hptw. 881; I. Ergw. 488; II. Ergw. 849.
- [3] A. ZINKE & L. AMMERER, Mh. Chem. 84, 422 (1953); A. ZINKE, L. AMMERER & E. ZESCHKO, *ibid.* 93, 1117 (1962).
- [4] H. DE DIESBACH & P. DOBBELMANN, Helv. 14, 369 (1931); L. CHARDONNENS & G. GAMBA, Helv. 49, 287 (1966).
- [5] C. GRAEBE & CH. AUBIN, Liebigs Ann. Chem. 247, 275 (1888); F. J. MOORE & E. H. HUNTRESS, J. Amer. chem. Soc. 49, 1324 (1927).

116. Organische Phosphorverbindungen XXIII. Sekundäre Phosphinselenide, eine neue Klasse von organischen Phosphorverbindungen [1]

von Ludwig Maier

(10. II. 66)

Während tertiäre Phosphinselenide schon seit langem bekannt sind [2], ist bisher noch kein sekundäres Phosphinselenid beschrieben worden. Die vor einiger Zeit dargestellten sekundären Phosphinoxide [3] und sekundären Phosphinsulfide [4] liessen es als wahrscheinlich erscheinen, dass auch sekundäre Phosphinselenide darstellbar sind.

Wir fanden, dass bei Zugabe von einem Äquivalent sek. Phosphin zu einer Benzol-suspension von einem Äquivalent rotem Selen unter exothermer Reaktion eine gelbe Lösung gebildet wird. Nach kurzem Erwärmen ist das ganze Selen verbraucht. Durch