

Vakuum bei 50° getrocknet: 10,0 g braunes Pulver. 1,5 g dieses chromatographisch einheitlichen Komplexes wurden in 5 ml Äthanol gelöst und mit einer heissen Lösung von 0,5 g Cs₂CO₃ in 12 ml Wasser versetzt. Das nach einigem Stehen auskristallisierte Produkt wurde filtriert und 12 Std. bei 12 Torr/50° getrocknet: 1,1 g gelbliches Pulver.

C ₃₆ H ₂₈ CrCsN ₈ O ₆ ·2H ₂ O	Ber. C 48,61	H 3,63	Cr 5,85	N 12,60%
	Gef. „ 48,8	„ 3,60	„ 5,74	„ 12,70%

1:2-Cr-Komplex aus IIIb: Analog 1:2-Cr-Komplex aus IIIa. Das Cs-Salz wurde als braunes Kristallmehl erhalten, das nach Trocknen bei 130° im Vakuum hygroskopisch war.

C ₃₆ H ₂₆ Cl ₂ CrCsN ₈ O ₆	Ber. C 46,87	H 2,84	Cl 7,69	Cr 5,64	N 12,14%
	Gef. „ 47,0	„ 3,1	„ 7,9	„ 5,6	„ 12,2 %

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, und die Spektren Herrn O. ALT unseres Physikalisch-chemischen Laboratoriums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] KRZIKALLA & H. PFITZNER, Die Bedeutung der Fünfer- und Sechser-Nebenvalenzringbildung für die Beständigkeit der Komplexverbindungen metallisierbarer Farbstoffe. 11. Wissenschaftliche Aka, 20. Mai 1937, IG.-Farbenindustrie.
- [2] E. J. HASELBACH, Dissertation Nr. 3968, ETH Zürich, 1967.
- [3] G. SCHETTY & W. KÜSTER, *Helv.* **44**, 2193 (1961); G. SCHETTY, *Helv.* **46**, 1132 (1963); *Helv.* **47**, 921 (1964); *Chimia* **18**, 244 (1964).
- [4] G. SCHETTY, *Helv.* **47**, 921 (1964).
- [5] G. SCHETTY, *J. Soc. Dyers Colour.* **71**, 705 (1955).

113. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes V [1]

Dihydro-13, 15-11*H*-bis-indéno[2, 1-*b*; 1', 2'-*h*]fluorène et dihydro-13, 15-5*H*-bis-indéno[1, 2-*a*; 1', 2'-*h*]fluorène

par Louis Chardonnens et Thomas Stauner

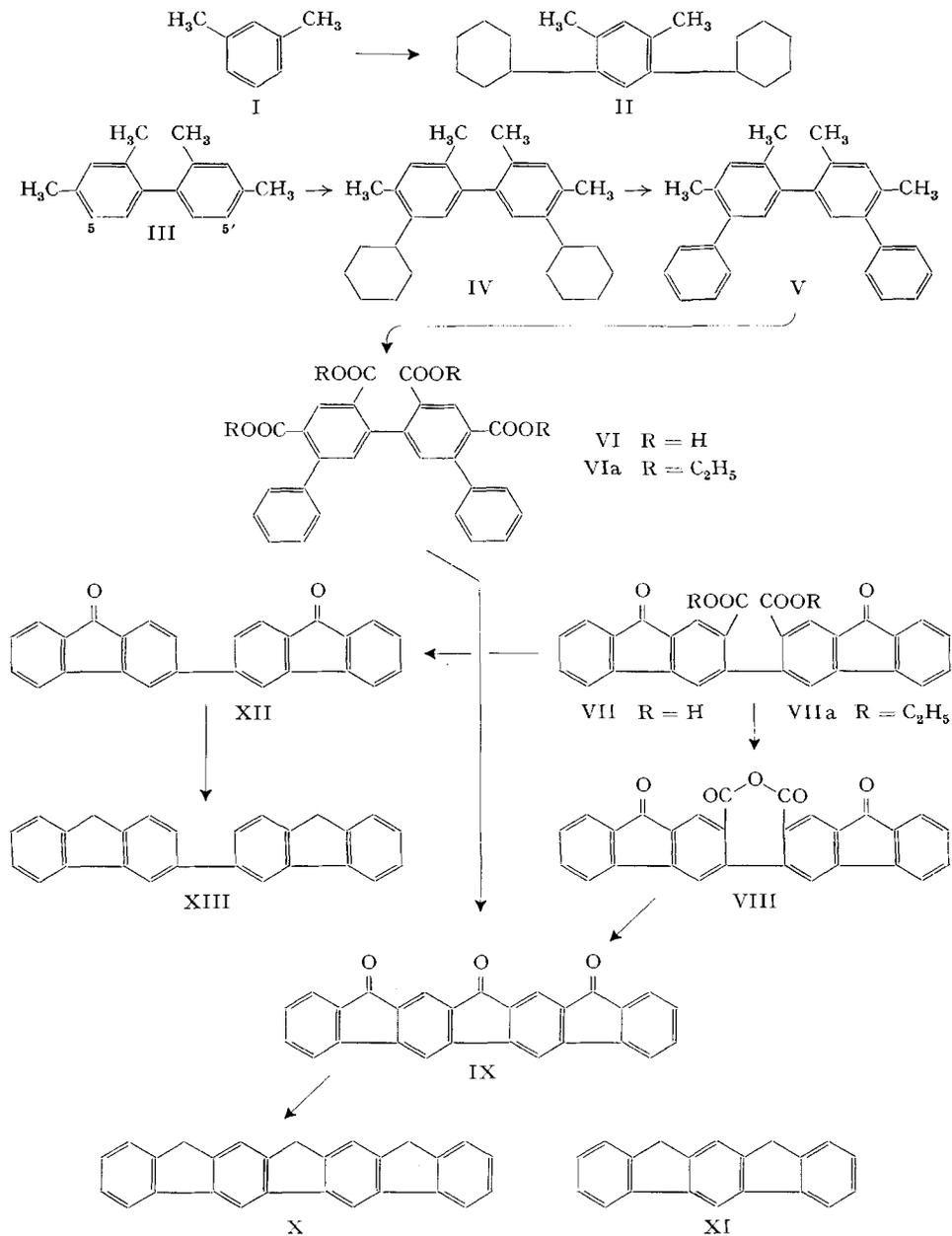
Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(28 III 69)

