

SUMMARY

In a solution containing an excess of two metal ions in regard to a ligand (*e.g.* NTA) a competitive equilibrium is established. The measure, by proton NMR spectroscopy, of the individual concentrations of both chelates, and eventually of the free ligand, allows to determine the ratio of the stability constants of the two complexes. As an illustration the ratios of the stability constant of the 1:1 nitrilotriacetate chelates of Pb and Zn, respectively Mo and W, were determined.

Institut de Chimie Minérale et Analytique
de l'Université de Lausanne

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. N. REILLEY, *Analyt. Chemistry* **37**, 1298 (1965), et réf. citées; G. H. NANCOLLAS, «Interactions in electrolyte solutions», pp. 54, 165, Elsevier, Amsterdam 1965.
 [2] J. DAY & C. N. REILLEY, *Analyt. Chemistry* **38**, 1323 (1966).
 [3] R. J. KULA, *Analyt. Chemistry* **38**, 1382, 1581 (1966).
 [4] R. J. KULA & D. L. RABENSTEIN, *Analyt. Chemistry* **38**, 1934 (1966).
 [5] P. K. GLASOE & F. A. LANG, *J. physic. Chemistry* **64**, 188 (1966).
 [6] G. SCHWARZENBACH & R. GUT, *Helv.* **39**, 1589 (1956).

147. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes III [1]

Dihydro-14,15-13*H*-bis-indéno[2,1-a;1',2'-i]fluorène et dihydro-14,15-8*H*-bis-indéno[2,1-a;2',1'-h]fluorène

par Wolfgang Hammer et Louis Chardonens

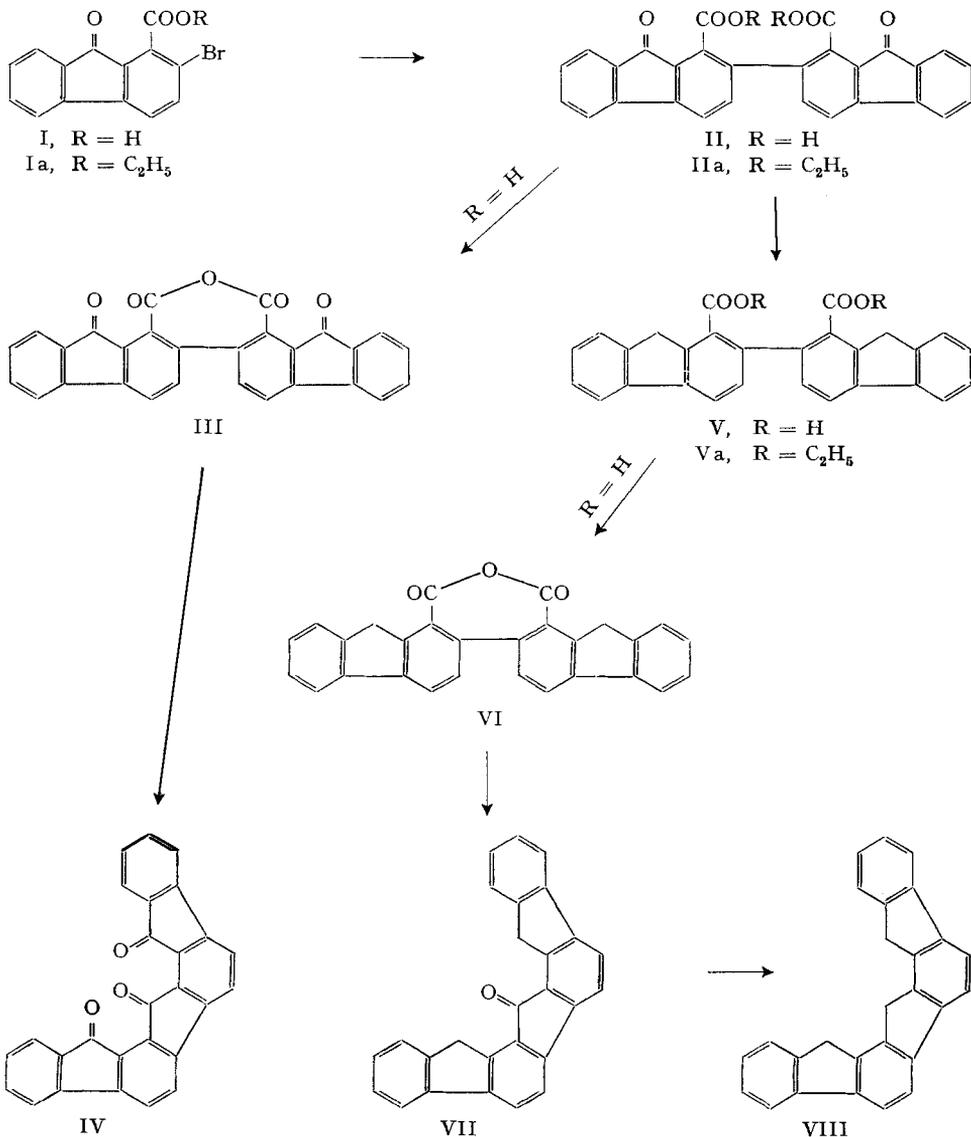
(23 V 67)

