

gerührt. Dann wurde aufgearbeitet und chromatographiert, wobei 50 mg Produkt resultierten. Die Identifikation mit **40** erfolgte mittels Misch-Smp., IR.-Spektrum, DC. und Drehung.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren erfolgte in unserer Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. Dr. W. SIMON). Die massenspektrometrischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. J. SEIBL.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 235. Mitt.: J. PFISTER, C. LEHMANN & H. WEHRLI, *Helv.* *51*, 1505 (1968).  
 [2] G. EGGART & H. WEHRLI, *Helv.* *49*, 2453 (1966).  
 [3] G. EGGART, C. PASCUAL & H. WEHRLI, *Helv.* *50*, 985 (1967).  
 [4] R. BINDER & H. WEHRLI, *Chimia* *22* (1968), im Druck.  
 [5] C. SCHÖPF & O. W. MÜLLER, *Liebigs Ann. Chem.* *633*, 127 (1960).  
 [6] G. HABERMEHL & S. GÖTTLICHER, *Chem. Ber.* *98*, 1 (1965).  
 [7] L. H. KNOX, E. BLOSSEY, H. CARPIO, L. CERVANTES, P. CRABBÉ, E. VELARDE & J. A. EDWARDS, *J. org. Chemistry* *30*, 2198 (1965).  
 [8] E. PFENNINGER, D. E. POEL, C. BERSE, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *51*, 772 (1968).  
 [9] F. GALINOVSKY, E. KERSCHBAUM & H. JANISCH, *Mh. Chem.* *84*, 193 (1953).  
 [10] T. GRÜTTER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1968.  
 [11] G. HÜPPI, G. EGGART, S. IWASAKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *49*, 1986 (1966).  
 [12] Y. SHIMIZU, H. MITSUHASHI & E. CASPI, *Tetrahedron Letters* *1966*, 4113.  
 [13] J. R. PARIKH & W. VON E. DOERING, *J. Amer. chem. Soc.* *89*, 5505 (1967).

## 228. Fluorénacènes et fluorénaphènes

## Synthèses dans la série des indéno-fluorènes XIII [1]

Dérivés phénylés du *cis*-fluorénacène et du *trans*-fluorénaphène

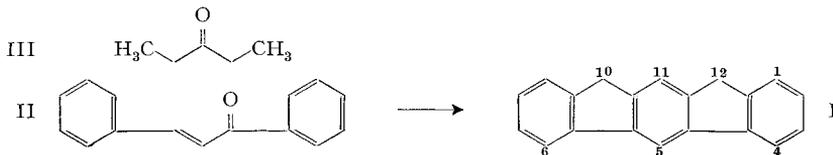
par Louis Chardonnes et Henri Chardonnes

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

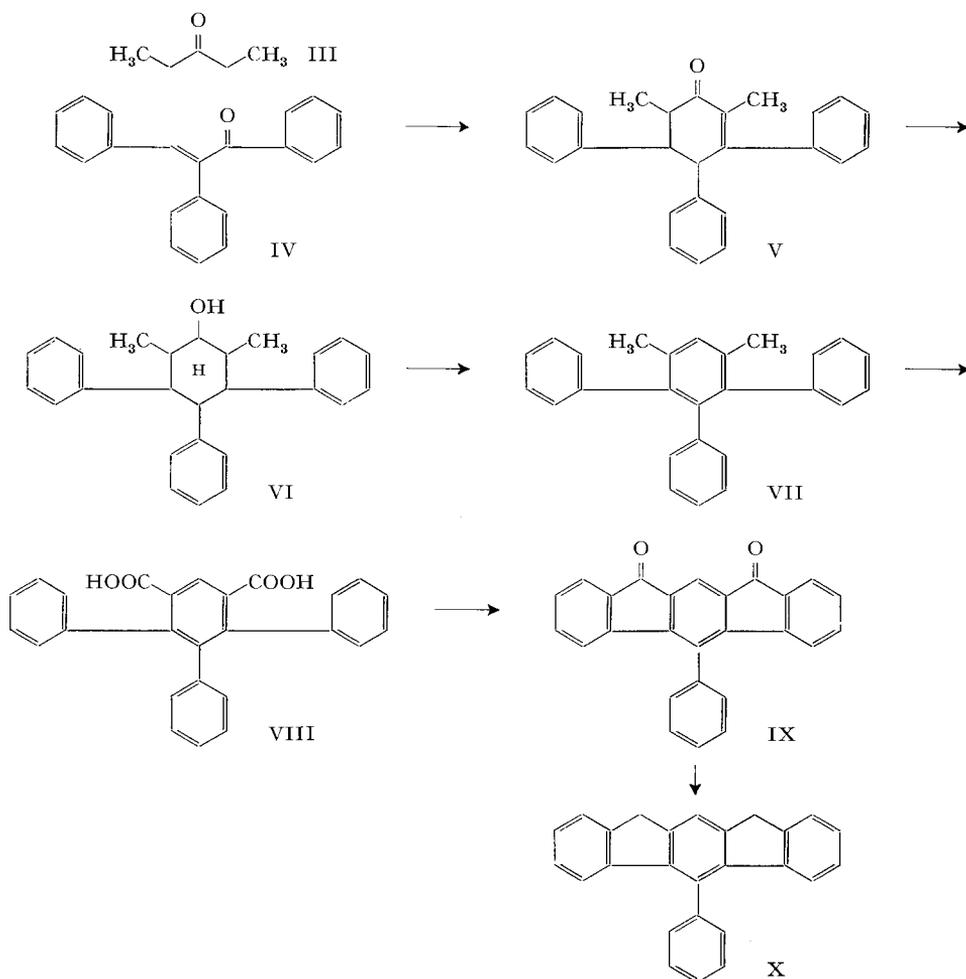
(14 X 68)