Summary. Starting from cyclohexene and 2, 2', 4, 4'-tetramethylbiphenyl the linear bis-indenofluorene 13, 15-dihydro-11*H*-diindeno[2, 1-*b*; 1', 2'-*h*]fluorene (X) has been synthesised in 5 steps (overall yield 30%). As an intermediate product the 11, 13, 15-trioxo-derivative IX was obtained. By a side way the 13-oxo-derivative of X and the already known monoangular bis-indenofluorene 13, 15-dihydro-5*H*-diindeno[1, 2-*a*; 1', 2'-*h*]fluorene (XIX) were also obtained.

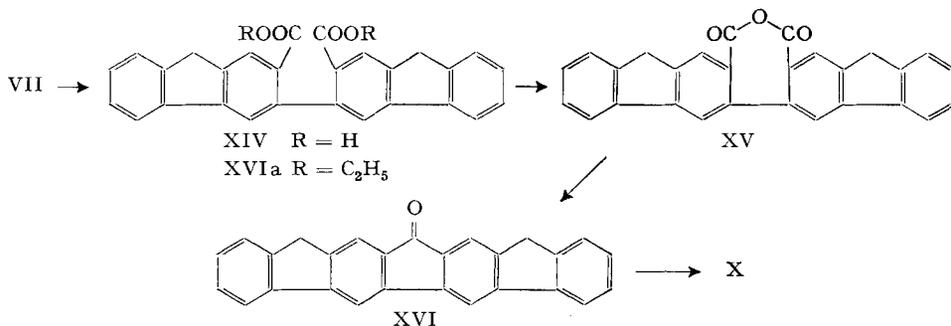
Il a été montré récemment [2] que la bis-cyclohexylation du *m*-xylène (I) au moyen de cyclohexène et de chlorure d'aluminium en milieu cyclohexanique se fait, au moins pour une bonne part, en positions 4 et 6. On isole le dicyclohexyl-4, 6-xylène-1, 3 (II) avec un rendement de 46%. La réaction devait être applicable au tétraméthyl-2, 2', 4, 4'-biphényle (III) où les méthyles dans chaque noyau sont dans les mêmes positions relatives que dans le *m*-xylène, et l'on pouvait s'attendre à ce que la bis-cyclohexylation de III se fit dans les positions 5 et 5', correspondant à la position 4 du *m*-xylène, la seconde position favorable étant occupée par la liaison biarylique. C'est bien ce que la suite des opérations a montré. Nos premiers essais ont été peu encourageants, le rendement en produit de condensation homogène et cristallisable ayant été

très médiocre, et la majeure partie du produit de réaction, formée d'une masse résineuse dont on ne pouvait rien tirer. En remplaçant cependant le cyclohexane comme solvant par le nitrométhane, déjà utilisé avec succès [3] lors d'alcylations selon FRIEDEL & CRAFTS, nous avons réussi à obtenir le tétraméthyl-2,2',4,4'-dicyclohexyl-5,5'-biphényle (IV) avec un rendement de 48,6%. La preuve de sa