Le premier des deux hydrocarbures mentionnés dans le titre appartient aux bis-indéno-fluorènes biangulaires, le second, aux bis-indéno-fluorènes monoangulaires [2]. Leur synthèse part de l'acide bromo-2-fluorénone-carboxylique-1 (I) déjà connu que nous avons préparé selon v. BRAUN & MANZ [3] par oxydation du bromo-4-fluoranthène [4]. Nous n'avons toutefois pu reproduire le rendement de 80% indiqué par ces auteurs; en doublant la quantité d'oxydant et en élevant la température à 70° on a atteint un rendement de 60% au mieux. Ia (ester éthylique de I) se prépare facilement par l'action de l'éthanol sur le chlorure d'acide.

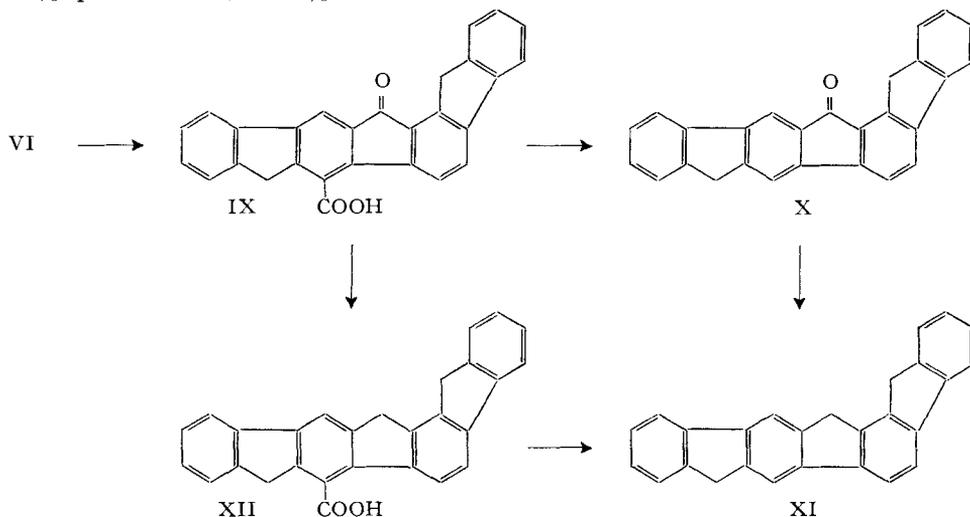
1° En chauffant l'ester Ia avec de la poudre de cuivre à 260-280° sous azote, on obtient le diester éthylique IIa de l'acide bifluorénonyl-(2,2')-dicarboxylique-1,1', que l'on saponifie, non sans peine, en diacide II déjà préparé par ZINKE *et al.* [5] par oxydation du périflanthène). Son anhydride III (également déjà préparé [5]), sublimé à 400° sous vide, fournit le trioxo-13,14,15-dihydro-14,15-13*H*-bis-indéno[2,1-a;1',2'-i]fluorène (IV), tricétone rouge rubis, F. 455° [5]. La réduction directe de cette tricétone, très peu soluble, en hydrocarbure VIII devant être vraisemblablement pénible, voire impossible, nous avons tourné la difficulté en réduisant les 2 carbonyles du diester IIa qui se laisse aisément réduire selon WOLFF-KISHNER; la réduction s'accompagne d'une saponification (le diester IIa est très difficilement saponifiable)

