

sich trotzdem Komplexe mit der Koordinationszahl 5 bilden, ist deshalb sehr bemerkenswert.

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die Komplexe, für welche bereits gute analytische Daten vorliegen. Auch die metallfreien Liganden wurden in die Tabelle aufgenommen.

Diese Arbeiten wurden durch den SCHWEIZ. NATIONALFONDS unterstützt (Projekt Nr. A 223/2843).

SUMMARY

A new terdentate ligand bis-(diphenylphosphinoethyl)-sulfide (PSP) and a new quadridentate ligand 1,2-bis-(diphenylphosphinoethylthio)-ethane (PSSP) (structures see page 1928) have been synthesized and their Ni^{II}- and Pd^{II}-complexes have been studied. There is good evidence that the metal has coordination number five in some of these complexes containing halogen (Cl, Br, J).

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. AREGGER, Dissertation ETH, Zürich 1963; G. SCHWARZENBACH, Chemické Zvesti 19, 200 (1965).
- [2] RITA GRÖNBÄCK, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.
- [3] G. DYER & D. W. MEEK, Inorg. Chemistry 4, 1398 (1965).
- [4] L. M. VENANZI, Angew. Chemie 76, 621 (1964).

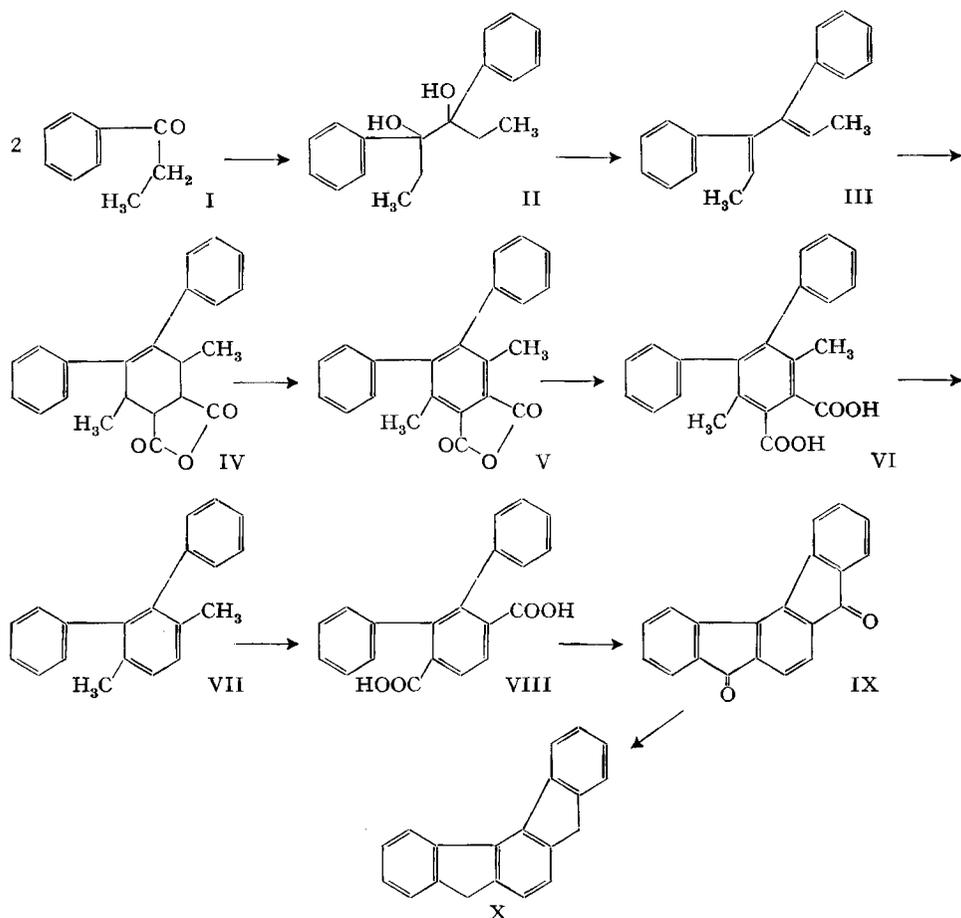
230. Fluorénacènes et fluorénaphènes Synthèses dans la série des indéno-fluorènes X [1] Exo-*cis*-fluorénaphène

par Louis Chardonens et Henri Chardonens

(22 VII 66)