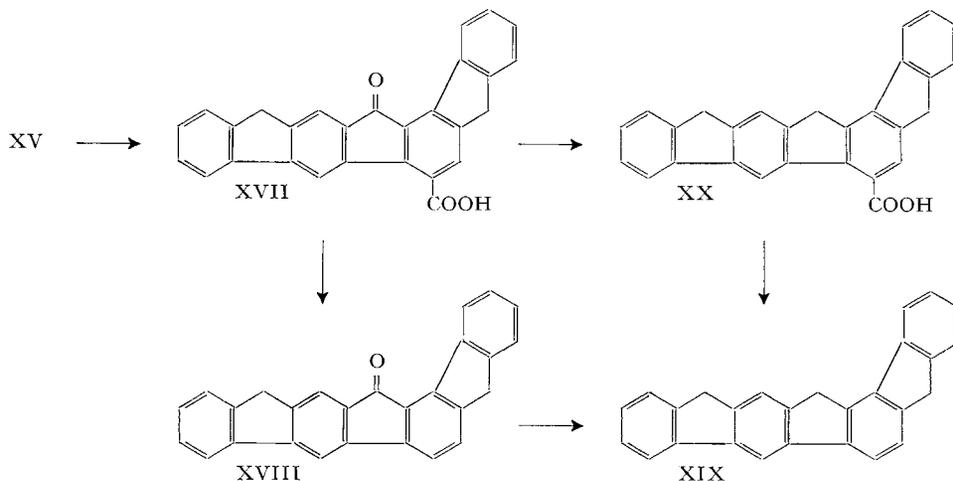
constitution sera donnée plus loin. L'aromatization de IV en tétraméthyl-2,2',4,4'-diphényl-5,5'-biphényle (V) ou tétraméthyl-4',4'',6',6''-quaterphényle-1:1',3':1'',3'':1''' se fait par chauffage avec du carbone palladié. L'oxydation de V au permanganate en milieu de pyridine et d'eau donne l'acide quaterphényl-tétracarboxylique VI, caractérisable par son tétraester éthylique VIa. En chauffant VI avec de l'acide sulfurique concentré, on opère une double cyclisation qui conduit à l'acide bifluorényl-3,3'-dicarboxylique-2,2' (VII), produit jaune se décomposant entre 400° et 430°, que l'on caractérise le mieux par son diester éthylique VIIa. L'acide VII donne par chauffage dans l'anhydride acétique au reflux l'anhydride VIII, et celui-ci par sublimation sous vide, le trioxo-11,13,15-dihydro-13,15-11*H*-bis-indéno[2,1-*b*; 1',2'-*h*]fluorène (IX), tricétone orangée qui se décompose sans fondre entre 440° et 460°. On obtient le même produit directement à partir de l'acide tétracarboxylique VI en chauffant celui-ci pour lui-même à 355° sous azote. La tricétone IX se laisse réduire selon WOLFF-KISHNER en dihydro-13,15-11*H*-bis-indéno[2,1-*b*; 1',2'-*h*]fluorène (X), hydrocarbure presque incolore, soluble à chaud dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu acier. Son spectre d'absorption UV. (voir partie expérimentale) montre une certaine similitude avec celui [2] du dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène (XI) (*cis*-fluorénacène). Si l'on chauffe l'acide VII dans la quinoléine en présence de chromite de cuivre, il y a double décarboxylation et l'on obtient le bifluorényl-3,3' (XII), dont la réduction selon WOLFF-KISHNER donne le bifluorényl-3,3' (XIII).

L'acide bifluorényl-3,3'-dicarboxylique-2,2' (VII) permet d'aboutir à l'hydrocarbure X par un autre chemin. On réduit VII selon WOLFF-KISHNER en acide bifluorényl-3,3'-dicarboxylique-2,2' (XIV), caractérisable par son diester éthylique XIVa, fait de XIV l'anhydride XV, qui par chauffage à 280-300° et sublimation sous vide donne l'oxo-13-dihydro-13,15-11*H*-bis-indéno[2,1-*b*; 1',2'-*h*]fluorène (XVI), monocétone jaune or; celle-ci, réduite selon WOLFF-KISHNER, fournit l'hydrocarbure X.



Si l'on soumet l'anhydride XV à une condensation de FRIEDEL-CRAFTS intramoléculaire au moyen de chlorure d'aluminium dans le nitrobenzène, comme cela s'est fait dans un cas analogue [4], on obtient un acide bis-indéno-fluorénonecarboxylique auquel il faut attribuer la constitution de l'acide oxo-15-dihydro-13,15-5*H*-bis-indéno[1,2-*a*; 1',2'-*h*]fluorène-carboxylique-7 (XVII). En effet, sa décarboxylation, suivie de réduction, conduit au dihydro-13,15-5*H*-bis-indéno[1,2-*a*; 1',2'-*h*]fluorène (XIX), dont une synthèse indépendante a été décrite dans le 1er mémoire de cette

série [5]. Le produit de la décarboxylation de XVII est donc l'oxo-15-dihydro-13,15-5*H*-bis-indéno[1,2-*a*;1',2'-*h*]fluorène (XVIII). On obtient XIX aussi par réduction de l'acide XVII en acide dihydro-13,15-5*H*-bis-indéno[1,2-*a*;1',2'-*h*]fluorène-carboxylique-7 (XX), que l'on décarboxyle finalement en XIX.