et l'on obtient l'acide bifluorényl-(2,2')-dicarboxylique-1,1' (V) avec un bon rendement. On peut aussi réduire IIa en diester Va selon CLEMMENSEN ou, mieux encore, par Zn en milieu pyridine/acide acétique. Le diacide V lui-même donne sans peine l'anhydride VI qui, chauffé à 370°, se transforme en monocétone VII rouge orangé. Une réduction finale selon WOLFF-KISHNER fournit le dihydro-14,15-13*H*-bis-indéno[2,1-a; 1',2'-i]fluorène (VIII), hydrocarbure incolore, F. 365° (déc.), avec un rendement global de 22% à partir de I (6 étapes).

2° Traité en solution nitrobenzénique par le chlorure d'aluminium, l'anhydride VI donne par condensation intramoléculaire l'acide oxo-14-dihydro-14,15-8*H*-bis-



indéno[2,1-a; 2',1'-h]fluorène-carboxylique-7 (IX) violet foncé. La décarboxylation de IX en la cétone X (orangée), suivie de réduction conduit au dihydro-14,15-8*H*-bis-indéno[2,1-a; 2',1'-h]fluorène (XI) incolore, F. 390°, auquel on aboutit aussi en réduisant d'abord IX en acide dihydro-14,15-8*H*-bis-indéno[2,1-a; 2',1'-h]fluorène-carboxylique-7 (XII), que l'on décarboxyle ensuite. Le rendement global de la synthèse de XI en 7 étapes à partir de I est, par le premier de ces deux chemins, de 18%, par le second, de 16%.



Partie expérimentale. – Les F. au-dessous de 360° (appareil TOTTOLI) sont corrigés; au-dessus de 360°, ils ont été déterminés (sans correction) dans un bloc métallique de notre construction. Les analyses ont été faites par le Dr K. EDER, laboratoire microchimique de l'École de Chimie, Université de Genève.

Bromo-2-fluorénone-carboxylate-1 d'éthyle (Ia). On chauffe 3 h à reflux 33 g d'acide bromo-2-fluorénone-carboxylique-1 avec 100 ml de SOCl_2 et quelques gouttes de diméthylformamide, distille l'excès de SOCl_2 , rajoute 600 ml d'éthanol absolu et chauffe 12 h à reflux. L'ester cristallise au refroidissement: 22 g (61%), aiguilles jaune or, F. 121–122°; après cristallisation dans l'éthanol, F. 122–122,5°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$ (331,18) Calc. C 58,03 H 3,35% Tr. C 58,42 H 3,61%

Bis-(éthoxycarbonyl-1-fluorényl-2) (IIa). On chauffe à 260°, sous azote et en agitant, 3,3 g (0,01 mole) de Ia avec de 1,5 g de poudre de cuivre (Naturkupfer C SCHUCHARDT) activée à l'iode [6] jusqu'à prise en masse du mélange d'abord fluide, ajoute 1,5 g de poudre de cuivre et élève la température à 280° en remuant de temps en temps (baguette de verre). Au bout de 50 min on laisse refroidir, extrait à fond au xylène, concentre la solution à 30 ml et ajoute 3 ml d'éthanol puis de l'éther de pétrole jusqu'au trouble. Après quelques h on recueille 1,5 g (60%) de IIa, F. 265–270°. Après recristallisation dans le xylène (noir animal), puis dans CH_3COOH et séchage à 200°/0,01 Torr, prismes jaune citron, F. 272–273°, solubles en rouge cerise dans H_2SO_4 conc.