Le dihydro-5,8-indéno[2,1-c]fluorène (X) (exo-*cis*-fluorénaphène en nomenclature abrégée [2]) a été décrit pour la première fois par DEUSCHEL [3], qui l'a obtenu en 6 étapes à partir de l'indène, sous forme d'aiguilles incolores fusibles à 140–142°. Plus récemment, ALTMANN & GINSBURG [4] ont amélioré la synthèse, qui aboutit en 4 étapes à partir de l'indanone-1 au même hydrocarbure, plus pur, de F. 144–145° (rdt global 1,9–9,4%). Entre temps [5], nous en avons élaboré une synthèse indépendante, représentée par la suite de formules ci-dessous.

La propiophénone (I) est réduite par l'aluminium amalgamé en diphenyl-3,4-hexane-diol-3,4 (II), que l'on déshydrate directement suivant HAUSMANN & SMITH [6] en diphenyl-3,4-hexadiène-2,4 (III) (rdt 30% de la théorie, rapporté à la propiophénone mise en œuvre). L'addition d'anhydride maléique au diène III donne l'anhydride de l'acide diméthyl-3,6-diphényl-4,5-cyclohexène-4-dicarboxylique-1,2 (IV), qui, par chauffage avec du soufre, est déshydrogéné en anhydride diméthyl-3,6-



diphényl-4,5-phthalique (V). L'acide VI lui-même est obtenu par traitement de l'anhydride V à la soude caustique et réacidulation; sa décarboxylation conduit au diphényl-2,3-xylène-1,4 (VII). Oxydé au permanganate de potassium en milieu pyridine-eau, VII donne l'acide diphényl-2,3-téréphthalique (VIII), que l'on cyclise par l'acide sulfurique concentré en dioxo-5,8-dihydro-5,8-indéno[2,1-c]fluorène (IX) ou *exo-cis*-fluoranthène-dione. Une réduction finale suivant WOLFF-KISHNER fournit le dihydro-5,8-indéno[2,1-c]fluorène (X); après sublimation dans le vide et cristallisation, X se présente en aiguilles presque incolores, F. 146–147°. Le rendement global de ces 9 étapes est de 8,2% de la théorie.

Ce travail a bénéficié de l'aide du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, auquel nous exprimons notre gratitude.

Partie expérimentale. – Les F. sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr K. EDER, laboratoire microchimique de l'École de Chimie, Université de Genève.

Diphényl-3,4-hexadiène-2,4 (III). Dans des feuilles d'aluminium de 0,01 mm d'épaisseur on découpe 45 g de petits copeaux, qu'on attaque quelques instants par une solution de NaOH à 10% pour les traiter ensuite, après décantation et lavage à l'eau, par 800 ml d'une solution de HgCl₂

à 0,5%. Après 15 min, on essore l'amalgame, on le lave à l'eau, à l'alcool et à l'acétate d'éthyle, et on l'introduit avec 500 ml d'acétate d'éthyle saturé d'eau dans un ballon à 3 cols équipé d'un vibromélangeur, d'un réfrigérant à reflux efficace et d'un thermomètre. Par le réfrigérant on laisse couler lentement, tout en agitant, la solution de 70 g de propiophénone dans 100 ml d'acétate d'éthyle saturé d'eau. On modère la réaction, assez vive, par un refroidissement intermittent, en maintenant la température vers 50–55°. Finalement, on ajoute goutte à goutte 80 ml d'eau. La solution est filtrée. Le résidu, mis en suspension dans l'eau, est épuisé à l'acétate d'éthyle. On réunit filtrat et extraits et distille le solvant sous vide. Le résidu huileux incolore (65 g), soit le diphényl-3,4-hexane-diol-3,4 (II) brut, est chauffé 2 h à reflux avec 300 ml d'anhydride acétique et 160 ml de chlorure d'acétyle. On verse la solution rouge sur de la glace pilée, laisse reposer une nuit, reprend à l'éther la masse pâteuse jaune qui s'est séparée, lave l'extrait éthéré avec une solution de NaHCO₃, sèche sur Na₂SO₄, évapore le solvant et dissout le résidu dans 200 ml d'alcool bouillant. Le diphényl-3,4-hexadiène-2,4 (III) cristallise au refroidissement: 15,5 g, F. 101–103°; des liqueurs-mères on tire encore 2,8 g du même produit. On le purifie par cristallisations dans l'alcool: plaques ou aiguilles incolores, F. 104–105° (litt. [6]: F. 100–101°).