Le fait que l'on obtient XIX par le chemin décrit ci-dessus (XV–XVII–XVIII–XIX) confirme la constitution proposée pour XV, soit celle de l'anhydride bifluorényl-3,3'-dicarboxylique-2,2', ce qui établit en même temps celle des composés des précédentes étapes (IV–V–VI–VII–XIV). La bis-cyclohexylation du tétraméthyl-2,2',4,4'-biphényle (III) a donc eu lieu, dans les conditions choisies, dans les positions 5 et 5', et l'hydrocarbure X est bien le dihydro-13,15-11*H*-bis-indéno[2,1-*b*;1',2'-*h*]fluorène. La synthèse de ce bis-indéno-fluorène linéaire se fait, par le chemin le plus court, soit par l'intermédiaire des produits IV, V, VI et IX, en 5 étapes avec un rendement global de 30%. Quant à la nouvelle synthèse de XIX, elle comporte, à partir des mêmes produits initiaux, 9 étapes; son rendement global de 19% en fait cependant une méthode plus rentable que celle, en 6 étapes, qui a été décrite précédemment [5].

Partie expérimentale

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

Tétraméthyl-2,2',4,4'-dicyclohexyl-5,5'-biphényle (IV). Le tétraméthyl-2,2',4,4'-biphénylie (III) nécessaire à la synthèse de IV est connu [6]. Nous avons toutefois modifié un peu sa préparation. Dans un ballon tricol avec agitateur, réfrigérant à reflux et thermomètre, on chauffe au bain d'air à 230° 116 g (0,5 mole) de iodo-4-xylène-1,3 [7] sec et introduit par petites portions, sous vive agitation, 65 g de poudre de cuivre (Venus Kupfer 55 UP). Au fur et à mesure que la masse réactionnelle s'épaissit, on monte la température peu à peu jusqu'à 290° et la maintient 2 h ½ à ce niveau. Après refroidissement, on extrait à l'éther, évapore le solvant et distille le résidu sous 12 Torr: huile visqueuse incolore, passant entre 145° et 160° (la majeure partie à 156°), se solidifiant après un certain temps. Rdt. moyen 80% de la th. On cristallise finalement dans l'alcool.

Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant surmonté d'un tube à CaCl₂, d'un agitateur et d'un entonnoir compte-gouttes, on dissout 10,5 g (0,05 mole) de III dans 100 ml de nitrométhane,

ajoute par portions sous agitation 7,5 g de AlCl_3 et, à 20° , fait s'écouler lentement 8,2 g (0,1 mole) de cyclohexène. On termine la réaction en chauffant 1 h à 45° . On refroidit dans l'eau glacée et décompose par 20 ml de HCl 1:4 (v/v). On décante la phase aqueuse et cristallise le résidu dans le benzène: 9,1 g (48,6%). Pour l'analyse, on dissout le produit dans le benzène, filtre la solution sur Al_2O_3 , évapore le solvant et cristallise le résidu deux fois dans l'éther de pétrole (Eb. $40-60^\circ$). Prismes incolores transparents, F. $180-181^\circ$, solubles dans le benzène, assez peu dans l'acétone et l'alcool.

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}$ (374,61) Calc. C 89,78 H 10,22% Tr. C 90,16 H 10,13% P.M. (Rast) 381

Tétraméthyl-4',4'',6',6''-quaterphényle-1:1',3':1'',3'' (V). Dans un petit ballon surmonté d'un tube réfrigérant relié latéralement à un gazomètre on chauffe au bain de métal 3 h à 280° le mélange intime de 7,5 g (0,02 mole) de IV et de 2,2 g de carbone palladié à 10%. Lorsque le dégagement de gaz se ralentit, on élève la température à 320° . On recueille à peu près 0,12 mole d'hydrogène. On reprend la masse refroidie par 100 ml de benzène, essore le catalyseur, lave au benzène, évapore le solvant et cristallise le résidu dans le méthanol: 5,9 g; en concentrant les liqueurs-mères on récolte encore 0,8 g du même produit (rdt 92,4%). Pour l'analyse on recristallise deux fois dans le méthanol et sèche à $70^\circ/0,05$ Torr: feuillets incolores brillants, F. $108-109^\circ$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}$ (362,52) Calc. C 92,77 H 7,23% Tr. C 92,82 H 7,29% P.M. (Rast) 343

