

- [18] C. M. Deber, F. A. Bovey, J. P. Carver & E. R. Blout, J. Amer. chem. Soc. 92, 6191 (1970).
 [19] J. P. Carver & E. R. Blout, 'Collagen', p. 452, ed. G. N. Ramachandran, Academic Press, New York, 1967.
 [20] P. R. Andrews, Biopolymers 10, 2253 (1971); R. Schwyzer, J. P. Carrion, B. Gorup, H. Nolting & A. Tun-Kyi, Helv. 47, 441 (1964).
 [21] K. Wüthrich, J.-P. Mervaldi, A. Tun-Kyi & R. Schwyzer, Proc. of the First European Biophysics Congress, Vienna, September 14 to 17, 1971. Vol. 1, p. 93.

188. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes, VII¹⁾ Le trioxo-5, 12, 13-dihydro-12, 13-5H-bis-indéno[2.1-a; 2'.1'-g] fluorène

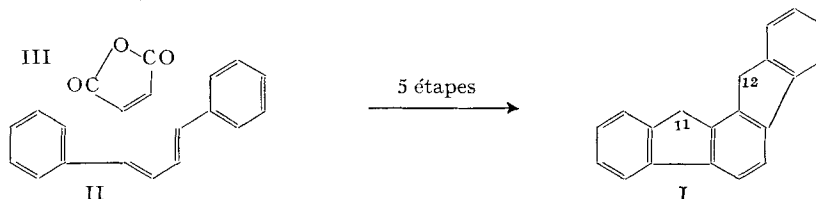
par Louis Chardonens et Te Tseng Chen

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(15 VII 72)