*Résumé.* A partir de la diéthylcétone et de l' $\alpha$ -phénylchalcone on synthétise, en 6 étapes avec un rendement global de 24%, le phényl-5-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène, dérivé phénylé du *cis*-fluorénacène. En partant de la diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1, obtenue par condensation de la diéthylcétone sur la chalcone, on aboutit en 5 étapes simultanément au phényl-11-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène, autre dérivé du *cis*-fluorénacène, et au phényl-6-dihydro-7,12-indéno[1,2-a]fluorène, dérivé phénylé du *trans*-fluorénaphène.

Il a été montré autrefois [2] que le *cis*-fluorénacène (I) (dihydro-10,12-indéno-[2,1-b]fluorène en nomenclature rationnelle) est accessible en 6 étapes avec un rendement global de 37% de la théorie à partir de la chalcone (II) et la diéthylcétone (III).



En remplaçant la chalcone (II) par l' $\alpha$ -phénylchalcone (IV) on aboutit, de nouveau en 6 étapes, au phényl-5-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (X). La condensation de la diéthylcétone (III) et de l' $\alpha$ -phénylchalcone, qui doit s'opérer au moyen de méthylate de sodium, se fait assez mal: il faut chauffer au reflux 48 heures et, après isolement du produit de réaction, soumettre le résidu à un double recyclage dans les mêmes conditions. On obtient cependant la diméthyl-2,6-triphényl-3,4,5-cyclohexène-2-one-1 (V) avec un rendement acceptable. La réduction de V au moyen de sodium dans l'éther humide donne le diméthyl-2,6-triphényl-3,4,5-cyclohexanol (VI). Celui-ci, chauffé en présence de carbone palladié, fournit, par déshydratation accompagnée d'aromatisation, le triphényl-4,5,6-xylène-1,3 (VII). L'oxydation de VII, commencée en milieu de pyridine aqueuse, puis terminée en solution aqueuse alcaline, donne l'acide triphényl-4,5,6-isophtalique (VIII). Une double cyclisation par chauffage avec de l'acide sulfurique concentré conduit au phényl-5-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (IX), et la réduction de celui-ci selon WOLFF-KISHNER/



HUANG-MINLON, à l'hydrocarbure correspondant X. Le rendement global de la synthèse en 6 étapes à partir de l' $\alpha$ -phénylchalcone est de 24% de la théorie. Le phényl-5-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (X) est presque incolore et à peine soluble (en vert clair) dans l'acide sulfurique concentré. Son spectre d'absorption UV. (solvant: éthanol) (voir le tableau) est de même allure générale, quoique moins structuré, que celui de l'hydrocarbure fondamental I.

