

- [10] a) *J. G. Buchanan & H. Z. Sable* in: *B. S. Thyagarajan* (Ed.), 'Selective Organic Transformations', Vol. 2; S. 1 ff, Wiley-Interscience, New York 1972; b) *Betr. Cycloalkenepoxid-Öffnungen mit Aminen zu trans-Aminoalkoholen*, vgl. z.B. *M. Mousseron, J. Jullien & Y. Jolchine*, *Bull. Soc. chim. France*, Sér. 5, 19, 757 (1952); *M. Mousseron & R. Granger*, *ibid.* 14, 850 (1947); *S. Labadum, P. Potin, F. Winternitz & R. Wylde*, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 111; c) *Betr. Cyclohexenepoxid-Öffnung mit Diphenylkupferlithium zum trans-Alkohol*, s. *R. W. Herr, D. M. Wieland & C. R. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 3813 (1970).
- [11] *M. Karplus*, *J. chem. Physics* 30, 11 (1959); *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2870 (1963).
- [12] *R. A. B. Bannard & J. H. Parkhari*, *Canad. J. Chemistry* 48, 1377 (1970).
- [13] *W. Herz & L. A. Glick*, *J. org. Chemistry* 28, 2970 (1963); *H. O. House, H. Babad, R. B. Toothill & A. W. Noltes*, *J. org. Chemistry* 27, 4141 (1962).
- [14] *W. Klyne & V. Prelog*, *Experientia* 16, 521 (1960).
- [15] *G. M. Whitesides, W. F. Fischer, Jr., J. S. Filippo, Jr., R. W. Bashe & H. O. House*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 4871 (1969).

67. Fluorénacènes et fluorénaphènes
Synthèses dans la série des indéno-fluorènes, XVII¹⁾
Dérivés méthylés du cis-fluorénacène, du trans-fluorénacène
et du trans-fluorénaphène

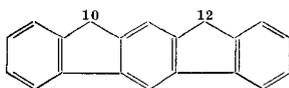
par **Louis Chardonnens, Bernard Laroche et Willy Sieber**

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

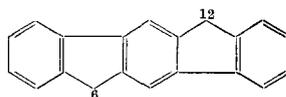
(4. II. 74)

Summary. By condensation of the chlorides of the three 9-oxo-fluorene-2-, -3-, and -4-carboxylic acids with 4-bromo-1,2-xylene on one side, and of the chlorides of *o*-bromobenzoic acid, 2-bromo-4-methyl-benzoic acid and 2-bromo-4,5-dimethyl-benzoic acid with fluorene, 2-methyl-fluorene and 3-methylfluorene on the other side, followed by direct or indirect cyclisation and by final reduction, several new methyl derivatives of the indenofluorenes I, II and IV are synthesized.

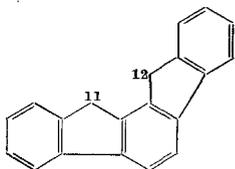
On connaît un assez grand nombre de dérivés méthylés du *cis*-fluorénacène²⁾ (I) (dihydro-10,12-indéno[2.1-*b*]fluorène en nomenclature rationnelle) et du *trans*-fluorénacène (II) (dihydro-6,12-indéno[1.2-*b*]fluorène) [3] [4]. De l'*endo-cis*-fluoréna-



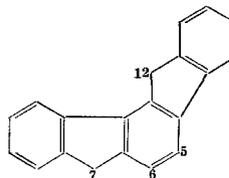
I



II



III



IV

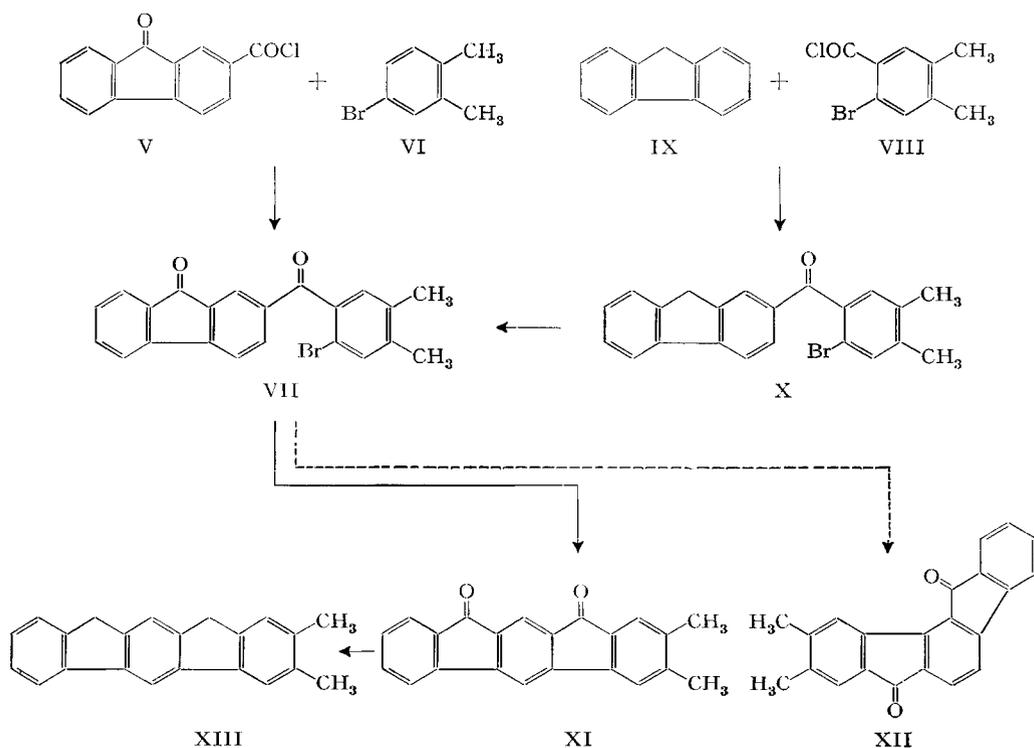
¹⁾ XVIème Commun., v. [1].

²⁾ A propos de la nomenclature simplifiée des indéno-fluorènes, v. [2].

phène (III) (dihydro-11,12-indéno[2.1-*a*]fluorène) les dérivés monométhylé et diméthylé dans le noyau médian ont été décrits récemment [1]. Du *trans*-fluorénaphène (IV) (dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène) enfin, seul le dérivé méthylé en 6 est connu («phtalacène» selon Gabriel [5])³⁾.

Dans l'intention de mieux caractériser les différents types de cette classe de composés, nous en avons synthétisé quelques dérivés méthylés nouveaux.