Summary. Starting from 9-oxo-fluorene-1-carbaldehyde, the title compound, XII, a trioxo-derivative of a new biangular diindenofluorene system, has been synthesized in 5 steps (overall yield 37,5%). The corresponding hydrocarbon could not be obtained by reduction of XII. Attempts to synthesize the isomer XX of the trioxoderivative XII are described.

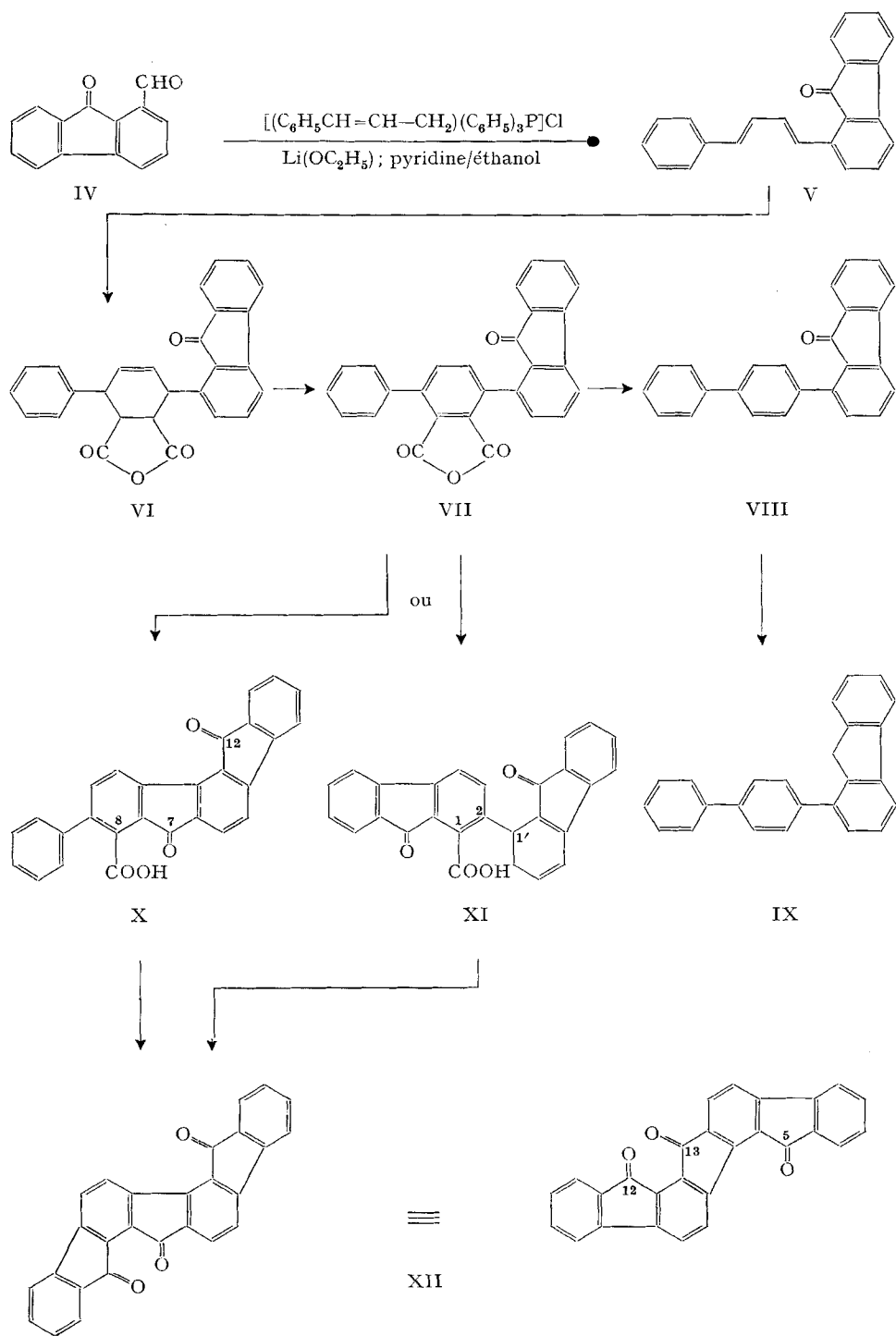
Le dihydro-11,12-indéno[2.1-a]fluorène (I) (*endo-cis*-fluorénaphène en nomenclature abrégée [2]) a été synthétisé en cinq étapes à partir du diphenyl-1,4-butadiène-1,3 (II) [3]: l'addition d'anhydride maléique (III) au diène II donne l'anhydride diphenyl-3,6-tétrahydro-1,2,3,6-phtalique, celui-ci par aromatisation au soufre l'anhydride diphenyl-3,6-phtalique, qui, par une double cyclisation en deux étapes, fournit le dérivé dioxo-11,12 de I; une réduction finale donne I.