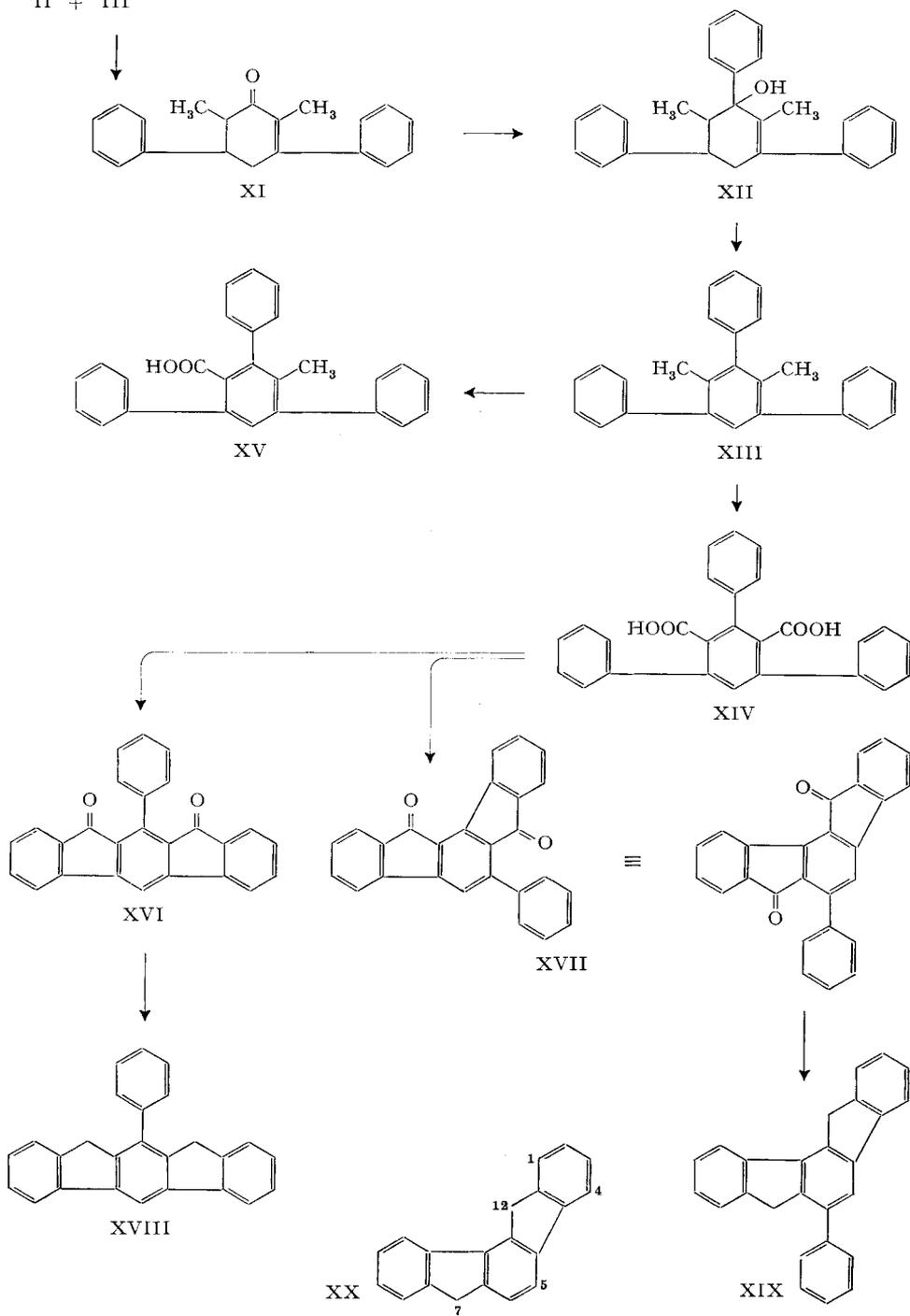
La diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1 (XI), première étape de la synthèse du *cis*-fluorénacène (I) mentionnée plus haut, sert de produit de départ pour l'obtention de deux autres phényl-indéno-fluorènes: le phényl-11-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (XVIII), dérivé du *cis*-fluorénacène (I), et le phényl-6-dihydro-7,12-indéno[1,2-a]fluorène (XIX), dérivé du *trans*-fluorénaphène (XX) (dihydro-7,12-indéno[1,2-a]fluorène en nomenclature rationnelle). On fait réagir sur l'hexène-one XI, en solution étherée, le bromure de phénylmagnésium. Il en résulte le diméthyl-2,6-triphényl-1,3,5-cyclohexène-2-ol-1 (XII). Celui-ci, chauffé avec du carbone palladié, est déshydraté avec aromatisation en triphényl-2,4,6-xylène-1,3 (XIII) qui, par oxydation au permanganate de potassium, donne suivant les conditions l'acide triphényl-2,4,6-isophtalique (XIV) ou l'acide méthyl-3-triphényl-2,4,6-benzoïque (XV); ce dernier conduit à XIV par oxydation plus poussée. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, le diacide XIV subit une double cyclisation qui d'ailleurs peut se faire de deux manières: on obtient en effet deux dicétones isomères, l'une plus soluble, jaune, F. 240–242°, et l'autre moins soluble, jaune d'or, F. 345–348°. Nous attribuons à cette dernière la constitution du phényl-11-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (XVI), et à la première, celle du phényl-6-dioxo-7,12-dihydro-