C₁₈H₁₈ (234,34) Calc. C 92,26 H 7,74% Tr. C 92,38 H 7,71%

Anhydride de l'acide diméthyl-3,6-diphényl-4,5-cyclohexène-4-dicarboxylique-1,2 (IV). On dissout à chaud dans 70 ml de xylène 16 g du diène III et 6,7 g d'anhydride maléique, chauffe 7 h à reflux et verse dans 200 ml de benzine (Eb. 120–180°). Le précipité incolore est essoré et séché: 18,6 g (82% de la th.), F. 197–200°; après deux cristallisations dans la benzine: aiguilles incolores, F. 201–202°.

C₂₂H₂₀O₃ (332,40) Calc. C 79,50 H 6,07% Tr. C 79,62 H 6,06%

Anhydride diméthyl-3,6-diphényl-4,5-phthalique (V). Dans un ballon à long col on chauffe au bain de métal à 240° le mélange intime de 15 g de l'anhydride IV et de 5 g de soufre. On élève lentement la température jusqu'à 280°; après 45 min le dégagement de H₂S, d'abord rapide, cesse. On reprend la masse refroidie dans CHCl₃, filtre la solution sur Al₂O₃, évapore le dissolvant, dissout le résidu dans le benzène bouillant, traite au noir animal, filtre, concentre légèrement et ajoute le triple volume de benzine (Eb. 120–180°) chaude. Le produit de réaction, presque incolore, cristallise au refroidissement. Après traitement des liqueurs-mères, on en obtient au total 11,8 g (80%), F. 275–278°. Pour l'analyse, on recristallise le produit dans le mélange benzène-benzine, puis dans le tétrahydrofurane dilué avec de l'eau. Aiguilles incolores, F. 282–283°.

C₂₂H₁₆O₃ (328,37) Calc. C 80,47 H 4,91% Tr. C 80,60 H 5,03%

Acide diméthyl-3,6-diphényl-4,5-phthalique (VI). On introduit dans 100 ml de NaOH à 10% 10 g de l'anhydride V, chauffe le mélange 1 h au bain-marie, ajoute 400 ml d'eau et porte à l'ébullition. Le sel de sodium, peu soluble, forme une fine suspension cristalline. Après refroidissement, on acidule par HCl conc. Le précipité blanc volumineux est essoré et séché à l'air: 10,4 g. Le diacide se retransforme en anhydride avec une extrême facilité; il ne peut être ni cristallisé ni analysé; son F. est celui de son anhydride, soit 280°.

Diphényl-2,3-xylène-1,4 (VII). Dans un ballon avec agitateur et réfrigérant à reflux, on chauffe sous agitation à 210–220° (température du bain) le mélange de 100 ml de quinoléine, 5,2 g du produit précédent (séché 3 j à l'air), 10,4 g de chromite de cuivre et 5,2 g de poudre de cuivre [7]. Au bout de 4 h le dégagement de CO₂ est pratiquement terminé. On verse la solution refroidie dans 600 ml d'eau, acidule par HCl conc., épuise à l'éther, lave les extraits à l'eau, sèche sur Na₂SO₄, évapore le dissolvant et reprend le résidu par 100 ml d'éther de pétrole bouillant. Au refroidissement, un produit cristallin incolore (0,6 g, F. 180–220°) se sépare, dont la nature n'a pu être établie. On fait passer le filtrat sur une colonne de Al₂O₃ et lave à l'éther de pétrole jusqu'à ce qu'une mince couche brun-rouge atteigne le bas de la colonne. On évapore le solvant, reprend le résidu par le méthanol bouillant, traite au noir animal et ajoute de l'eau jusqu'au trouble: 2,4 g, F. 105–108°. Pour l'analyse, on recristallise le produit plusieurs fois dans le méthanol dilué. Feuillettes incolores à reflets nacrés, F. 109–110°, entraînaibles à la vapeur d'eau.

C₂₀H₁₈ (258,36) Calc. C 92,98 H 7,02% Tr. C 92,87 H 7,09%

Acide diphényl-2,3-téréphthalique (VIII). On oxyde le diphényl-2,3-xylène-1,4 (VII) en diacide VIII exactement comme le diphényl-4,6-xylène-1,3 en acide diphényl-4,6-isophthalique [8].