Acide quaterphényl-1:1',3':1'',3''-tétracarboxylique-4',4'',6',6'' (VI). Dans un ballon tricol avec agitateur et réfrigérant à reflux on dissout au bain-marie bouillant 10,88 g (0,03 mole) de V dans 250 ml de pyridine stable à l'oxydation (distillée sur KMnO_4) et ajoute par portions tout en agitant 95 g de KMnO_4 pulvérisé et 100 ml d'eau: au début 20 g d'oxydant et 20 ml d'eau, ensuite le reste en portions environ égales toutes les $\frac{1}{2}$ h. Après 4 à 5 h de chauffage on ajoute 250 ml d'eau et maintient une nuit au bain-marie. On décolore le cas échéant par CH_3OH et essore à chaud le précipité de MnO_2 qu'on lave à fond par digestions répétées avec de la pyridine aqueuse chaude suivies d'essorage. On concentre les filtrats à petit volume, neutralise par HCl conc. et traite à l'ébullition, goutte à goutte, par HCl dil. jusqu'à réaction acide au Congo. L'acide VI est essoré après refroidissement: 13,9 g (96%), F. $341-344^\circ$. Pour l'analyse, on cristallise trois fois dans l'alcool additionné d'eau jusqu'au trouble et sèche à $100^\circ/0,05$ Torr. Feuilletts incolores, F. $347-349^\circ$ (déc.), facilement solubles dans les alcalis dilués, l'alcool et l'acétone aqueuse, insolubles dans le benzène, le toluène et le xylène.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (482,45) Calc. C 69,71 H 3,76% Tr. C 69,76 H 3,85%

Tétraester éthylique VIa. On chauffe 12 h à reflux la solution de 1 g de VI dans 70 ml d'éthanol absolu additionnés de quelques gouttes de H_2SO_4 conc. Après concentration à quelques ml, l'ester se sépare (81%) en prismes incolores que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb. $60-80^\circ$); F. $106-107^\circ$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (594,67) Calc. C 72,71 H 5,88% Tr. C 72,87 H 5,77%

Acide bifluorénonyl-3,3'-dicarboxylique-2,2' (VII). Dans 100 ml de H_2SO_4 conc. chauffés à 50° on introduit par petites portions, en agitant vigoureusement, 4,82 g (0,01 mole) d'acide VI finement pulvérisé. Celui-ci se dissout peu à peu et la solution, d'abord rouge clair, devient finalement rouge violacé foncé. Après 30 min. on coule lentement dans 500 ml d'eau bouillante, isole le précipité jaune citron par centrifugation, le lave à fond par digestions répétées dans l'eau chaude suivies chaque fois de centrifugations et le sèche à 100° : 4,26 g (95,4%) de poudre jaune clair que l'on utilise telle quelle pour les opérations ultérieures. Pour l'analyse, on dissout le produit dans le moins possible de pyridine, ajoute du nitrobenzène, fait bouillir en présence de charbon actif, filtre et distille la pyridine; l'acide cristallise au refroidissement: petits cristaux jaunes qui brunissent dès 350° et se décomposent entre 400 et 430° . Le produit n'est bien soluble que dans les solvants organiques basiques; la solution pyridinique montre une fluorescence verte en lumière UV.

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (446,42) Calc. C 75,34 H 3,16% Tr. C 75,52 H 3,19%

Diester éthylique VIIa. On chauffe 5 h à reflux le mélange de 0,3 g de VII, 30 ml de benzène, 15 ml de SOCl_2 et 3 gouttes de diméthylformamide; le chlorure d'acide se précipite peu à peu. On élimine le benzène et l'excès de SOCl_2 par distillation sous pression réduite, ajoute 100 ml d'éthanol absolu et chauffe 24 h à reflux. Le chlorure d'acide étant peu soluble dans l'alcool, l'ester ne se

forme que lentement. On concentre au quart du volume, refroidit et essore le précipité: 0,31 g (91,8%) de poudre cristalline jaune que l'on cristallise dans le nitrobenzène et sèche à 170°/0,05 Torr; F. 317-319°.

$C_{32}H_{22}O_6$ (502,53) Calc. C 76,48 H 4,41% Tr. C 76,57 H 4,41%

Anhydride bifluorénonyl-3,3'-dicarboxylique-2,2' (VIII). On chauffe 3 h à reflux 4,46 g (0,01 mole) de VII dans 500 ml d'anhydride acétique, concentre la solution jusqu'au trouble, refroidit et cristallise le précipité dans le nitrobenzène: 3,66 g (85,4%) de poudre cristalline jaune clair, devenant orange dès 340° et se décomposant au-dessus de 400°.

$C_{28}H_{12}O_5$ (428,41) Calc. C 78,50 H 2,82% Tr. C 78,56 H 3,00%

Trioxo-11,13,15-dihydro-13,15-11 H-bis-indéno [2,1-b;1',2'-h]fluorène (IX). On sublime à 360°/0,05 Torr 428 mg de l'anhydride VIII. Un peu de VIII inchangé se sublime d'abord, puis la tricétone IX se dépose dans les régions plus chaudes du tube de sublimation: 280 mg (73%). On cristallise le produit deux fois dans le nitrobenzène et sèche 2 h à 200°/0,05 Torr. Fines aiguilles orangées se décomposant sans fondre entre 440° et 460°, très peu solubles dans les solvants organiques, solubles en vert-jaunâtre dans H_2SO_4 conc.