## Spectres d'absorption UV.

(alcool,  $2 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda$  en nm,  $\epsilon$  = épaulement)

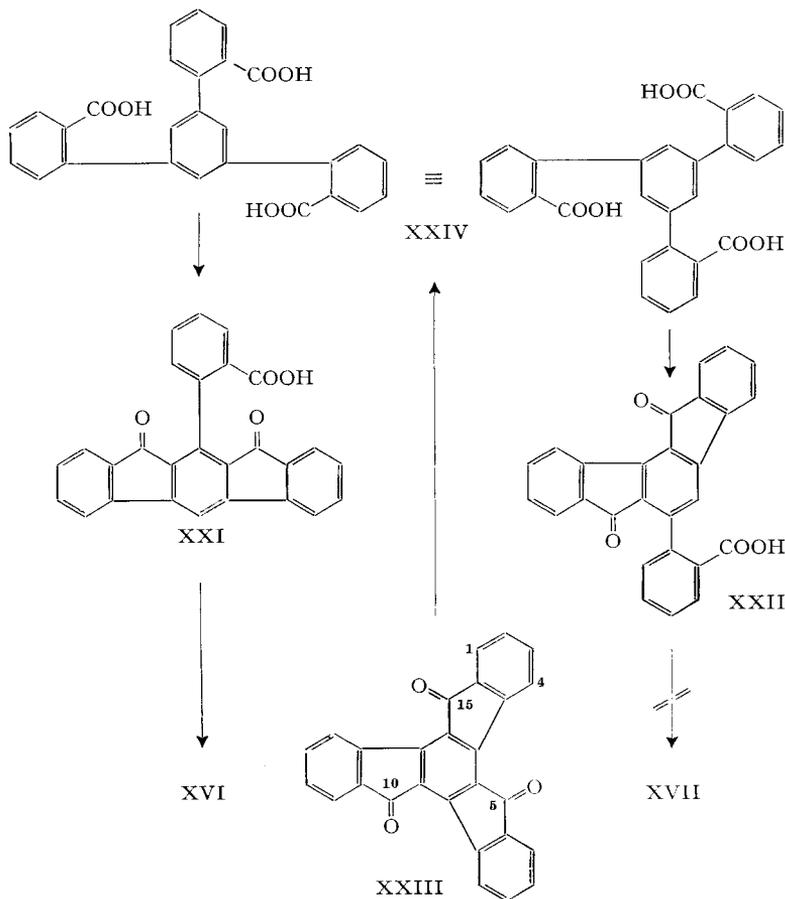
I préparé selon [2]	max $\lambda$	258	277 $e$	297 $e$	304	310	316	323	331	dans le cyclohexane: [1]
	log $\epsilon$	4,77	4,32	3,66	3,87	4,00	4,23	4,21	4,39	
	min $\lambda$	235		294		305	311	320	326	
	log $\epsilon$	4,18		3,59		3,86	3,98	4,12	4,09	
X	max $\lambda$	261	280 $e$	303 $e$		313		326		
	log $\epsilon$	4,68	4,31	3,75		4,07		4,19		
	min $\lambda$	237		296				320		
	log $\epsilon$	4,22		3,70				3,97		
XVIII	max $\lambda$	261	278 $e$	305 $e$			319		331	
	log $\epsilon$	4,69	4,30	3,70			3,96		4,07	
	min $\lambda$	238		297					324	
	log $\epsilon$	4,23		3,55					3,94	
XX préparé selon [4]	max $\lambda$	259	264	284 $e$	293	306	319		331	dans le cyclohexane: [5] *)
	log $\epsilon$	4,65	4,65	4,35	4,20	3,47	3,43		3,33	
	min $\lambda$	235	261		290	302	312		326	
	log $\epsilon$	4,07	4,64		4,10	3,41	3,33		3,08	
XIX	max $\lambda$	260	268	284	294		312		325	
	log $\epsilon$	4,61	4,60	4,38	4,31		3,28		3,23	
	min $\lambda$	239	264	280	290		305		319	
	log $\epsilon$	4,08	4,59	4,34	4,16		3,20		3,19	
*) loc. cit. [5]: l'indication $\lambda_{max}$ 282, log $\epsilon$ = 4,89, doit être corrigée en $\lambda_{max}$ 282, log $\epsilon$ = 4,39										