Il a été montré [7] que la benzoylation du bromo-4-xylène-1,2 (VI) selon *Friedel-Crafts* se fait en position 5. Il devait en être de même pour d'autres acylations de VI, au moyen, p.ex., de chlorures d'acides fluorénoncarboxyliques. C'est le cas du chlorure de l'acide fluorénoncarboxylique-2 (V); il se condense sur VI pour donner la (bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-2-fluorénone (VII). La preuve en est fournie ainsi: on condense le chlorure de l'acide bromo-2-diméthyl-4,5-benzoïque (VIII) sur le fluorène (IX); l'acylation du fluorène selon *Friedel-Crafts* se faisant en position 2 [8] [9], la condensation de VIII sur IX donne le (bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-2-fluorène (X) et l'oxydation de celui-ci par le dichromate de sodium en milieu acétique, la même dicétone VII que celle qui a été obtenue par condensation de V sur VI. En soumettant VII à la réaction de cyclisation en autoclave par la soude caustique et la quinoléine, réaction qui a servi à l'obtention simultanée des dicétone dérivées de I et de IV à partir de la (bromo-2'-benzoyl)-2-fluorénone [10], on devait aboutir à

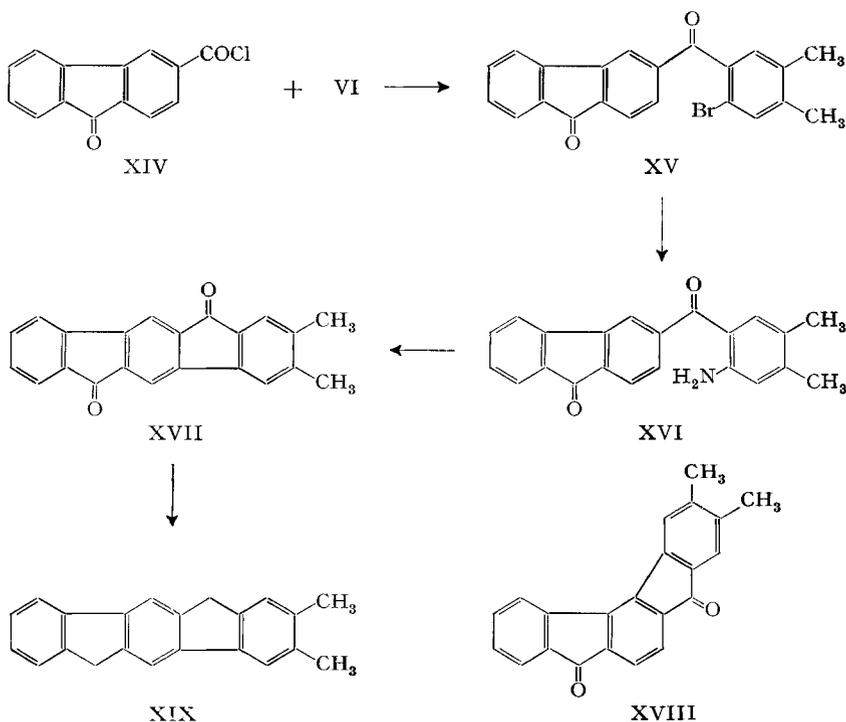


³⁾ On connaît aussi la dicétone en 7,12 du dérivé méthylé en position 5 [6].

un mélange de diméthyl-2,3-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2.1-*b*]fluorène (XI) (dérivé de I) et de diméthyl-9,10-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène (XII) (dérivé de IV). En fait, on obtient bien un mélange, mais on n'isole à l'état pur qu'un des composants: le produit est jaune or, fusible à 344–345°, propriétés qui l'apparentent aux divers dérivés dioxo-10,12 de I [3]. D'autre part, sa réduction selon *Wolff-Kishner* donne un hydrocarbure dont le spectre d'absorption UV. est presque identique à celui de I [3c] (voir tableau). Cela permet d'attribuer à cet hydrocarbure la formule XIII, ce qui confirme pour la dicétone dont il dérive la formule XI.

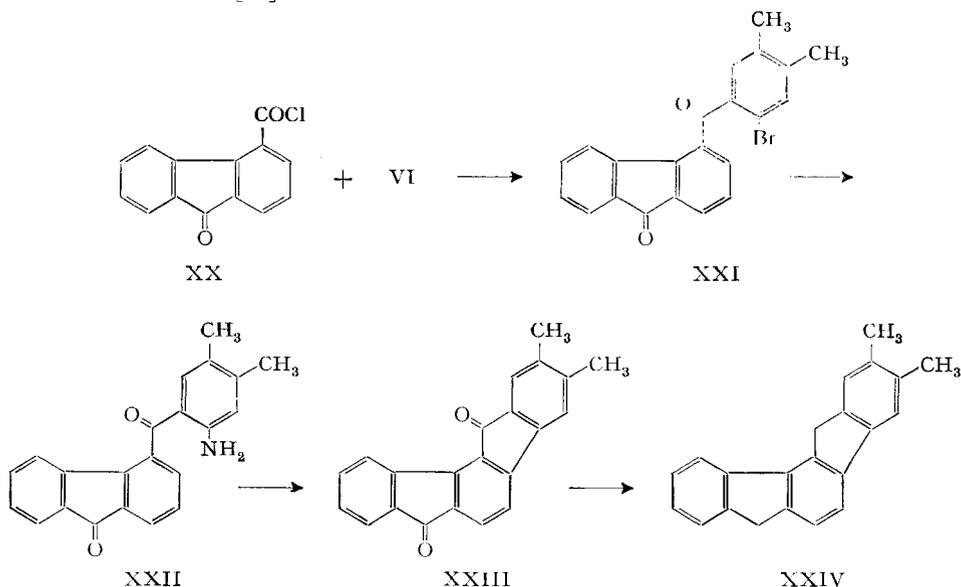
De manière analogue, en condensant sur le bromo-4-xylène-1,2 (VI) d'une part le chlorure de l'acide fluorénonocarboxylique-3 (XIV), d'autre part celui de l'acide fluorénonocarboxylique-4 (XX), on obtient respectivement la (bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-3-fluorénone (XV) et la (bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-4-fluorénone (XXI). Des essais de cyclisation directe de XV et de XXI par élimination d'acide bromhydrique au moyen de soude caustique et de quinoléine [10], dans différentes conditions de température et de durée, n'ont pas eu de succès. En revanche, on peut échanger, dans XV et XXI le brome contre le groupe amino et cycliser alors par réaction du type *Pschorr* sur les amines XVI et XXII obtenues.

Dans le cas de XVI, la cyclisation est ambiguë et on obtient un mélange des deux dicétones XVII et XVIII également possibles. On n'isole cependant que la première, difficilement soluble dans l'éther; elle est de couleur violette, fond à 374–375° et donne une cuve bleue au dithionite, propriétés qui l'apparentent indubitablement aux dérivés dioxo-6,12 de II [4]. Il s'agit donc du diméthyl-2,3-dioxo-6,12-dihydro-