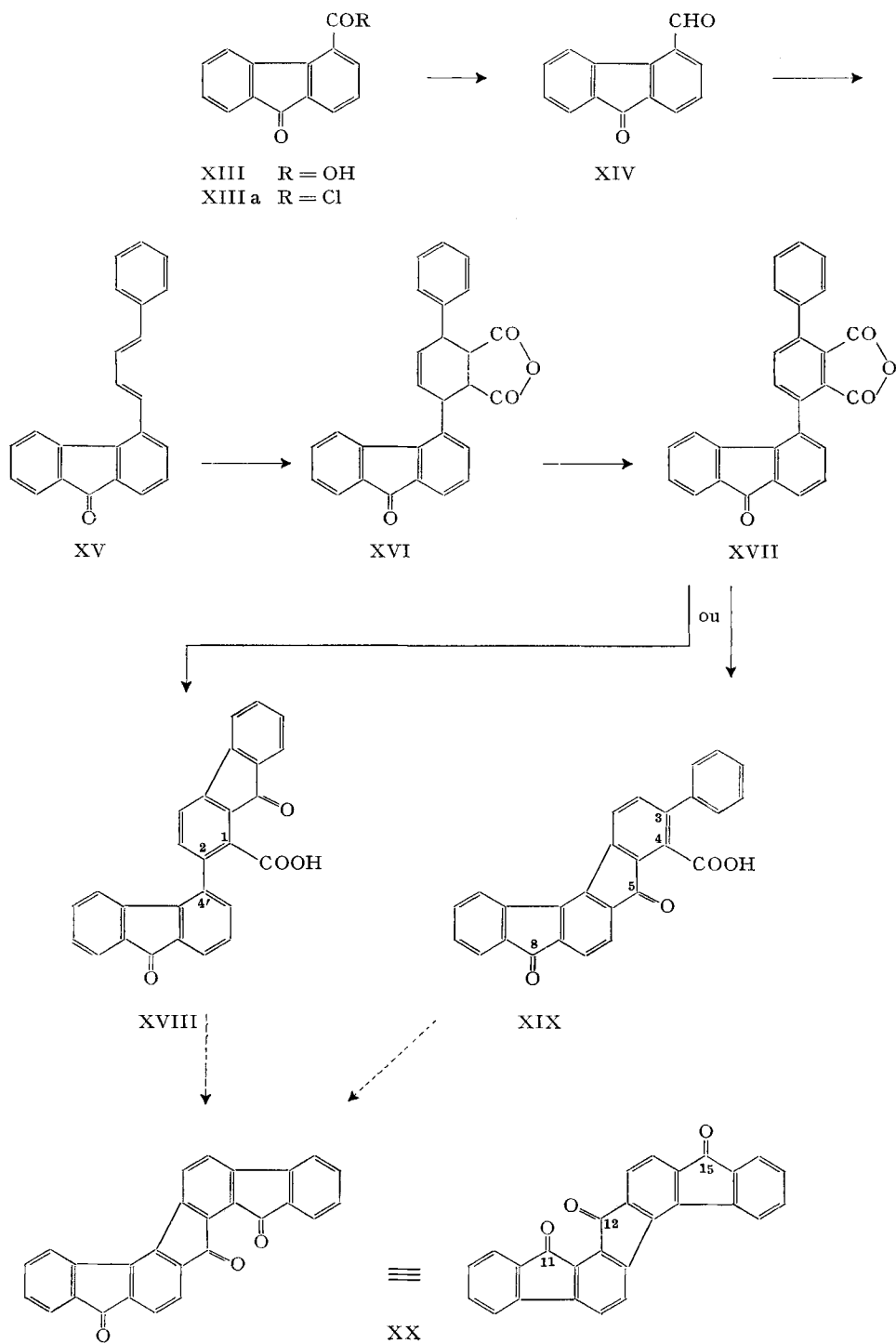


L'emploi, au départ, d'un phényl-1-[fluorénonyl-(x)]-4-butadiène-1,3 devait permettre, par un chemin analogue, la construction d'un système bis-indéno-fluorénique nouveau.

Nous sommes partis d'abord du fluorénone-carbaldéhyde-1 (IV), commodément accessible par ozonation du fluoranthène [4]. La condensation de IV avec le chlorure de cinnamyl-triphénylphosphonium [5] selon Wittig donne le phényl-1-[fluorénonyl]-(1)-4-butadiène-1,3 (V). Par addition d'anhydride maléique à V on obtient l'anhydride phényl-3-[fluorénonyl-(1)]-6-tétrahydro-1,2,3,6-phtalique (VI), dont l'aromatisation fournit l'anhydride phényl-3-[fluorénonyl-(1)]-6-phtalique (VII). Cet anhydride, chauffé dans la quinoléine avec du chromite de cuivre donne la (biphényl-4)-1-fluorénone (VIII), qui, réduite selon Wolff-Kishner, fournit le (biphényl-4)-1-fluo-

¹⁾ VI^e Communication: voir [1].





rène (IX). Une double cyclisation simultanée de VII aurait conduit directement au trioxo-5,12,13-dihydro-12,13-5*H*-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*g*]fluorène (XII). Elle s'est révélée cependant peu rentable, comme l'avait été d'ailleurs celle de l'anhydride diphenyl-3,6-phthalique au cours de la synthèse de I [3]. Elle se fait en revanche, ici comme là, commodément en deux étapes. Une première cyclisation, opérée à 80–90° dans un mélange de chlorure d'aluminium et d'urée, conduit avec un bon rendement à un produit homogène, F. 302–303°, soluble dans les bases très diluées. On peut attribuer à ce produit la formule de l'acide phényl-9-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno-[1.2-*a*]fluorène-carboxylique-8 (X) ou celle de l'acide bifluorénonyl-1',2-carboxylique-1 (XI); ses propriétés n'ont pas permis de lever le doute. Chauffé 36 h dans un excès de chlorure de thionyle, il subit une deuxième cyclisation qui conduit alors, sans ambiguïté, au trioxo-5,12,13-dihydro-12,13-5*H*-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*g*]fluorène (XII), tricétone jaune orangé, fusible à 374–375°. Nos tentatives de réduction de cette tricétone en hydrocarbure ont échoué. Le rendement global de la synthèse de XII en 5 étapes à partir de IV est de 37,5% de la théorie.