II + III



7,12-indéno[1,2-a]fluorène (XVII). Cela s'appuie d'une part sur leurs propriétés: on sait en effet [3] que la *cis*-fluorénacène-dione, dicétone non substituée dont XVI est un dérivé phénylé, est moins soluble, plus intensément colorée et de F. plus élevée que la *trans*-fluorénaphène-dione, dicétone dont dérive XVII. Cela résulte d'autre part et surtout des propriétés des hydrocarbures qui en dérivent. Ceux-ci s'obtiennent par réduction des deux dicétones selon WOLFF-KISHNER/HUANG-MINLON. A partir de XVI on obtient un hydrocarbure presque incolore, F. 189,5–190,5°, dont le spectre UV. (voir le tableau) est de même allure générale, quoique moins structuré, que celui de l'hydrocarbure I et presque identique à celui de X; l'hydrocarbure F. 189,5–190,5° est donc le phényl-11-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (XVIII). De même, la réduction de XVII donne un hydrocarbure presque incolore aussi, F. 181–182°, qui d'après l'analogie évidente entre son spectre UV. (tableau) et celui du *trans*-fluorénaphène (XX) (préparé selon [4]), doit être le phényl-6-dihydro-7,12-indéno[1,2-a]-fluorène (XIX).

Pour la dicétone XVI un recouplement est possible: on obtient XVI, en effet, aussi par décarboxylation d'un acide décrit autrefois par ERRERA et coll. [6] et auquel ces



auteurs attribuent la constitution de l'(*o*-carboxyphényl)-6-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène (XXI); ils ont obtenu ce composé, à côté d'un peu d'acide isomère XXII, par fusion alcaline du tribenzoylène-benzène (XXIII) (truxène-quinone ou, en nomenclature rationnelle, trioxo-5,10,15-dihydro-10,15-5-*H*-bis-indéno-[1,2-*a*; 1',2'-*c*]fluorène) de GABRIEL [7] et recyclisation partielle du tri-(*o*-carboxyphényl)-1,3,5-benzène (XXIV) formé. L'identité du produit de décarboxylation de XXI et de la dicétone XVI a été établie par les critères habituels; leurs produits de réduction sont identiques aussi (F., F. du mélange, spectre UV.) Quant à l'acide XXII, il subit à la chaleur une décomposition avancée et sa décarboxylation en dicétone XVII ne nous a pas réussi; ce deuxième recouplement n'a donc pas été possible.

### Partie expérimentale

Les F. jusqu'à 300° sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr K. EDER, laboratoire microchimique de l'École de Chimie, Université de Genève.

*Diméthyl-2,6-triphényl-3,4,5-cyclohexène-2-one-1* (V). Au mélange de 28,5 g (0,1 mole) de  $\alpha$ -phénylchalcone [8] et de 11,2 g (0,13 mole) de diéthylcétone (III) on ajoute en une fois la solution de 3,0 g (0,13 mole) de Na dans 100 ml de méthanol absolu et chauffe 48 h à reflux à 90–95°. Après refroidissement on verse dans 400 ml d'eau additionnés de 100 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N. L'huile jaune qui se sépare est extraite à l'éther, la solution étherée, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et le solvant, évaporé. Le résidu est dissous dans 80 ml de méthanol bouillant; un produit incolore (9,8 g; F. 140–150°) cristallise au refroidissement. Le résidu résultant de l'évaporation de la liqueur-mère est soumis à une nouvelle condensation avec les mêmes quantités de III, de méthanol et de sodium dans les mêmes conditions; on récolte 9,7 g de produit. Une troisième opération, effectuée de même manière avec 8,4 g de III et 2,3 g de Na en fournit encore 2,9 g. On cristallise le tout dans l'alcool: 21 g (59,5%); F. 155–158°. Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans l'alcool. Prismes incolores, F. 158–159°.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O (352,48) Calc. C 88,60 H 6,86% Tr. C 88,73 H 7,00%

*Diméthyl-2,6-triphényl-3,4,5-cyclohexanol-1* (VI). Dans un ballon tricol avec entonnoir compte-gouttes, réfrigérant à reflux efficace et vibro-mélangeur, on dissout 17,6 g (0,05 mole) de V dans 400 ml d'éther saturé d'eau et introduit par petites portions, en l'espace de 6 h, 50 g de Na et en même temps, goutte à goutte, un mélange à volumes égaux d'éthanol et d'eau de manière que la réaction soit continue sans être violente. On refroidit à 0° et traite prudemment par 130 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 50%. On décante la couche étherée, épuise la solution aqueuse à l'éther, lave à l'eau les extraits réunis et sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé, et le résidu, distillé sous 0,1 Torr: 17,5 g (98%). Pour l'analyse, on cristallise deux fois dans la benzine (Eb. 80–95°). Plaques incolores, F. 188–189°.