Rendement: 2,1 g de VIII à partir de 2 g de VII; F. 304–308° (déc.). Pour l'analyse, on cristallise le produit dans l'acide acétique dilué. Bâtonnets microscopiques incolores, F. 308–310° (déc.).

$C_{20}H_{14}O_4$ (318,33) Calc. C 75,46 H 4,43% Tr. C 75,61 H 4,54%

Dioxo-5,8-dihydro-5,8-indéno[2,1-c]fluorène (IX). On dissout par petites portions tout en agitant 1,8 de VIII dans 25 ml de H_2SO_4 conc., chauffe à 70–80° et coule prudemment dans 200 ml d'eau. Le précipité jaune clair est essoré, lavé et séché (rdt 100%). Le produit brut est sublimé à 250°/0,05 Torr puis cristallisé dans la pyridine: aiguilles jaunes, F. 289–291°. ALTMANN & GINSBURG [4] ont préparé cette dicétone par oxydation de l'hydrocarbure X ci-dessous, obtenu par eux d'une autre manière; ils indiquent un F. de 281–283°.

$C_{20}H_{10}O_2$ (282,30) Calc. C 85,09 H 3,57% Tr. C 84,98 H 3,63%

La *bis-phénylhydrazone de IX* cristallise dans le mélange tétrahydrofuranne/alcool aqueux en aiguilles microscopiques brun-jaune; F. 251–252° (déc.).

$C_{32}H_{22}N_4$ (462,56) Calc. N 12,11% Tr. N 12,19%

Dihydro-5,8-indéno[2,1-c]fluorène (X). On met en suspension 1 g de la dicétone IX dans une solution de 5 g de KOH dans 100 ml de diéthylèneglycol, ajoute 4 ml d'hydrate d'hydrazine et chauffe le mélange, d'abord à 160° jusqu'à dissolution, puis 6 h à 180–190°. La solution refroidie est versée dans HCl dil. en excès, le précipité est extrait à l'éther, la solution étherée, lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4 . On évapore le dissolvant. Le résidu est sublimé à 135–140°/0,05 Torr puis cristallisé dans l'éther de pétrole: 0,72 g (80%). Aiguilles presque incolores, F. 146–147° (litt. [3]: F. 140–142°; [4]: F. 144–145°). L'hydrocarbure est soluble dans l'éther et le benzène, peu soluble dans l'alcool, pratiquement insoluble dans H_2SO_4 conc. Spectre d'absorption UV. (alcool, $2 \cdot 10^{-5}$ M, λ en nm, log ϵ entre parenthèses, ϵ = épaulement): maximums 235 (4,15), 244 (4,17), 253e (4,34), 260 (4,49), 275 (4,16), 286 (4,19), 300 (4,37), 311 (4,37); minimums 234 (4,14), 239 (4,11), 246 (4,17), 270 (4,11), 279 (4,12), 292 (4,17), 306 (4,31).

$C_{20}H_{14}$ (254,33) Calc. C 94,45 H 5,55% Tr. C 94,58 H 5,60%

RÉSUMÉ

On décrit une nouvelle synthèse, réalisée en 9 étapes à partir de la propiophénone avec un rendement global de 8,2%, du dihydro-5,8-indéno[2,1-c]fluorène ou *exo-cis*-fluorénaphène. Dans l'avant-dernière étape, on obtient la dicétone correspondante ou *exo-cis*-fluorénaphène-dione.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] IXème communication: L. CHARDONNENS & J. RODY, Helv. 42, 1328 (1959).
- [2] W. DEUSCHEL, Helv. 34, 168 (1951).
- [3] W. DEUSCHEL, Helv. 35, 1774 (1952).
- [4] Y. ALTMANN & D. GINSBURG, J. chem. Soc. 1967, 1498.
- [5] H. CHARDONNENS, thèse Fribourg 1959.
- [6] W. HAUSMANN & A. E. W. SMITH, J. chem. Soc. 1949, 1032.
- [7] R. RUGGLI & F. BRANDT, Helv. 27, 280, 289 (1944).
- [8] L. CHARDONNENS & H. CHARDONNENS, Helv. 41, 2111 (1958).