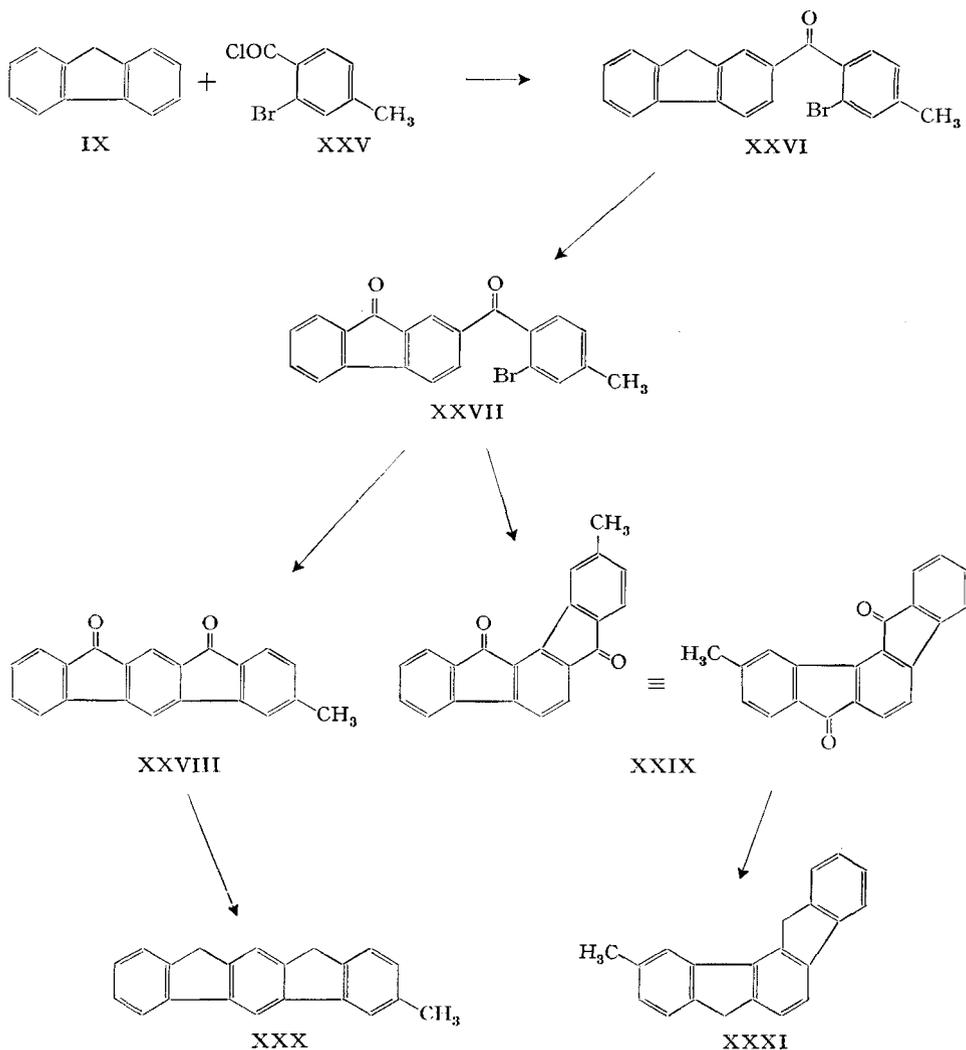
6,12-indéno[1.2-*b*]fluorène (XVII). L'hydrocarbure qui en dérive par réduction, incolore, fusible à 279–280°, est donc le diméthyl-2,3-dihydro-6,12-indéno[1.2-*b*]-fluorène (XIX); son spectre UV. (tableau), presque identique à celui de l'hydrocarbure de base II [4], le confirme. Quant au second composé du mélange de dicétones résultant de la cyclisation de XVI, il ne peut être que le diméthyl-2,3-dioxo-5,8-dihydro-5,8-indéno[2.1-*c*]fluorène, soit XVIII, dérivé dioxo diméthylé de l'hydrocarbure désigné du nom d'*exo-cis*-fluorénaphène [11] en nomenclature abrégée [2]; il n'a pas pu être isolé.

Dans le cas de XXII la cyclisation est univoque, la liaison biarylique ne pouvant s'établir que sur la position 3 du système fluorénonique. On obtient donc le diméthyl-2,3-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène (XXIII), dicétone jaune pâle, fusible à 290–291°, et, par réduction de celle-ci, l'hydrocarbure XXIV, incolore, F. 216–217°, dont le spectre UV. (tableau) est presque identique à celui de l'hydrocarbure de base IV [12].

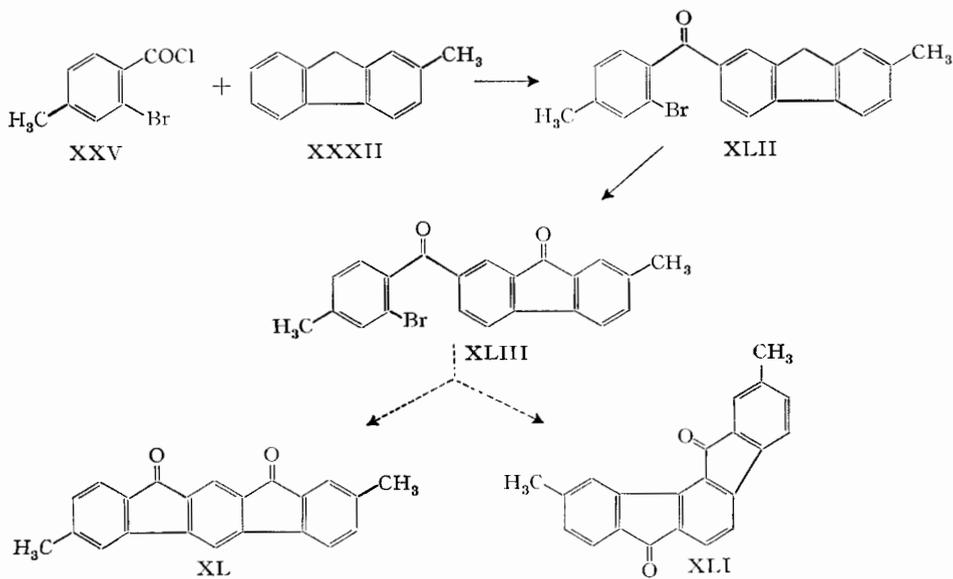
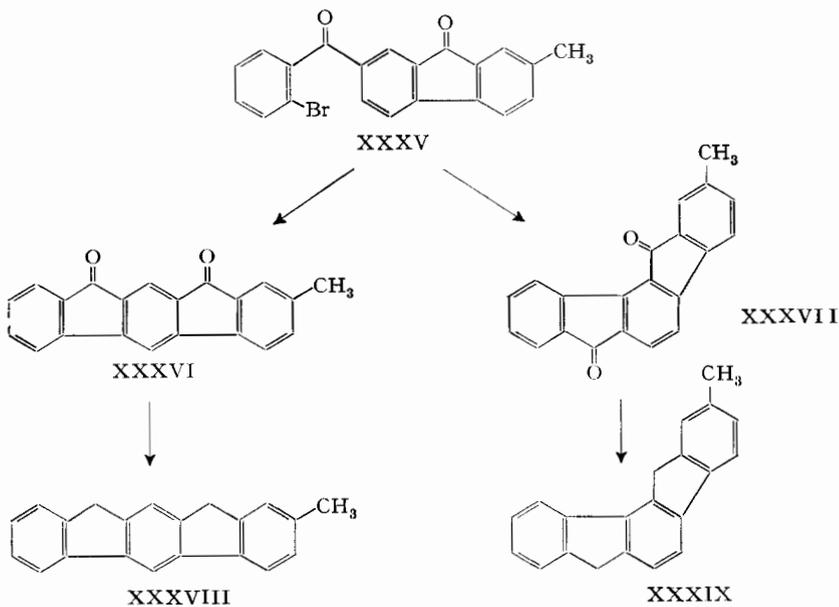
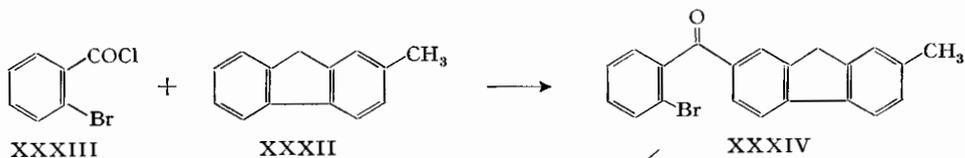