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O (356,51) Calc. C 87,60 H 7,92% Tr. C 87,81 H 7,86%

*Triphényl-4,5,6-xylène-1,3* (VII). Dans un petit ballon à long col on chauffe 3 h à 300–310° sous azote le mélange de 16 g de VI et 3 g de carbone palladié à 10%. On refroidit sous azote, reprend par 300 ml de benzène bouillant, filtre, évapore le solvant et cristallise le résidu dans 70 ml d'alcool: 8,2 g; F. 155–158°. Des liqueurs-mères on tire encore 2,2 g du même produit; rdt 69%. Pour l'analyse, on cristallise trois fois dans l'alcool et sèche à 110°. Aiguilles incolores, F. 162,5–163,5°.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub> (334,46) Calc. C 93,37 H 6,63% Tr. C 93,64 H 6,45%

*Acide triphényl-4,5,6-isophtalique* (VIII). Dans un ballon tricol avec agitateur et réfrigérant à reflux on dissout 6 g de VII dans le mélange de 100 ml de pyridine et de 10 ml d'eau, chauffe à 90–95° et introduit, en l'espace de 6 h, sous agitation, en 4 portions, 24 g de KMnO<sub>4</sub>. Après avoir chauffé encore 2 h, on ajoute 300 ml d'eau, acidifie par HCl et réduit le MnO<sub>2</sub> et l'excès de KMnO<sub>4</sub> par NaHSO<sub>3</sub>. Le précipité est essoré et dissous dans 400 ml de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 N. La solution est filtrée et chauffée une nuit au bain-marie avec 10 g de KMnO<sub>4</sub>. On détruit l'excès de KMnO<sub>4</sub> par NaHSO<sub>3</sub>, essore le MnO<sub>2</sub> qu'on lave à l'eau chaude, et précipite le diacide VIII par HCl dil. Le produit, encore humide, est dissous à chaud dans CH<sub>3</sub>COOH, et la solution chaude, additionnée d'eau chaude jusqu'au trouble: VIII cristallise au refroidissement: 5,8 g (82%), F. 328–332°. Pour l'analyse, on recristallise trois fois dans l'acide acétique dilué. Aiguilles incolores, F. 333–336° (déc.).

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (394,43) Calc. C 79,17 H 4,60% Tr. C 79,20 H 4,66%

*Phényl-5-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (IX)*. On introduit dans 50 ml de  $H_2SO_4$  conc., par petites portions et sous agitation, 4 g de l'acide VIII finement pulvérisé, chauffe la solution un instant à 70–80°, refroidit et coule dans 500 ml d'eau. Le précipité jaune (rdt 100%), F. 333–337°, est, pour l'analyse, sublimé à 250–260°/0,1 Torr et cristallisé dans  $CH_3COOH$ . Aiguilles jaunés, F. 339–340°, solubles dans la pyridine, le dioxanne et l'acide acétique; soluble en rouge sombre dans  $H_2SO_4$  conc.

$C_{26}H_{14}O_2$  (358,40) Calc. C 87,13 H 3,94% Tr. C 87,38 H 3,91%

*Phényl-5-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (X)*. On dissout 5 g de KOH dans 50 ml de diéthylène-glycol, ajoute 1 g de dicétone IX finement pulvérisée et 3 ml de  $N_2H_4$ ,  $H_2O$ , et chauffe 8 h à 200–210°. Après refroidissement, on verse le mélange vert clair encore trouble dans HCl dil. en excès. Le précipité, essoré, lavé et séché, est dissous dans le benzène, et la solution, filtrée sur  $Al_2O_3$ . On évapore le filtrat, sublime le résidu à 165°/0,05 Torr et cristallise dans le dioxanne additionné d'eau: 0,67 g (72,6%), F. 175–178°. Pour l'analyse, on recristallise trois fois dans le même solvant, en présence de noir animal. Aiguilles jaune pâle, F. 179–180°, solubles dans le benzène, le chloroforme, le dioxanne et, très difficilement (en vert clair), dans  $H_2SO_4$  conc.

$C_{26}H_{18}$  (330,43) Calc. C 94,51 H 5,49% Tr. C 94,53 H 5,56%

*Diméthyl-2,6-triphényl-1,3,5-cyclohexène-2-ol-1 (XII)*. On dissout dans 100 ml d'éther absolu 11 g (0,04 mole) de diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1 (XI) [2] et introduit à la température ordinaire, en l'espace de 15 min, la solution étherée de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 25 g (0,16 mole) de bromobenzène et de 4 g de Mg. On chauffe 2 h à reflux au bain-marie et verse sur une solution aqueuse saturée de  $NH_4Cl$  refroidie à 0°. On sépare la phase organique, extrait la phase aqueuse à l'éther, lave à l'eau les extraits réunis, sèche sur  $Na_2SO_4$  et évapore successivement au bain-marie l'éther à la pression ordinaire et le bromobenzène sous vide. Le résidu brut, 13 g (91,5%), peut être utilisé tel quel pour l'opération suivante. Pour l'analyse, on distille à 170°/0,1 Torr et cristallise dans l'éther de pétrole. Cristaux incolores, F. 109,5–111,5°.