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (502,53) Calc. C 76,48 H 4,41% Tr. C 76,63 H 4,52%

Acide bifluorényl-2,2'-dicarboxylique-1,1' (II). On chauffe 8 h à 100° la solution de 1 g de IIa dans 10 ml de H_2SO_4 conc., ajoute avec précaution 10 ml de CH_3COOH bouillant et maintient quelques min à 100°. L'acide se précipite cristallin au refroidissement: 0,8 g (90%). On le recristallise dans le mélange H_2SO_4 conc./ CH_3COOH , reprend les cristaux deux fois à l'eau bouillante, essore et sèche à 200°/0,01 Torr: feuilletts jaune foncé, F. vers 390° (déc., noirciss. dès 320°) (lit. [5]: F. 350°). $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (446,42) Calc. C 75,34 H 3,16% Tr. C 75,31 H 3,34%

Anhydride bifluorénonyl-2,2'-dicarboxylique-1,1' (III). On chauffe 6 h à reflux 1 g de II finement pulvérisé avec 40 ml d'anhydride acétique (après $\frac{1}{2}$ h déjà l'anhydride commence à se précipiter). On concentre à 20 ml, refroidit, essore après quelques h et sèche: 0,8 g (83%). Après trois cristallisations dans le nitrobenzène et séchage à 200° sous vide poussé, poudre cristalline jaune foncé, se colorant dès 350° en orangé, puis en brun, F. vers 365–370°, déc. à env. 440°, soluble en rouge dans H₂SO₄ conc. (lit. [5]: sublim. sans F. vers 370°).

C₂₈H₁₂O₅ (428,40) Calc. C 78,50 H 2,82% Tr. C 78,70 H 2,88%

Trioxo-13,14,15-dihydro-14,15-13H-bis-indéno[2,1-a;1',2'-i]fluorène (IV). On sublime à 400°/0,01 Torr 428 mg (1 mmole) de III. Après une impureté jaune brun la tricétone IV passe en cristaux rouge foncé brillants: 310 mg (81%); après resublimation et cristallisation dans le nitrobenzène: aiguilles rouge rubis, F. 455° (ramoll. vers 400°) (lit. [5]: même F. avec déc.).

C₂₇H₁₂O₃ (384,39) Calc. C 84,37 H 3,15% Tr. C 84,35 H 3,19%

Acide bifluorénil-2,2'-dicarboxylique-1,1' (V). A une solution de 1 g de Na dans 40 ml de diéthylèneglycol pur¹⁾ on ajoute 1 g de diester IIa, puis 3 ml de N₂H₄, H₂O, chauffe le tout 24 h à reflux, verse dans HCl dil. et isole par centrifugation le précipité de V. L'acide brut est dissous dans NaOH dilué, filtré de quelques impuretés brunâtres et reprécipité par acidulation: 770 mg (92%), qu'on dissout dans quelques ml de pyridine. On ajoute 30 ml de nitrobenzène et du noir animal, fait bouillir, filtre à chaud et distille la pyridine: V cristallise en aiguilles incolores, F. 360–361° (déc.). Après recristallisation dans le nitrobenzène et séchage à 170°/0,01 Torr, F. inchangé.

C₂₈H₁₈O₄ (418,45) Calc. C 80,37 H 4,34% Tr. C 80,32 H 4,39%

Bis-(éthoxycarbonyl-1-fluorénil-2) (Va). – a) On dissout 300 mg de IIa dans 45 ml de toluène, ajoute 10 g de zinc amalgamé [1], chauffe à l'ébullition et introduit par petites portions, tout en agitant, le mélange de 30 ml de HCl à 20% et de 20 ml de CH₃COOH. Au bout de 3 h on ajoute encore 20 ml de HCl à 20%/CH₃COOH et chauffe à l'ébullition 5 h sous agitation. On sépare la couche toluénique, épuise la solution aqueuse au benzène et distille les solvants organiques au bain-marie sous vide. Le résidu huileux cristallise bientôt; on le dissout dans 12 ml de CH₃COOH, décolore la solution au charbon, filtre et refroidit: 180 mg (63%). Après sublimation à 180°/0,01 Torr, cristallisation dans CH₃COOH et séchage à 160°/0,01 Torr, feuillets incolores, F. 189–192°.