Comme on sait [8] [9], l'acylation du fluorène (IX) selon *Friedel-Crafts* se fait en position 2. La condensation du chlorure de l'acide bromo-2-méthyl-4-benzoïque (XXV) sur IX donne donc le (bromo-2'-méthyl-4'-benzoyl)-2-fluorène (XXVI) que l'on oxyde en (bromo-2'-méthyl-4'-benzoyl)-2-fluorénone (XXVII), comme auparavant X en VII. La cyclisation peut se faire, comme pour VII, en autoclave par la soude caustique et la quinoléine et aboutit, ici comme là, à un mélange: les deux dicétones qui se forment peuvent toutefois être séparées, non sans peine d'ailleurs, par extraction à l'éther où l'une est sensiblement plus soluble que l'autre. La dicétone peu soluble est ensuite purifiée par sublimation fractionnée sous vide, suivie de cristallisation dans la pyridine et le toluène, tandis que la composante plus soluble, après une nouvelle extraction à l'éther, est cristallisée dans la pyridine. La dicétone peu soluble se présente en cristaux jaune or, F. 349–351°, et s'est révélée identique

au méthyl-3-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2.1-*b*]fluorène (XXVIII), synthétisé d'autre manière [3b]; la dicétone plus facilement soluble, qui se présente en aiguilles jaune citron, F. 274–275°, ne peut donc être que le méthyl-10-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène (XXIX). Leur constitution est confirmée dans les deux cas par les propriétés des hydrocarbures qui en dérivent par réduction: les spectres UV. de ceux-ci, XXX et XXXI, sont, respectivement, presque identiques (voir le tableau) à ceux des hydrocarbures non substitués I et IV.



Il a été montré que la benzylation du méthyl-2-fluorène (XXXII) se fait en position 7 [13]. L'acylation de XXXII par le chlorure de l'acide *o*-bromobenzoïque (XXXIII) devait se faire dans la même position et donc donner le (bromo-2'-benzoyl)-7-méthyl-2-fluorène (XXXIV) et l'oxydation de celui-ci, la (bromo-2'-benzoyl)-7-



méthyl-2-fluorénone (XXXV). La cyclisation, qui peut se faire, ici aussi, par élimination de HBr, conduit à un mélange des deux dicétones XXXVI et XXXVII. Les deux produits sont très difficilement séparables: en combinant extractions à l'éther, sublimations sous vide et cristallisations, on réussit à les isoler à l'état pur: XXXVI est en cristaux jaune or, F. 352–353°; XXXVII, en aiguilles jaune citron, F. 253–254°. Les constitutions que nous leur attribuons, déjà rendues plausibles par leurs propriétés, sont confirmées par les spectres UV. (tableau) des hydrocarbures XXXVIII et XXXIX qui en dérivent par réduction, qui font indubitablement de XXXVIII un dérivé méthylé de I et de XXXIX un dérivé méthylé de IV. XXXVIII est donc le méthyl-2-dihydro-10,12-indéno[2.1-*b*]fluorène et XXXIX le méthyl-2-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène. Les dicétones XXXVI et XXXVII sont, respectivement, les dérivés dioxo-10,12 de XXXVIII et dioxo-7,12 de XXXIX.

On pouvait espérer, en condensant de même le chlorure de l'acide bromo-2-méthyl-4-benzoïque (XXV) avec le méthyl-2-fluorène (XXXII) et en opérant ensuite de manière semblable, obtenir finalement les dicétones diméthylées isomères XL et XLI et, par leur réduction, les hydrocarbures diméthylés correspondants, dérivés respectivement de I et de IV. La condensation de XXV sur XXXII se fait normalement et, par analogie avec ce qui précède, on peut attribuer au produit obtenu la formule XLII et à son produit d'oxydation ménagée la formule XLIII. En soumettant XLIII à la cyclisation usuelle par chauffage en autoclave avec de la soude caustique et de la quinoléine, on obtient un mélange où après sublimation et cristallisation on reconnaît effectivement deux sortes de cristaux, des aiguilles jaune citron et des aiguilles jaune or, mais leur séparation ne nous a pas réussi.

Il a été montré aussi [14] que la benzylation du méthyl-3-fluorène (XLIV) selon *Friedel-Crafts* se fait en position 2. Il doit en être de même si l'on remplace le chlorure de benzoyle par le chlorure d'*o*-bromobenzoyle (XXXIII) et la condensation donne donc le (bromo-2'-benzoyl)-2-méthyl-3-fluorène (XLV). L'oxydation ménagée de XLV d'une part donne alors la (bromo-2'-benzoyl)-2-méthyl-3-fluorénone (XLVI) et celle-ci, par cyclisation, le méthyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène (XLVII), qui se révèle identique à la «phtalacone» d'*Errera* [15]; la cyclisation directe de XLV, d'autre part, donne le méthyl-6-oxo-7-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène (XLVIII), dont l'oxydation fournit de nouveau XLVII, et la réduction, l'hydrocarbure correspondant, le méthyl-6-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène (XLIX) ou «phtalacène» de *Gabriel* [5], qui s'obtient d'ailleurs aussi par réduction de la dione XLVII. L'identité de XLVII et XLIX avec les produits d'*Errera* et de *Gabriel* respectivement a été établie par la comparaison directe des produits au moyen des critères usuels. Il s'ensuit que la condensation de XXXIII sur le méthyl-3-fluorène se fait bien en position 2, ce qui a pour conséquence la cyclisation univoque de XLVI en XLVII, et de XLV en XLVIII.

En condensant enfin sur le méthyl-3-fluorène (XLIV) le chlorure de l'acide bromo-2-diméthyl-4,5-benzoïque (VIII), on obtient de manière semblable le (bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-2-méthyl-3-fluorène (L), dont l'oxydation donne la (bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-2-méthyl-3-fluorénone (LI). La cyclisation de cette dernière par élimination d'acide bromhydrique conduit sans ambiguïté au triméthyl-6,9,10-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-*a*]fluorène (LII), dicétone jaune, dont la réduction selon *Wolff-Kishner* fournit finalement l'hydrocarbure cor-