Un chemin analogue partant du fluorénone-carbaldéhyde-4 (XIV) pouvait conduire à la tricétone isomère, le trioxo-11,12,15-dihydro-12,15-11*H*-bis-indéno[2.1-*a*; 1',2'-*g*]fluorène (XX). L'aldéhyde XIV n'était pas connu. Nous l'avons obtenu par réduction du chlorure XIII a de l'acide fluorénone-carboxylique-4 (XIII) par l'hydrogène en présence de sulfate de baryum palladié comme catalyseur, XIII étant commodément accessible à partir de l'acide biphenique [6]. La condensation de l'aldéhyde XIV avec le chlorure de cinnamyl-triphenylphosphonium donne le phényl-1-[fluorénonyl-(4)]-4-butadiène-1,3 (XV). Par addition d'anhydride maléique à XV, on obtient l'anhydride phényl-3-[fluorénonyl-(4)]-6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique (XVI), qu'on aromatise en anhydride phényl-3-[fluorénonyl-(4)]-6-phthalique (XVII). Comme précédemment pour VII, nous avons tenté une double cyclisation de XVII en deux étapes: en chauffant XVII en solution nitrobenzénique à 80–90° avec du chlorure d'aluminium, on obtient un produit homogène jaune, F. 323–326°, soluble dans les bases très diluées, auquel on peut attribuer soit la formule de l'acide bifluorénonyl-2,4'-carboxylique-1 (XVIII), soit celle de l'acide phényl-3-dioxo-5,8-dihydro-5,8-indéno-[2.1-*c*]fluorène-carboxylique-4 (XIX). Ici non plus, l'ambiguïté n'a pu être levée. Le produit aurait pu donner, par une deuxième cyclisation, la tricétone XX; les essais entrepris, entre autres le chauffage prolongé dans le chlorure de thionyle qui avait permis d'obtenir la tricétone isomère XII, n'ont pas réussi.

Partie expérimentale

Les F. jusqu'à 300° (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.

Phényl-1-[fluorénonyl-(1)]-4-butadiène-1,3 (V). – On dissout 19,1 g (92 mmoles) de fluorénone-carbaldéhyde-1 (IV) [4] dans 330 ml de pyridine chauffée à 60°, ajoute en remuant *doucement* la solution de 40 g (96 mmoles) de chlorure de cinnamyl-triphenylphosphonium [5] dans 1070 ml d'éthanol absolu et traite aussitôt par 620 ml d'une solution éthanolique 0,17*M* d'éthylate de sodium. Du mélange d'abord rouge, puis orangé, le produit de réaction se sépare après plusieurs heures en cristaux jaunes: 18,7 g, F. 166–167°. De la liqueur-mère on tire encore par dilution avec de l'eau 9,1 g du même produit, moins pur. Au total le rendement est de 98% de la théorie. Le produit est purifié par une cristallisation dans le mélange benzène/méthanol: prismes jaune or, F. 168–169,5°, facilement solubles dans le benzène, peu dans l'alcool.

$C_{23}H_{16}O$ (308,39) Calc. C 89,58 H 5,23% Tr. C 89,64 H 5,34%

Anhydride phényl-3-[fluorénonyl-(1)]-6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique (VI). – On dissout 12 g de V et 4,2 g d'anhydride maléique dans 100 ml de xylène et chauffe 10 h à reflux. Le produit de réaction se sépare peu à peu. On refroidit, essore le précipité, le fait digérer avec un peu d'alcool chaud et essore à froid: 15 g (95%). Après cristallisation dans le xylène, feuillets jaunes, F. 224–226°, difficilement solubles dans les solvants usuels.

$C_{27}H_{18}O_4$ (406,44) Calc. C 79,79 H 4,46% Tr. C 79,76 H 4,61%

Anhydride phényl-3-[fluorénonyl-(1)]-6-phthalique (VII). – On chauffe 5 h au bain d'huile à 230–235° le mélange intime de 20 g de VI et 6,4 g de soufre. La masse réactionnelle refroidie est pulvérisée, traitée par 40 ml de xylène bouillant et le résidu, essoré à froid et séché à 70°. On purifie le produit par sublimation à 240°/0,1 Torr: 13,7 g (69%) de prismes jaunes, F. 254–255°.

$C_{27}H_{14}O_4$ (402,41) Calc. C 80,59 H 3,51% Tr. C 80,76 H 3,59%

(Biphényl-4)-1-fluorénone (VIII). – On chauffe 12 h à reflux le mélange de 1 g de VII, 0,2 g de $CuCr_2O_4$ et 20 ml de quinoléine. Après refroidissement, on traite la solution par HCl dil. en excès, essore le précipité et l'épuise par plusieurs portions de benzène bouillant. Les extraits benzéniques réunis sont filtrés sur une colonne de Al_2O_3 et le filtrat, concentré à 1 ml, est traité par 100 ml de méthanol: 0,65 g (79%) d'un produit jaune, que l'on cristallise deux fois dans le mélange benzène/méthanol: aiguilles jaunes, F. 183–185°. Leur solution dans H_2SO_4 conc., d'abord rouge cerise, devient rapidement brune.