b) On chauffe 1 g de IIa 2 h à reflux dans 20 ml de pyridine avec 3 g de poudre de zinc et 10 ml de CH₃COOH. On décante, lave le zinc avec un peu de pyridine, concentre aussitôt sous vide au $\frac{1}{3}$ du volume, acidule par HCl dil. et cristallise le précipité dans CH₃COOH: 745 mg (79%) après traitement des liqueurs-mères. F. et F. du mélange comme sous a).

C₃₂H₂₆O₄ (474,56) Calc. C 80,99 H 5,52% Tr. C 81,10 H 5,69%

Anhydride bifluorénil-2,2'-dicarboxylique-1,1' (VI). Une suspension de 7,4 g de V dans 300 ml d'anhydride acétique est chauffée 6 h à reflux. On laisse reposer quelques h, essore le précipité et sèche: 6,55 g; des liqueurs-mères on tire encore 0,5 g de produit moins pur. Rdt. env. 100%. Après cristallisations répétées dans le nitrobenzène et le bromobenzène, aiguilles incolores, F. 354–358° (déc.).

C₂₈H₁₆O₃ (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 83,80 H 4,11%

Oxo-14-dihydro-14,15-13H-bis-indéno[2,1-a;1',2'-i]fluorène (VII). On chauffe 400 mg de VI sous azote à 370° jusqu'à cessation du dégagement de gaz et sublime le résidu à 320°/0,01 Torr: 250 mg (70%) de cristaux rouge brique. Après sublimation, cristallisation dans le nitrobenzène et séchage à 230°/0,01 Torr, feuillets rouge orangé, F. 370° (ramoll. 345°).

C₂₇H₁₆O (356,43) Calc. C 90,98 H 4,52% Tr. C 91,24 H 4,64%

Dihydro-14,15-13H-bis-indéno[2,1-a;1',2'-i]fluorène (VIII). A la solution de 2,5 g de Na dans 130 ml de diéthylèneglycol pur¹⁾ on ajoute 356 mg de VII et 3 ml de N₂H₄, H₂O, et chauffe 5 h à reflux. VIII cristallise au refroidissement: 320 mg (93%). Après deux cristallisations dans le xylène (adjonction de Al₂O₃), feuillets allongés incolores à reflet jaunâtre, F. 365° (ramoll. 325°), très peu solubles à froid dans H₂SO₄ conc. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, λ en nm, log ϵ entre parenthèses, ϵ = épaulement): maximums: 230 (4,54), 240 ϵ (4,18), 247 (4,01), 255 (4,00),

¹⁾ La pureté du diéthylèneglycol est essentielle!

262 (3,98), 265 (4,16), 300 e (4,32), 314 (4,65), 325 e (4,68), 330 (4,79), 339 (4,66), 347 (4,94); minimums: 243 (3,98), 252 (3,88), 258 (3,96), 272 (3,73), 318 (4,59), 336 (4,62), 341 (4,63).

$C_{27}H_{18}$ (342,44) Calc. C 94,70 H 5,30% Tr. C 94,84 H 5,14%

Acide oxo-14-dihydro-14,15-8H-bis-indéno[2,1- a ; 2',1'- h]*fluorène-carboxylique-7* (IX). Dans un ballon tricol avec agitateur, thermomètre et tube à $CaCl_2$ on dissout à chaud 400 mg (1 mmole) de VI dans 50 ml de nitrobenzène, laisse le mélange se refroidir jusqu'à 90°, ajoute 1 g de $AlCl_3$ pulvérisé et chauffe 3 h à 85–90° sous agitation. On ajoute à la solution presque noire 20 ml de HCl à 20% et entraîne le nitrobenzène à la vapeur d'eau. Le produit de réaction, violet foncé, essoré et lavé, est cristallisé dans 40 ml de nitrobenzène: 365 mg (91%). Après deux recristallisations dans le même solvant et séchage à 150° sous vide, cristaux pourpres, sublimables à 310°/0,01 Torr mais se décomposant entre 335° et 350°, insolubles dans H_2SO_4 conc. à froid, modérément solubles dans NaOH extrêmement diluée.