$C_{27}H_{12}O_3$ (384,40) Calc. C 84,37 H 3,15% Tr. C 84,20 H 3,17%

On obtient IX aussi directement à partir de l'acide VI: on chauffe sous atmosphère d'azote au bain de métal à 355° 200 mg de VI finement pulvérisé; au bout de 5 min. la réaction, d'abord violente, se calme; on laisse refroidir sous azote et sublime à 310°/0,01 Torr: 125-130 mg de IX.

Dihydro-13,15-11 H-bis-indéno [2,1-b;1',2'-h]fluorène (X). Dans un ballon de 250 ml avec réfrigérant à reflux on dissout 2,5 g de Na dans 100 ml de diéthylèneglycol pur, ajoute 384 mg (0,001 mole) de IX et 4 ml de N_2H_4 , H_2O et chauffe à ébullition douce. Au bout de quelques heures la solution vert foncé s'éclaircit; on laisse un peu refroidir, rajoute 1 ml de N_2H_4 , H_2O et chauffe 8 h à reflux. Après refroidissement, on verse dans HCl dil. en excès, laisse digérer une nuit au bain-marie et essore le précipité: 305 mg (89%). Pour l'analyse, on dissout le produit dans le benzène, filtre sur Al_2O_3 et concentre; le précipité est finalement cristallisé deux fois dans le benzène. Feuilletés incolores, F. 315-317°, insolubles dans l'alcool, modérément solubles dans l'acétone, facilement dans le benzène et la pyridine. Le produit est difficilement soluble dans H_2SO_4 conc. qui se colore en bleu acier (fluorescence bleue en lumière UV.). Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, λ en nm, $\log \epsilon$ entre parenthèses, $e =$ épaulement): maximums: 256e (4,90), 262 (4,95), 280e (4,53), 311 (4,06), 318 (4,07), 327 (4,33), 334 (4,35), 342 (4,62); minimums: 235 (4,32), 305 (3,89), 315 (3,96), 321 (4,04), 330 (4,21), 337 (4,25). A titre de comparaison, les caractéristiques du spectre UV. de XI [2]: maximums: 250e (4,68), 257 (4,76), 275 (4,34), 294e (3,72), 300 (3,87), 307 (4,00), 314 (4,23), 321 (4,21), 329 (4,42); minimums: 233 (4,20), 274 (4,33), 290 (3,69), 302 (3,86), 309 (3,95), 318 (4,06), 324 (4,00).

$C_{27}H_{18}$ (342,44) Calc. C 94,70 H 5,30% Tr. C 94,81 H 5,28%

Bifluorénonyle-3,3' (XII). On chauffe à reflux à ébullition douce la solution de 1 g de VII dans 14 ml de quinoléine, additionnée de 0,3 g de $CuCr_2O_4$. Le dégagement de CO_2 terminé, ce qui prend environ 6 h, on laisse refroidir et verse dans un excès de HCl à 20%. Le précipité est mis à digérer dans NaOH diluée chaude, essoré à nouveau, lavé à l'eau, séché et repris par 100 ml de benzène bouillant. La solution benzénique est traitée au noir animal, filtrée à chaud et concentrée jusqu'à cristallisation commençante: 0,6 g (74,7%), F. 276-279°. Pour l'analyse on recristallise deux fois dans le benzène et sèche à 100°/0,05 Torr. Aiguilles jaunes, F. 285-287°, solubles en vert dans H_2SO_4 conc. La solution pyridinique montre une intense fluorescence verte en lumière UV.

$C_{26}H_{14}O_2$ (358,40) Calc. C 87,13 H 3,94% Tr. C 87,13 H 4,09%

Bifluorényle-3,3' (XIII). A la solution de 3 g de Na dans 120 ml de diéthylèneglycol on ajoute 370 mg de XII et 5 ml de N_2H_4 , H_2O et chauffe 6 h à reflux. La solution devenue presque incolore est versée dans HCl dil.; le mélange est abandonné une nuit au bain-marie, et le précipité, essoré, lavé et séché: 330 mg (96,7%). Le produit est cristallisé deux fois dans l'acétone (noir animal) et finalement séché à 100°/0,05 Torr. Minces feuilletés incolores, F. 217-219°, solubles dans les solvants usuels. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane): maximums: 247e (4,74), 255 (4,84), 278e (4,47), 305e (4,17), 306 (4,18); minimums: 232 (4,29), 289 (4,05).