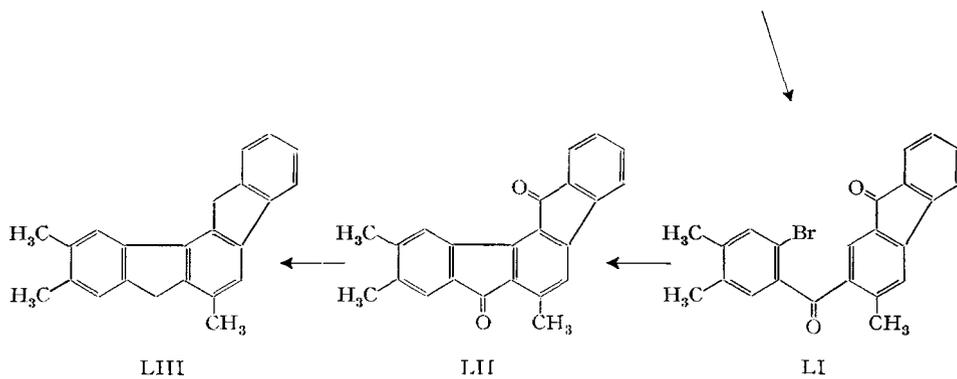
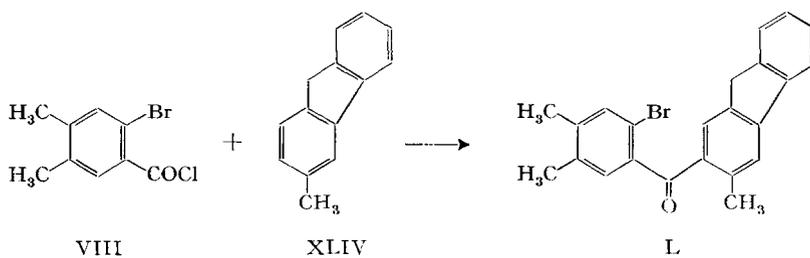
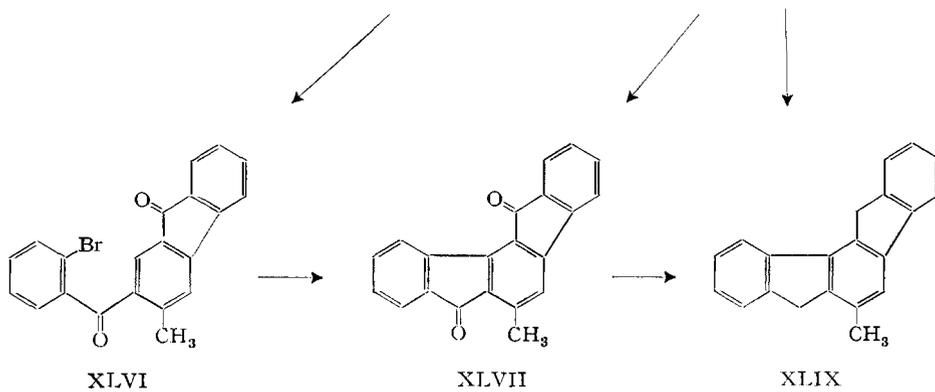
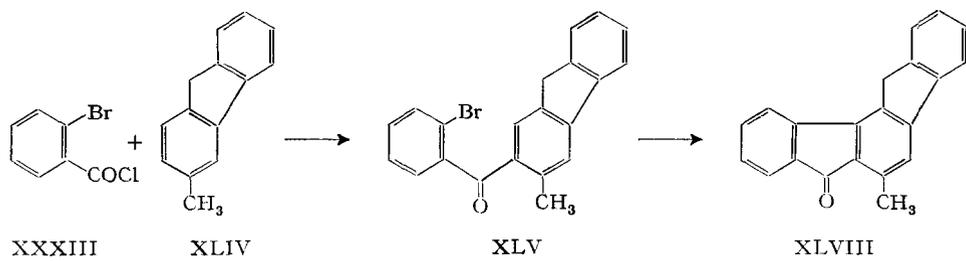


Tableau. Spectres UV. de l'hydrocarbure de base I et de ses dérivés méthylés XIII, XXX et XXXVIII, de l'hydrocarbure II et de son dérivé méthylé XIX, ainsi que de l'hydrocarbure IV et de ses dérivés méthylés XXIV, XXXI XXXIX, XLIX et LIII

[dans le cyclohexane (* dans l'éthanol), 2.10⁻⁵ M, λ en nm, ε = épaulement]

I	max	λ	250e	257	275	294e	300	307	314	321	329	[3c]
		log ε	4,68	4,76	4,34	3,72	3,87	4,00	4,23	4,21	4,42	
	min	λ	233	274	290		302	309	318	324		
		log ε	4,20	4,33	3,69		3,86	3,95	4,06	4,00		
XIII	max	λ		258	278e	290e	298	306e	310	319	326	335
		log ε		4,66	4,20	3,88	3,57	3,78	3,92	4,16	4,14	4,34
	min	λ	237		295	300		312	322	329		
		log ε	4,15		3,54	3,56		3,90	4,02	3,97		
XXX*	max	λ		254e	258	277e		297e	310e	317	324	332
		log ε		4,63	4,74	4,25		3,63	3,90	4,18	4,13	4,32
	min	λ	239				298		320	328		
		log ε	4,24				3,59		4,10	4,08		
XXXVIII*	max	λ		254e	258	276e		297e	312e	319	324	333
		log ε		4,57	4,76	3,90		3,63	3,90	4,15	4,13	4,29
	min	λ	243				298		321	328		
		log ε	4,37				3,54		4,11	4,06		
II	max	λ		233	241	287	294e	300	317	324	331	[4]
		log ε		4,17	3,70	4,45	4,45	4,55	4,49	4,52	4,72	
	min	λ	230	239	246	291		311	320	326		
		log ε	4,16	3,60	3,20	4,41		4,25	4,42	4,44		
XIX	max	λ		241e	288	294e	302	310e	321	328	337	
		log ε		3,74	4,50	4,48	4,57	4,33	4,55	4,59	4,82	
	min	λ		248	292			315	324	330		
		log ε		3,23	4,45			4,30	4,49	4,57		
IV	max	λ		247e	259	265	282	293	306		320	332
		log ε		4,33	4,66	4,67	4,39	4,26	3,51		3,45	3,17
	min	λ	235	261	279	290		302		315	327	[12a]
		log ε	4,09	4,65	4,38	4,14		3,42		3,31	2,95	
XXIV	max	λ		245	265	283	294		309		323	
		log ε		4,41	4,72	4,47	4,32		3,65		3,51	
	min	λ	238	247	279	288		305		319		
		log ε	4,23	4,40	4,44	4,22		3,60		3,34		
LIII	max	λ	233		267	281	289e		297		321	
		log ε	4,35		4,79	4,48	4,43		4,33		3,63	
	min	λ	238		279			295		316		
		log ε	4,19		4,47			4,32		3,30		
IV*	max	λ		259	264	284e	293		306		319	331
		log ε		4,65	4,65	4,35	4,20		3,47		3,43	3,33
	min	λ	235	261	290		302		312	326		[12b]
		log ε	4,07	4,64	4,10		3,41		3,33	3,08		
XXXI*	max	λ		261e	266	283e	289		306		320	
		log ε		4,61	4,63	4,30	4,25		3,54		3,20	
	min	λ	239		287		304		315			
		log ε	4,04		4,24		3,45		3,07			
XXXIX*	max	λ		263e	267	285	294		308		322	
		log ε		4,67	4,69	4,43	4,27		3,53		3,37	
	min	λ	237		281	290		306		317		
		log ε	4,01		4,40	4,16		3,48		3,27		
XLIX*	max	λ		260e	267	283	293		308		322	
		log ε		4,48	4,54	4,27	4,09		3,42		3,38	
	min	λ	236		280	290		304		318		
		log ε	3,90		4,26	4,04		3,29		3,14		

respondant LIII. Le spectre UV. de LIII, presque identique à celui de l'hydrocarbure de base IV (tableau), assure encore une fois sa constitution. Il en est de même d'ailleurs du spectre UV. de XLIX.

Partie expérimentale

Généralités. Les F. jusqu'à 300° (appareil de *Tottoli*) sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr *K. Eder*, laboratoire microchimique de l'École de Chimie, Université de Genève. Les chlorures d'acides nécessaires à la synthèse selon *Friedel-Crafts* des cétones VII, X, XV, XXI, XXVI, XXXIV, XLII, XLV et LI ont été préparés de la manière habituelle; on chauffe l'acide avec du chlorure de thionyle en grand excès plusieurs heures à reflux et distille l'excès de SOCl_2 au bain-marie, finalement sous pression réduite; le résidu est, sauf indication contraire, utilisé sans autre purification.