$C_{28}H_{16}O_3$ (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 83,66 H 4,13%

Oxo-14-dihydro-14,15-8H-bis-indéno[2,1- a ; 2',1'- h]*fluorène* (X). 200 mg de IX, recouverts de laine de verre saupoudrée de $CuCr_2O_4$, sont chauffés dans un tube à sublimation à 300° sous 0,01 Torr. Le produit de la décarboxylation sublime en cristaux rouges: 128 mg (72%). Après deux cristallisations dans le bromobenzène, feuillets orangés, déc. dès 310°.

$C_{27}H_{16}O$ (356,43) Calc. C 90,98 H 4,52% Tr. C 90,96 H 4,66%

Acide dihydro-14,15-8H-bis-indéno[2,1- a ; 2',1'- h]*fluorène-carboxylique-7* (XII). On dissout 1,5 g de Na dans 150 ml de diéthylèneglycol pur¹⁾, ajoute 400 mg de IX et 2 ml de N_2H_4 , H_2O , et chauffe 12 h à reflux. Après refroidissement, le mélange est versé sur HCl dilué glacé, le précipité est isolé par centrifugation, lavé, séché et cristallisé dans 20 ml de nitrobenzène (adjonction de Al_2O_3): 267 mg (69%), jaunâtre. Après deux recristallisations dans le bromobenzène (adjonction de Al_2O_3) aiguilles presque incolores, déc. avec noirciss. dès 325°.

$C_{28}H_{18}O_2$ (386,45) Calc. C 87,02 H 4,69% Tr. C 87,02 H 4,63%

Dihydro-14,15-8H-bis-indéno[2,1- a ; 2',1'- h]*fluorène* (XI). – a) *Par réduction de X*: On chauffe une nuit à reflux la solution de 2 g de Na dans 120 ml de diéthylèneglycol pur¹⁾ avec 300 mg de X et 3 ml de N_2H_4 , H_2O , verse le mélange dans un excès de HCl dilué refroidi à la glace et cristallise le précipité dans l'*o*-dichlorobenzène: 240 mg (83%), jaunâtre. Après cristallisations répétées dans le même solvant, feuillets nacrés incolores, F. 390° (déc.) (ramoll. et noirciss. dès 365°), à peine soluble dans H_2SO_4 conc. à froid, un peu mieux à chaud, en vert olive (fluorescence bleue en lumière UV.) Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, λ en nm, log e entre parenthèses, e = épaulement): maximums: 235 (4,39), 247 (3,92), 256 (3,73), 266 (3,81), 292 e (4,13), 306 e (4,40), 312 (4,52), 319 (4,64), 326 (4,68), 335 (4,87), 344 (4,72), 352 (5,02); minimums: 233 (4,36), 244 (3,84), 253 (3,65), 262 (3,66), 270 (3,63), 315 (4,50), 322 (4,60), 330 (4,62), 340 (4,66), 346 (4,67).

$C_{27}H_{18}$ (342,44) Calc. C 94,70 H 5,30% Tr. C 94,87 H 5,45%

b) *Par décarboxylation de XII*, effectuée comme celle de IX: de 200 mg de XII on obtient 133 mg (75%) de sublimé jaune clair; cristallisé trois fois dans l'*o*-dichlorobenzène, il fournit un produit identique à celui décrit sous a).

SUMMARY

Starting from 2-bromo-9-oxo-fluorene-1-carboxylic acid the biangular bis-indeno-fluorene 14,15-dihydro-13*H*-diindeno[2,1- a ; 1',2'- i]fluorene (VIII) and the mono-angular 14,15-dihydro-8*H*-diindeno[2,1- a ; 2',1'- h]fluorene (XI) have been synthesised in 6 resp. 7 steps (overall yield 22% resp. 18%). As intermediate compounds the 14-oxoderivatives of VIII and XI were also obtained.

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