$C_{26}H_{26}O$  (354,50) Calc. C 88,09 H 7,39% Tr. C 87,56 H 7,36%

*Triphényl-2,4,6-xylène-1,3 (XIII)*. On opère comme pour VII. A partir de 13 g de XII on obtient, après cristallisation dans l'acétone diluée et traitement des liqueurs-mères, 6 g (49%) de XIII, F. 207–210°. Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans l'acétone diluée (noir animal) et sèche à 100°/18 Torr. Aiguilles incolores, F. 211–212°.

$C_{26}H_{22}$  (334,46) Calc. C 93,37 H 6,63% Tr. C 93,26 H 6,83%

*Acide triphényl-2,4,6-isophtalique (XIV)*. L'oxydation de XIII se fait comme celle de VII, avec toutefois un plus grand excès de  $KMnO_4$ : pour 3 g de XIII on emploie d'abord 15 g de  $KMnO_4$  pour l'oxydation en milieu pyridinique et de nouveau 15 g pour l'oxydation en milieu aqueux alcalin. Après cristallisation dans l'acide acétique dilué, on obtient 2,8 g (79%) de XIV; F. 335–342° (déc.). Pour l'analyse, on recristallise dans le même solvant. Plaquettes incolores, F. 342–345° (déc.).

$C_{26}H_{18}O_4$  (394,43) Calc. C 79,17 H 4,60% Tr. C 79,29 H 4,84%

*Acide méthyl-3-triphényl-2,4,6-benzoïque (XV)*. On obtient ce produit par oxydation ménagée de XIII. Dans une solution de 0,5 g de XIII dans le mélange de 25 ml de pyridine et 5 ml d'eau, chauffée à 80°, on introduit par petites portions en l'espace de 4 h, sous agitation, 2,5 g de  $KMnO_4$  pulvérisé. Après élimination de l'excès d'oxydant par  $NaHSO_3$ , on essore le  $MnO_2$ , acidule le filtrat par HCl dil., reprend le précipité par l'éther et lave la solution étherée par une solution de  $NaHCO_3$ . Le produit de départ non oxydé reste dans l'éther. L'acidulation de la phase aqueuse précipite XV, que l'on cristallise dans l'acide acétique dilué. Cristaux incolores, F. 246–249° (déc.).

$C_{26}H_{20}O_2$  (364,45) Calc. C 85,69 H 5,53% Tr. C 85,60 H 5,73%

*Phényl-11-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (XVI) et phényl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1,2-a]fluorène (XVII)*. Dans 40 ml de  $H_2SO_4$  conc. on introduit par petites portions, à la température ordinaire et en agitant, 3 g d'acide triphényl-2,4,6-isophtalique (XIV) pulvérisé. Lorsque tout est dissous, on chauffe à 70–80°, refroidit aussitôt et coule dans 400 ml d'eau. Le précipité jaune est essoré, lavé à l'eau et séché. Par extraction à l'éther au Soxhlet durant 3 h, on obtient d'abord une fraction A assez soluble dans l'éther, puis une fraction B moins soluble, mais qui finit par être extraite, bien que très lentement.

La fraction A est purifiée par sublimation lente (8 h) à 200–210°/0,05 Torr et cristallisation du sublimé dans le butanol-1. Après deux nouvelles sublimations et cristallisations on obtient 750 mg de XVII en aiguilles jaunes, F. 240–242°.

$C_{26}H_{14}O_2$  (358,40) Calc. C 87,13 H 3,94% Tr. C 87,11 H 4,04%

La fraction B, résidu de l'extraction à l'éther du produit brut, contient un peu de A, dont on élimine la plus grande partie par sublimation lente à 200–215°/0,05 Torr. On cristallise le résidu de la sublimation dans le butanol-1. En répétant ces deux opérations successives quatre fois encore, on recueille finalement 140 mg de XVI pur. Aiguilles jaune d'or, F. 345–348°.