(*Bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl*)-2-fluorénone (VII). L'acide fluorénonocarboxylique-2, préparé [16] à partir du fluorène par acétylation suivie d'oxydation, est transformé en son chlorure V de la manière usuelle. Dans un ballon tricol avec agitateur et réfrigérant à reflux on dissout 4,85 g (0,02 mol) de V et 5 g (33% d'excès) de bromo-4-xylène-1,2 (VI) [17] dans 100 ml de CS_2 sec, ajoute par petites portions 3 g (10% d'excès) de AlCl_3 pulvérisé et chauffe sous agitation 8 h à reflux. Le traitement ultérieur se fait de la manière habituelle: on décompose par l'eau glacée additionnée de HCl, entraîne le CS_2 et l'excès de VI par la vapeur d'eau, met le résidu en suspension dans NaOH dil. et répète l'entraînement à la vapeur d'eau. Après refroidissement, la cétone VII brute est essorée, lavée, dissoute dans le benzène, la solution benzénique, séchée sur CaCl_2 , filtrée sur une colonne de Al_2O_3 et le filtrat, évaporé: 2,35 g (30%) de VII. Purification par cristallisations dans CH_3COOH . Feuilletés jaunes, F. 204–205°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ (391,28) Calc. C 67,53 H 3,86% Tr. C 67,44 H 3,99%

(*Bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl*)-2-fluorène (X). On transforme l'acide bromo-2-diméthyl-4,5-benzoïque [7] en son chlorure VIII et purifie celui-ci par distillation sous vide, Eb. 160–162°/13 Torr. Dans les mêmes conditions que ci-dessus, on dissout 12,4 g (0,05 mol) de VIII et 10,5 g (0,05 mol + 25% d'excès) de fluorène dans 100 ml de CS_2 , chauffe au reflux, ajoute tout en agitant, dans l'espace d'une h, 7,5 g de AlCl_3 et chauffe 2 h à l'ébullition. Le traitement ultérieur se fait comme ci-dessus; cependant, le fluorène en excès se laissant difficilement éliminer par la vapeur d'eau, on fait digérer le produit brut de la réaction, pulvérisé, avec un peu d'éther, essore et sèche: 13,5 g (71%), F. 172°. Purification par cristallisations dans l'acide acétique légèrement dilué (noir animal): bâtonnets jaune pâle, F. 174–175°. Pour l'analyse, le produit est sublimé à 120°/0,03 Torr et recristallisé dans l'acide acétique dilué.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrO}$ (377,29) Calc. C 70,04 H 4,54 Br 21,18% Tr. C 70,08 H 4,58 Br 21,28%

L'oxydation de X en solution acétique par $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en excès donne 90% de VII, F. 204–205°.

Diméthyl-2,3-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2.1-b]fluorène (XI). Dans une éprouvette en fer de 40 ml on introduit 4 g de VII, 2 g de NaOH, 10 ml d'eau et 10 ml de quinoléine, chauffe le mélange 6 h à 200–220° dans un autoclave rotatif en acier inoxydable, après refroidissement verse le contenu de l'éprouvette dans 200 ml de HCl dil., essore le précipité, le fait digérer avec 100 ml de NaOH dil., essore à nouveau, lave et sèche: 1,2 g de produit brun qui est un mélange, F. 225–250°. En le traitant à l'éther au *Soxhlet* pendant 72 h, on élimine une fraction plus soluble et isole 0,5 g d'un produit jaune foncé que l'on cristallise 3 fois dans la pyridine, sublime à 250°/0,02 Torr et recristallise dans la pyridine. Aiguilles jaune or, F. 344–345°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (310,36) Calc. C 85,14 H 4,55% Tr. C 85,31 H 4,62%

La partie du produit brut soluble dans l'éther est inhomogène et les tentatives de séparer ses composants n'ont pas eu de succès.

Diméthyl-2,3-dihydro-10,12-indéno[2.1-b]fluorène (XIII). A la solution de 200 mg de Na dans 200 ml de diéthylèneglycol on ajoute 1 ml de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 100 mg de XI et chauffe à reflux jusqu'à décoloration. Après refroidissement, on verse dans 100 ml d'eau additionnés de HCl, agite vigoureusement pendant 30 min., essore le précipité, lave et sèche: rdt. \approx 100%. Purification par

sublimation à 175°/0,02 Torr, suivie de cristallisation dans la pyridine diluée (noir animal). Bâtonnets incolores, F. 216–217°, difficilement solubles, en bleu lilas, dans H₂SO₄ conc.

C₂₂H₁₈ (282,39) Calc. C 93,58 H 6,42% Tr. C 93,57 H 6,34%

Chlorure de l'acide fluorénonocarboxylique-3 (XIV). L'acide lui-même a été décrit [18]. Les indications concernant sa préparation étant trop sommaires, nous avons élaboré la méthode suivante: A la solution bouillante de 19,5 g de méthyl-3-fluorénone [19] dans le mélange de 300 ml de pyridine pure et de 75 ml d'eau on ajoute par portions de 5 g, tout en agitant, 57 g de KMnO₄ finement pulvérisé, chauffe encore 5 h à reflux, dilue avec 100 ml d'eau chaude, essore à chaud le précipité de MnO₂ et le lave avec de la pyridine diluée. Le filtrat est acidulé par HCl conc., le précipité, essoré et lavé, repris par une solution diluée de Na₂CO₃, la solution, filtrée d'un peu de produit de départ non oxydé, et le filtrat, acidulé par HCl. L'acide fluorénonocarboxylique-3 qui se précipite est cristallisé dans CH₃COOH (noir animal): 15,7 g (70%) d'aiguilles jaunes, F. 304–305°. En raison d'une divergence notable d'avec la littérature, F. 285° [18], le produit a été analysé.

C₁₄H₈O₃ (224,21) Calc. C 75,00 H 3,60% Tr. C 75,17 H 3,71%

Le chlorure d'acide (XIV), préparé de la manière usuelle, est utilisé sans autre purification.

(Bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-3-fluorénone (XV). On condense XIV avec le bromo-4-xylène-1,2 (VI) dans les mêmes conditions que pour VII. A partir de 15,7 g de XIV on obtient 7,4 g de XV cristallisé; rdt. 29%. Aiguilles jaunes, F. 195°.

C₂₂H₁₅BrO₂ (391,28) Calc. C 67,53 H 3,86 Br 20,42% Tr. C 67,46 H 3,97 Br 20,63%

(Amino-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-3-fluorénone (XVI). Dans un autoclave rotatif en acier inoxydable on chauffe 6 h à 110–115° le mélange de 5,6 g de XV, 20 ml de NH₃ liquide et 0,2 g de poudre de Cu (pression 70 atm.). Après évaporation de l'ammoniac, on broie le résidu avec de l'eau, essore, lave à l'eau, dissout dans CH₃COOH, précipite XVI par addition d'eau, le dissout dans H₂SO₄ à 60% sur le bain-marie, filtre sur verre fritté, ajoute de la glace et reprécipite XVI par Na₂CO₃: 3,3 g (70%) de produit rouge clair, F. 175°, que l'on cristallise deux fois dans la pyridine diluée. Aiguilles orangé foncé, F. 185–186°.