$C_{26}H_{18}$ (330,43) Calc. C 94,51 H 5,49% Tr. C 94,43 H 5,50%

Acide bifluorényl-3,3'-dicarboxylique-2,2' (XIV). On dissout 2 g de Na dans 90 ml de diéthyl-*l*éneglycol, ajoute 2 g du diacide VII et 6 ml de N_2H_4 , H_2O et chauffe 8 h à reflux. La solution, d'abord presque noire, devient jaune clair; on la verse dans HCl dil. en excès, laisse le mélange quelques h au bain-marie, refroidit, essore le précipité, le lave à l'eau et, sans le sécher, le dissout dans l'acétone additionnée d'un peu d'eau. La solution est concentrée jusqu'à cristallisation commençante, et refroidit: 1,79 g (95,5%) de poudre cristalline incolore. Pour l'analyse, on recristallise trois fois dans l'acétone légèrement diluée (noir animal) et sèche à $150^\circ/0,05$ Torr. Feuilletts incolores, F. $327-329^\circ$ (déc.), solubles dans les alcalis dilués et l'ammoniaque, modérément solubles dans l'acétone et l'alcool, pratiquement insolubles dans le benzène. La solution dans H_2SO_4 conc. est violette, virant au rouge par chauffage.

$C_{28}H_{18}O_4$ (418,45) Calc. C 80,37 H 4,34% Tr. C 80,52 H 4,56%

Diester éthylique XIV a. On chauffe 2 h à reflux le mélange de 1 g de XIV, 20 ml de benzène, 15 ml de $SOCl_2$ et 2 gouttes de diméthylformamide, distille l'excès de $SOCl_2$ et le benzène au bain-marie, finalement sous vide, reprend le résidu par 40 ml d'éthanol absolu, chauffe 12 h à reflux et concentre à petit volume: 950 mg (83,8%). Pour l'analyse, on recristallise le produit dans le benzène additionné d'un peu d'éthanol. Prismes incolores, F. $212-213^\circ$, solubles en violet dans H_2SO_4 conc.

$C_{32}H_{26}O_4$ (474,57) Calc. C 80,99 H 5,52% Tr. C 81,08 H 5,68%

Anhydride bifluorényl-3,3'-dicarboxylique-2,2' (XV). On chauffe 3 h à reflux 4,18 g (0,01 mole) de XIV dans 80 ml d'anhydride acétique. Le diacide se dissout presque aussitôt et XV se précipite peu à peu. La réaction terminée, on concentre un peu et abandonne plusieurs heures à la cristallisation: 3,5 g (87,4%) d'une poudre cristalline incolore, que l'on recristallise deux fois dans le nitrobenzène ou le bromobenzène et sèche finalement à $160^\circ/0,05$ Torr. Fines aiguilles blanches qui dès 310° se colorent en orange et se décomposent à $324-325^\circ$. La solution dans H_2SO_4 conc. est violette.

$C_{28}H_{16}O_3$ (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 83,99 H 4,14%

Oxo-13-dihydro-13,15-11H-bis-indéno[2,1-b;1',2'-h]fluorène (XVI). 150 mg de XV, mélangés à un peu de $CuCr_2O_4$ et recouverts de laine de verre saupoudrée de $CuCr_2O_4$ sont chauffés rapidement à 280° dans un tube à sublimation. On abaisse alors la pression à 0,01 Torr, monte la température lentement jusqu'à 300° et soumet le produit qui se sublime à un nouveau traitement dans les mêmes conditions; rdt moyen 62%. Pour l'analyse, on sublime une troisième fois, cristallise deux fois dans le toluène et sèche à $140^\circ/0,01$ Torr. Aiguilles jaune d'or, F. $313-315^\circ$ (déc.). Leur solution benzénique montre une intense fluorescence verte en lumière UV.

$C_{27}H_{16}O$ (356,43) Calc. C 90,98 H 4,52% Tr. C 90,95 H 4,60%

La réduction de la monocétone XVI en hydrocarbure X se fait comme celle de la tricétone IX.

Acide oxo-15-dihydro-13,15-5H-bis-indéno[1,2-a;1',2'-h]fluorène-carboxylique-7 (XVII). Dans un ballon tricol de 500 ml avec agitateur, thermomètre et réfrigérant à reflux on dissout à chaud 4,0 g (0,01 mole) de XV dans 250 ml de nitrobenzène sec. On refroidit à 80° et introduit sous agitation 8,8 g (0,066 mole) de $AlCl_3$. On laisse réagir 3-4 h à $80-90^\circ$, décompose par la glace et HCl à 20% et chasse le nitrobenzène par la vapeur d'eau. Le résidu, lavé et séché, est cristallisé dans peu de nitrobenzène: 3,7 g (92,4%). Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans le nitrobenzène ou le bromobenzène et sèche à $160^\circ/0,05$ Torr: poudre cristalline jaune se décomposant entre 330° et 350° , soluble à chaud dans NaOH très diluée. La solution dans le nitrobenzène ou le bromobenzène montre une fluorescence verte en lumière UV. H_2SO_4 conc. dissout le produit avec une coloration violette.