$C_{25}H_{16}O$ (332,41) Calc. C 90,34 H 4,85% Tr. C 90,50 H 4,87%

(Biphényl-4)-1-fluorène (IX). – On dissout 100 mg de Na dans 20 ml de diéthylèneglycol: ajoute 370 mg de VIII et 0,5 ml de $N_2H_4 \cdot H_2O$ et chauffe 5 h à reflux. La solution encore chaude, additionnée d'un peu d'eau, est acidulée par HCl dil., le précipité presque incolore est isolé par centrifugation, lavé à l'eau jusqu'à neutralité, séché à 70°, dissous dans le benzène et la solution benzénique, filtrée sur Al_2O_3 . Le filtrat, concentré à 10 ml, est traité par 20 ml de méthanol: 270 mg (76%) d'aiguilles incolores que l'on cristallise dans le mélange benzène/méthanol, F. 160 à 161°. Le produit ne se dissout pas dans H_2SO_4 conc.

$C_{25}H_{18}$ (318,42) Calc. C 94,30 H 5,70% Tr. C 94,49 H 5,62%

Acide phényl-9-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène-carboxylique-8 (X) ou acide bifuorénonyl-1',2-carboxylique-1 (XI). – Dans le mélange fondu et chauffé à 80° de 84 g de $AlCl_3$ et 24 g d'urée on introduit par portions dans l'espace de 10 min. 6 g de VII, chauffe encore 2 h à 85–90° et coule sur un mélange de glace et de HCl conc. Le précipité jaune, isolé par centrifugation, lavé à l'eau et séché est cristallisé dans le bromobenzène: 4,8 g (80%). Pour l'analyse, on recristallise dans le bromobenzène: cristaux microscopiques jaunes, F. 302–303°, solubles à chaud dans une solution de NaOH très diluée.

$C_{27}H_{14}O_4$ (402,41) Calc. C 80,59 H 3,51% Tr. C 80,69 H 3,68%

Trioxo-5,12,13-dihydro-12,13-5H-bis-indéno[2.1-a; 2',1'-g]fluorène (XII). – On chauffe 36 h à reflux au bain-marie 2 g du produit précédent dans 100 ml de $SOCl_2$. La tricétone XII se sépare peu à peu. On distille le $SOCl_2$ dans le vide et cristallise le résidu dans le nitrobenzène: 1,4 g (73%) d'aiguilles jaune orangé, F. 374–375°, solubles en brun dans H_2SO_4 conc.

$C_{27}H_{12}O_8$ (384,39) Calc. C 84,37 H 3,15% Tr. C 84,53 H 3,21%

Fluorénone-carbaldéhyde-4 (XIV). – Dans un ballon tricol avec agitateur, tube adducteur de gaz et réfrigérant surmonté d'un tube à $CaCl_2$, on dissout à chaud dans 700 ml de xylène séché sur sodium 17 g du chlorure de l'acide fluorénone-carboxylique-4, ajoute 2 g de $BaSO_4$ palladié à 5% et, tout en agitant, chauffe le mélange à ébullition dans un courant d'hydrogène sec. Le dégagement de HCl, abondant au début, cesse au bout de 6 h; on interrompt le courant d'hydrogène, fait bouillir encore 1 h, filtre, concentre le filtrat à petit volume dans le vide et ajoute 20 ml d'éther de pétrole. Le précipité cristallin est essoré, lavé et séché: 7 à 10 g (48–68%), F. 167–170°. On cristallise finalement deux fois dans l'acide acétique glacial. Aiguilles jaunes, F. 173–176°, facilement solubles dans le benzène et la pyridine, peu solubles dans l'alcool.

$C_{14}H_8O_2$ (208,21) Calc. C 80,76 H 3,87% Tr. C 80,86 H 3,98%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de XIV. – On dissout à chaud dans l'alcool 200 mg de XIV et 200 mg de dinitro-2,4-phénylhydrazine, ajoute 1 goutte de H_2SO_4 conc. et chauffe 10 min. à

reflux. Après refroidissement, on essore le précipité, sèche (250 mg) et cristallise dans le bromobenzène: petites aiguilles rouges, F. 307° (déc.).