C₂₂H₁₇NO₂ (327,39) Calc. N 4,28% Tr. N 4,40%

Diméthyl-2,3-dioxo-6,12-dihydro-6,12-indéno[1.2-b]fluorène (XVII). On dissout 1,6 g de XVI dans 20 ml de H₂SO₄ à 80°, refroidit à 0° et ajoute peu à peu, tout en agitant, la solution préparée à froid de 0,8 g de NaNO₂ dans le mélange de 30 ml de H₂SO₄ conc. et 5 ml d'eau. On plonge ensuite le récipient dans un bain-marie bouillant et, le dégagement gazeux terminé, chauffe encore 30 min. au bain-marie, puis verse dans l'eau glacée. Le précipité violacé est mis à digérer avec une solution diluée chaude de NaOH, essoré, lavé à l'eau et séché: 1,1 g. Le produit est inhomogène; on élimine le composant plus soluble en traitant le mélange 2 h à l'éther au Soxhlet; l'insoluble (XVII) est sublimé à 270°/0,07 Torr et cristallisé dans la pyridine. Aiguilles violettes, F. 374–375° (déc.), donnant une cuve bleue au dithionite. Toutefois l'analyse n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Diméthyl-2,3-dihydro-6,12-indéno[1.2-b]fluorène (XIX). On réduit XVII en XIX de la même manière que l'on a réduit XI en XIII; rdt. ≈ 100%. Sublimation à 200°/0,07 Torr et cristallisation dans CH₃COOH. Mince plaquettes incolores, F. 279–280°, difficilement solubles, en bleu verdâtre, dans H₂SO₄ conc.

C₂₂H₁₈ (282,39) Calc. C 93,58 H 6,42% Tr. C 93,82 H 6,46%

(Bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-4-fluorénone (XXI). On transforme l'acide fluorénonocarboxylique-4 [20] en son chlorure (XX), dissout 24,3 g de celui-ci, finement pulvérisé, dans 400 ml de CS₂, ajoute 20,3 g de bromo-4-xylène-1,2 (VI) et 1 ml de diméthylformamide, introduit par portions, tout en agitant, 14,8 g de AlCl₃ et chauffe 8 h à reflux. Traitement ultérieur comme pour VII. Le rdt. est ici plus faible: 7,2 g (18%). On purifie XXI par deux cristallisations dans CH₃COOH. Prismes jaunes brillants, F. 173–174°.

C₂₂H₁₅BrO₂ (391,28) Calc. C 67,53 H 3,86 Br 20,42% Tr. C 67,48 H 3,83 Br 20,36%

(Amino-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl)-4-fluorénone (XXII). On transforme 3,9 g de XXI en XXII de la même manière que l'on a préparé XVI à partir de XV: 2,2 g (67%) de XXII, que l'on cris-

tallise deux fois dans la pyridine additionnée de quelques gouttes de NaOH dil.; la cristallisation est lente. Plaquettes jaunes, F. 175°.

$C_{22}H_{17}NO_2$ (327,39) Calc. N 4,28% Tr. N 4,45%

Diméthyl-2,3-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène (XXIII). On prépare XXIII à partir de XXII comme XVII de XVI. De 1,6 g de XXII on obtient 1,05 g (69%) de produit homogène cristallisé, F. 288–289°. Pour l'analyse, on sublime à 230°/0,07 Torr et cristallise dans CH_3COOH . Aiguilles jaunes, F. 290–291°.

$C_{22}H_{14}O_2$ (310,36) Calc. C 85,14 H 4,55% Tr. C 85,30 H 4,58%

Diméthyl-2,3-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène (XXIV). On réduit XXIII en XXIV comme on a réduit XI en XIII; même rdt. Cristallisation dans la pyridine diluée. Feuilletts incolores, F. 216–217°, solubles difficilement, en bleu violacé, dans H_2SO_4 conc.

$C_{22}H_{18}$ (282,39) Calc. C 93,58 H 6,42% Tr. C 93,74 H 6,33%

(Bromo-2'-méthyl-4'-benzoyl)-2-fluorène (XXVI). On transforme 21,5 g (0,1 mol) d'acide bromo-2-méthyl-4-benzoïque [21] en son chlorure XXV, dissout celui-ci avec 17,5 g (0,1 mol + excès) de fluorène (IX) dans 120 ml de CS_2 et introduit cette solution goutte à goutte, à la température ordinaire, en agitant vigoureusement, dans l'espace de 90 min., dans la suspension de 20 g de $AlCl_3$ dans 100 ml de CS_2 ; un léger chauffage au début facilite la réaction. On chauffe finalement au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de HCl. Traitement ultérieur comme pour VII et X; le produit est cristallisé dans l'éthanol (noir animal): 30,8 g (85%), F. 118–120°; pour l'analyse on le distille sous vide, Eb. 250–260°/0,2 Torr et recristallise dans l'éthanol. Plaquettes incolores, F. 120–121°.

$C_{21}H_{15}BrO$ (363,26) Calc. C 69,44 H 4,16 Br 22,00% Tr. C 69,48 H 4,32 Br 21,88%

(Bromo-2'-méthyl-4'-benzoyl)-2-fluorénone (XXVII). On dissout à chaud 18,2 g (0,05 mol) de XXVI dans 270 ml de CH_3COOH , ajoute 27 g de $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, chauffe 3 h à ébullition douce, traite goutte à goutte, en agitant, par 180 ml d'eau bouillante, après refroidissement essore le précipité cristallin, lave et sèche: 18,1 g (96%). Après cristallisation dans CH_3COOH , prismes jaunes, F. 167–168°.

$C_{21}H_{13}BrO_2$ (377,24) Calc. C 66,86 H 3,47% Tr. C 66,94 H 3,44%

Méthyl-3-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2.1-b]fluorène (XXVIII) et *méthyl-10-dioxo-7,12-indéno[1.2-a]fluorène (XXIX)*. On soumet 4 g de XXVII à la cyclisation dans les mêmes conditions que pour VII et traite ensuite de la même manière. Après traitement avec NaOH dil., lavage et séchage, on obtient 3 g du mélange brut de XXVIII et XXIX. En extrayant à l'éther au Soxhlet pendant 120 h et évaporant l'éther, on obtient un produit que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans la pyridine: 0,82 g d'aiguilles jaune citron, F. 274–275° (produit B). La partie du produit brut insoluble dans l'éther est d'abord sublimée à 270–275°/0,05 Torr; le sublimé contient encore un peu de B qu'on élimine par extraction à l'éther, et le résidu est alors cristallisé dans la pyridine (noir animal), puis dans le toluène: 0,91 g d'aiguilles jaune or, F. 349–351° (produit A). Celui-ci n'est autre que XXVIII, déjà synthétisé d'autre manière [3b]; l'identité a été établie par les critères usuels. Il s'ensuit que B ne peut être que XXIX, ce que sa couleur plus pâle et son F. plus bas laissaient déjà supposer; les propriétés de l'hydrocarbure qui en dérive par réduction le confirment. Le rendement global en dicétones pures XXVIII et XXIX, soit 1,73 g, se monte à 55% de la théorie. B a donné à l'analyse le résultat suivant:

$C_{21}H_{12}O_2$ (296,33) Calc. C 85,12 H 4,08% Tr. C 85,24 H 4,14%

Méthyl-3-dihydro-10,12-indéno[2.1-b]fluorène (XXX). On réduit XXVIII (produit A ci-dessus) en milieu de diéthylène-glycol par $N_2H_4 \cdot H_2O$ en présence de KOH suivant la méthode déjà décrite [3b]. Rdt. 84%. Purification finale par sublimation sous vide poussé et cristallisation dans l'éthanol. Aiguilles presque incolores, F. 204–205° (litt. [3b]: F. 199°).