$C_{28}H_{16}O_3$ (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 83,91 H 4,06%

Oxo-15-dihydro-13,15-5H-bis-indéno[1,2-a;1',2'-h]fluorène (XVIII). On soumet 200 mg de XVII, mélangés à du $CuCr_2O_4$, à une sublimation sous haut vide (10^{-5} Torr); rdt 110 mg (61,7%). Pour l'analyse, le produit est cristallisé trois fois dans le *m*-xylène et séché à $140^\circ/0,05$ Torr. Fines aiguilles jaune d'or, F. $290-293^\circ$. La solution dans le xylène ou la pyridine montre une fluorescence verte en lumière UV.; dans H_2SO_4 conc. coloration violette.

$C_{27}H_{16}O$ (356,43) Calc. C 90,98 H 4,52% Tr. C 91,14 H 4,56%

Dihydro-13,15-5H-bis-indéno[1,2-a;1',2'-h]fluorène (XIX). On met en suspension 290 mg de XVIII dans la solution de 2 g de Na dans 120 ml de diéthyl-*l*éneglycol, ajoute 3 ml de N_2H_4 , H_2O et

chauffe 5 h à reflux. Le mélange devenu limpide et incolore est versé encore chaud dans HCl dil. en excès, et le précipité blanc floconneux, séparé par centrifugation, lavé à l'eau et séché: 267 mg (95,8%). La purification se fait par cristallisations répétées dans le benzène (charbon actif): feuillets incolores, F. 322–324°. Leur solution benzénique montre une fluorescence bleue en lumière UV. L'hydrocarbure, insoluble à froid dans H₂SO₄ conc., s'y dissout à chaud avec une coloration rouge et la solution manifeste alors une intense fluorescence bleu violacé en lumière UV. L'identité du produit avec l'hydrocarbure décrit autrefois [5] est établie par les critères usuels (F. et F. du mélange, analyse, spectre d'absorption UV.); son oxydation au moyen de Na₂Cr₂O₇ en milieu acétique conduit au trioxo-5,13,15-dihydro-13,15-5*H*-bis-indéno[1,2-*a*;1',2'-*h*]fluorène, tricétone jaune d'or déjà décrite aussi [5].

Acide dihydro-13,15-5 H-bis-indéno [1,2-*a*;1',2'-*h*]fluorène-carboxylique-7 (XX). A la solution de 2,5 g de Na dans 190 ml de diéthylèneglycol on ajoute 800 mg de XVII et 6 ml de N₂H₄, H₂O et chauffe le mélange rouge foncé 6 h à reflux. La solution jaune pâle refroidie est versée dans HCl dil. en excès, et le précipité floconneux, essoré, lavé et séché: 737 mg (95,3%). Pour l'analyse, on cristallise plusieurs fois, en présence de charbon actif, dans le bromobenzène ou l'*o*-dichlorobenzène et sèche à 120°/0,05 Torr. Aiguilles ou feuillets jaune brun se décomposant à 310–311° (ramoll. à 306°). Leur solution pyridinique montre une fluorescence bleue en lumière UV.; la solution dans H₂SO₄ conc. est verdâtre.

C₂₈H₁₈O₂ (386,45) Calc. C 87,02 H 4,69% Tr. C 87,10 H 4,79%

La décarboxylation de XX se fait comme celle de XVII; on obtient XIX avec un rdt de 72%.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] IV^{me} communication: L. CHARDONNENS & W. HAMMER, *Helv.* 51, 2044 (1968).
- [2] L. CHARDONNENS, F. MARITZ & T. STAUNER, *Helv.* 51, 1102 (1968).
- [3] G. A. OLAH & N. A. OVERCHUK, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5786 (1965); E. P. BABIN, Z. S. BORODINA, I. M. KOLESNIKOV & N. Z. RUDENKO, *Chem. Abstr.* 65, 13473a (1966); H. SUZUMURA, H. YASUI & H. ARIOKA, *Chem. Abstr.* 69, 26437 (1968).
- [4] W. HAMMER & L. CHARDONNENS, *Helv.* 50, 1435 (1967).
- [5] L. CHARDONNENS & G. GAMBA, *Helv.* 49, 997 (1966).
- [6] F. ULLMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 332, 38, 45 (1904).
- [7] H. HAMMERICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 1634 (1890).

114. CLAISEN'sche Umlagerungen bei Allyl- und Benzylalkoholen mit 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen

von Dorothee Felix, Katharina Gschwend-Steen¹⁾, A. E. Wick²⁾
und A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(2. IV. 69)

Summary. Of experiments on the CLAISEN rearrangement of allylic- and benzylic-alcohols with 1-dimethylamino-1-methoxy-ethylene, communicated earlier in preliminary form, we still owe the description of the experimental details. Here they are.

¹⁾ Vgl. [1].

²⁾ Vgl. [2].