$C_{26}H_{14}O_2$  (358,40) Calc. C 87,13 H 3,94% Tr. C 87,02 H 3,95%

On obtient aussi ce dernier produit (XVI) aisément par décarboxylation de l'(o-carboxyphényl)-11-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (XXI), décrit par ERRERA & VACCARINO [6] sous le nom de «acido 3,2,5,6-dibenzoilbenzol-1-fenil-2'-carbonico». Nous avons préparé XXI en nous appuyant pour la première étape sur les indications, un peu modifiées, de MICHAEL [9] et d'ERRERA [10]. Dans un creuset de nickel on chauffe dans un bain de 240–260° le mélange de 5 g de tribenzoylène-benzène (XXIII) [7], 50 g de KOH et 5 ml d'eau jusqu'à ce qu'il se forme une masse brune à peu près liquide. On laisse refroidir, met en suspension dans 500 ml d'eau et acidule par HCl conc. On reprend le précipité par  $NH_3$  conc. qui dissout presque tout, filtre et précipite le triacide XXIV par HCl. Le produit brut séché à l'air est dissous à la température ordinaire dans 100 ml de  $H_2SO_4$  conc. On coule aussitôt la solution dans 600 ml d'eau froide. En opérant ainsi, on évite la régénération de XXIII, le produit obtenu étant entièrement soluble dans KOH très dilué. On le dissout dans 1 l d'alcool bouillant; au refroidissement, XXI cristallise: 2,3 g d'aiguilles jaunes, F. 360–362° (lit. [6]: F. 362°). La liqueur-mère de cristallisation contient l'isomère XXII. On chauffe 1/2 h à l'ébullition la solution de 2 g de XXI dans 50 ml de quinoléine, additionnée de 5 g de poudre de cuivre. Après refroidissement, on filtre, coule le filtrat dans 200 ml d'eau et acidule par HCl. Le produit précipité est lavé, séché, puis sublimé à 250–270°/0,05 Torr et cristallisé dans  $CH_3COOH$ : 1,5 g. Aiguilles jaune d'or, F. 346–348°. Le produit est identique (cristaux, couleur, F. et F. du mélange) à celui qui a été obtenu, à côté de XVII, par cyclisation de XIV.

*Phényl-11-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène (XVIII)*. On chauffe à reflux au bain d'huile 6 h à 200–210° le mélange de 1 g de XVI (obtenu par l'une ou l'autre méthode), la solution de 5 g de KOH dans 80 ml de diéthylène-glycol et 3 ml de  $N_2H_4$ ,  $H_2O$ . Après refroidissement, on coule dans HCl dil. en excès. Le précipité rose est essoré, lavé, séché et cristallisé dans l'alcool: 0,83 g (90%), F. 187–189°. Pour l'analyse, on sublime le produit à 175°/0,05 Torr et recristallise dans l'alcool. Feuilletés légèrement jaunâtres, F. 189,5–190,5°, solubles dans l'éther et le benzène, peu solubles dans l'alcool, très difficilement solubles dans  $H_2SO_4$  conc. qui se colore en bleu clair après quelques jours.

$C_{26}H_{18}$  (330,43) Calc. C 94,51 H 5,49% Tr. C 94,62 H 5,57%

*Phényl-6-dihydro-7,12-indéno[1,2-a]fluorène (XIX)*. La réduction de la dione XVII se fait comme celle de XVI. A partir de 0,5 g de XVII on obtient, après une cristallisation dans le dioxanne dilué, 0,4 g (87%) de XIX, F. 178–180°. Pour l'analyse, on sublime le produit à 170°/0,05 Torr et cristallise deux fois dans le dioxanne dilué. Aiguilles presque incolores, F. 181–182°. Les solubilités sont analogues à celles de XVIII;  $H_2SO_4$  conc. se colore en rose violacé.

$C_{26}H_{18}$  (330,43) Calc. C 94,51 H 5,49% Tr. C 94,72 H 5,45%

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

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] XII<sup>e</sup> communication: L. CHARDONNENS, F. MARITZ & T. STAUNER, *Helv.* 51, 1102 (1968).
- [2] L. CHARDONNENS & H. CHARDONNENS, *Helv.* 41, 2109 (1958).
- [3] L. CHARDONNENS & J. RODY, *Helv.* 42, 1328 (1959).
- [4] L. CHARDONNENS & R. RITTER, *Helv.* 38, 393, 396 (1955).
- [5] L. CHARDONNENS & W. HAMMER, *Helv.* 49, 1853 (1966).
- [6] G. ERRERA & A. VACCARINO, *Gazz. chim. ital.* 39, I, 1 (1909).
- [7] S. GABRIEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14, 919, 926 (1881); 17, 1389 (1884).
- [8] E. KNOEVENAGEL & W. WEISSBERGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 441 (1893).
- [9] A. MICHAEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 1908 (1906).
- [10] G. ERRERA, *Gazz. chim. ital.*, 37 II, 618 (1907).