$C_{20}H_{12}N_4O_5$ (388,34) Calc. N 14,43% Tr. N 14,33%

Phényl-1-[fluorénonyl-(4)]-4-butadiène-1,3 (XV). – On dissout à température ambiante 4,6 g (22 mmoles) de XIV dans 83 ml de pyridine, ajoute la solution de 9,7 g (23 mmoles) de chlorure de cinnamyl-triphénylphosphonium dans 160 ml d'une solution éthanolique 0,17 M d'éthylate de sodium, puis 100 ml d'éthanol absolu et laisse reposer à la température ordinaire. Au bout de 2 jours la solution, d'abord rouge, est devenue jaune orangé; on la dilue par le double volume d'eau, essore le précipité jaune, le sèche, le dissout dans le benzène et filtre la solution benzénique sur une colonne de Al_2O_3 . Le filtrat est concentré à petit volume et additionné de méthanol; XV se sépare en aiguilles jaune citron: 5,1 g (75%), que l'on recristallise dans le mélange de benzène et de méthanol; F. 164–167°.

$C_{23}H_{16}O$ (308,39) Calc. C 89,58 H 5,23% Tr. C 89,54 H 5,35%

Anhydride phényl-3-[fluorénonyl-(4)]-6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique (XVI). – On dissout 3 g de XV et 2 g d'anhydride maléique dans 13 ml de xylène et chauffe la solution 10 h à reflux. Après refroidissement, on essore le précipité, le lave avec un peu de benzène froid et sèche à 70°: 3,25 g (82%). On cristallise finalement dans le mélange acide acétique/benzène: prismes ou tablettes jaunes, F. 220–223°.

$C_{27}H_{18}O_4$ (406,44) Calc. C 79,79 H 4,46% Tr. C 79,91 H 4,72%

Anhydride phényl-3-[fluorénonyl-(4)]-6-phthalique (XVII). – Le mélange intime de 2 g de XVI et de 0,34 g de soufre est chauffé au bain d'huile à 230°. Le dégagement de H_2S s'arrête au bout de 2½ h. La masse brune refroidie est pulvérisée, mise à digérer avec du xylène chaud et le résidu, essoré et séché, est sublimé à 230°/0,5 Torr: 1 g (50%) d'un produit jaune que l'on cristallise dans le bromobenzène: prismes jaunes, F. 271–273°.

$C_{27}H_{14}O_4$ (402,41) Calc. C 80,59 H 3,51% Tr. C 80,83 H 3,56%

XVII a été soumis à un essai de cyclisation. Dans un ballon tricol avec agitateur, thermomètre et tube à $CaCl_2$, on dissout à chaud 200 mg de XVII dans 200 ml de nitrobenzène, refroidit à 80–90°, ajoute 1 g de $AlCl_3$ pulvérisé et chauffe 2 h à la même température. On décompose ensuite par HCl dil., entraîne le nitrobenzène à la vapeur d'eau, essore le résidu, lave à l'eau et au méthanol, sèche et cristallise dans le bromobenzène: 190 mg de bâtonnets jaunes, F. 323–326°, solubles dans NaOH très dilué. L'analyse correspond à l'acide de formule XVIII ou à l'acide de formule XIX. Il n'a pas été possible d'en décider.

$C_{27}H_{14}O_4$ (402,41) Calc. C 80,59 H 3,51% Tr. C 80,57 H 3,45%

Ce travail a bénéficié de l'aide du *Fonds national suisse de la recherche scientifique*, auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Th. Stauner, L. Avar & L. Chardonnens, *Helv.* 53, 1311 (1970).
- [2] W. Deuschel, *Helv.* 34, 168 (1951).
- [3] W. Deuschel, *Helv.* 34, 2403 (1951); Ch. Weizmann, E. Bergmann & L. Haskelberg, *J. chem. Soc.* 1939, 391.
- [4] R. H. Callighan, M. F. Tarker & M. H. Wilt, *J. org. Chemistry* 25, 820 (1960).
- [5] R. N. McDonald & T. W. Campbell, *J. org. Chemistry* 24, 1969 (1959); T. W. Campbell & R. N. McDonald, *ibid.* 24, 1246 (1959).
- [6] C. Graebe & Ch. Aubin, *Liebigs Ann. Chem.* 247, 275 (1888); F. J. Moore & E. H. Huntress, *J. Amer. chem. Soc.* 49, 1324 (1927).