Méthyl-10-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène (XXXI). La réduction de XXIX (B ci-dessus) se fait comme celle de XXVIII (produit A): de 0,1 g de XXIX on obtient 82 mg (90,5%) de XXXI. Purification par sublimation à 140°/0,05 Torr et cristallisation dans l'éthanol. Aiguilles faiblement jaunâtres, F. 171–172°, difficilement solubles, en bleu tournant au vert, dans H_2SO_4 conc. Le spectre UV. (tableau) est presque identique à celui de l'hydrocarbure de base IV.

$C_{21}H_{16}$ (268,36) Calc. C 93,99 H 6,01% Tr. C 94,10 H 5,95%

(*Bromo-2'-benzoyl-7-méthyl-2-fluorène* (XXXIV). On dissout 22 g (0,1 mol) de chlorure d'*o*-bromobenzoyle (XXXIII) et 18 g (0,1 mol) de méthyl-2-fluorène (XXXII) [22] dans 250 ml de CS₂ et introduit cette solution goutte à goutte, tout en agitant, dans la suspension de 20 g de AlCl₃ dans 125 ml de CS₂. La réaction, amorcée par un léger chauffage, se poursuit à la température ordinaire; on l'achève au bain-marie. Traitement ultérieur comme pour XXVI. Après cristallisation dans l'éthanol (noir animal), on obtient 30,7 g (84%) de prismes bruns, F. 133°, que l'on recristallise dans l'éthanol. Prismes légèrement brunâtres, F. 135,5–136,5°.

C₂₁H₁₅BrO (363,26) Calc. C 69,44 H 4,16 Br 22,00% Tr. C 69,41 H 4,22 Br 22,22%

(*Bromo-2'-benzoyl-7-méthyl-2-fluorénone* (XXXV). L'oxydation de XXXIV en XXXV se fait comme celle de XXVI en XXVII. Le produit brut est cependant traité par une solution très diluée chaude de NaOH en vue d'éliminer des traces d'acide résultant de l'oxydation du groupe méthyle, et le résidu, lavé à l'eau et séché, est cristallisé plusieurs fois dans CH₃COOH. Rdt. 95%. Bâtonnets jaunes, F. 221–222°.

C₂₁H₁₃BrO₂ (377,24) Calc. C 66,86 H 3,47% Tr. C 66,62 H 3,56%

Méthyl-2-dioxo-10,12-dihydro-10,12-indéno[2.1-b]fluorène (XXXVI) et *méthyl-2-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène* (XXXVII). La cyclisation du produit précédent XXXV (4,0 g) se fait comme celle, décrite plus haut, de XXVII. On obtient, ici aussi, un mélange. La séparation des composants est laborieuse. On extrait d'abord 4 jours à l'éther au Soxhlet, évapore le filtrat à siccité et soumet le résidu à deux sublimations successives, d'abord à 200–210°/0,3 Torr, puis à 170°/0,03 Torr: 0,8 g de sublimé jaune, F. 251°, que l'on cristallise encore dans la pyridine (noir animal): aiguilles jaune citron, F. 253–254° (produit B). La fraction du produit brut insoluble dans l'éther est d'abord sublimée à 290°/0,02 Torr, le sublimé est ensuite traité 3 fois à l'éther au reflux et essoré chaque fois à chaud, et le résidu (0,62 g), F. 349°, finalement cristallisé dans la pyridine: feuilletts jaune or, 352–353° (produit A). Couleur et F. permettent, par analogie avec XXVIII et XXIX, d'attribuer à A la formule XXXVI et à B la formule XXXVII. Les propriétés des hydrocarbures qui en dérivent (voir ci-dessous) le confirment. Rendement global de la cyclisation: 1,42 g (≈ 45%).

C₂₁H₁₂O₂ Calc. C 85,12 H 4,08% Tr. (A) C 85,23 H 4,25%
(296,33) „ (B) „ 85,25 „ 4,19%

Méthyl-2-dihydro-10,12-indéno[2.1-b]fluorène (XXXVIII). On dissout 200 mg de Na dans 20 ml de diéthylèneglycol, refroidit un peu, ajoute 0,1 g de XXXVI et 1 ml de N₂H₄·H₂O et chauffe 6 h à reflux. Après refroidissement, on verse dans l'eau additionnée de HCl, laisse reposer 24 h, filtre le précipité incolore, lave, sèche et purifie par sublimation à 170–180°/0,01 Torr. Rdt. 86 mg (95%). On cristallise finalement dans l'éthanol. Feuilletts incolores nacrés, F. 198°, à peine solubles dans H₂SO₄ conc. Le spectre UV. (tableau) est très semblable à celui de l'hydrocarbure de base I.

C₂₁H₁₆ (268,36) Calc. C 93,99 H 6,01% Tr. C 94,09 H 6,13%

Méthyl-2-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène (XXXIX). Même méthode que ci-dessus. A partir de 0,11 g de XXXVII on obtient 92 mg (92%) de XXXIX sublimé à 160–165°/0,01 Torr, que l'on cristallise dans l'éthanol. Feuilletts incolores à reflets jaunâtres, F. 213°, solubles assez difficilement, avec une coloration bleue, dans H₂SO₄ conc. Le spectre UV. (tableau) est presque identique à celui de l'hydrocarbure de base IV.

C₂₁H₁₆ (268,36) Calc. C 93,99 H 6,01% Tr. C 94,21 H 6,12%

(*Bromo-2'-méthyl-4'-benzoyl-7-méthyl-2-fluorène* (XLII). On condense le chlorure d'acide XXV avec le méthyl-2-fluorène (XXXII) comme ci-dessus pour le chlorure d'*o*-bromobenzoyle. Rdt. en cétone XLII: 79,5%. Purification par cristallisation dans l'acétate d'éthyle, puis dans l'acide acétique légèrement dilué. Prismes incolores, F. 168–168,5°.

C₂₂H₁₇BrO (377,29) Calc. C 70,04 H 4,54 Br 21,18% Tr. C 69,95 H 4,61 Br 21,15%

(*Bromo-2'-méthyl-4'-benzoyl-7-méthyl-2-fluorénone* (XLIII). L'oxydation de XLII par le dichromate se fait comme celle de XXXIV en XXXV. Le traitement du produit brut par NaOH très diluée entraîne la dissolution d'une quantité non négligeable de produit; l'insoluble est purifié par cristallisation dans CH₃COOH. Rdt. 81%; F. 212–213°.

C₂₂H₁₅BrO₂ (391,28) Calc. C 67,53 H 3,86% Tr. C 67,67 H 3,90%

La cyclisation de XLIII par NaOH dans la quinoléine se fait comme celles de VII en XI et de XXVII en XXVIII et XIX. On obtient avec un rendement global de 40% un mélange de produits que nous n'avons pas pu séparer: extractions à l'éther et au toluène, sublimations fractionnées sous vide, cristallisations fractionnées dans le toluène, aucune de ces méthodes n'a donné de résultats satisfaisants; on récolte chaque fois un mélange de cristaux, de F. s'étirant sur plus de 10 degrés, où l'on reconnaît des aiguilles jaune or et des aiguilles jaune pâle. Il s'agit probablement des deux dicétones XL et XLI, dioxo-dérivés diméthylés des hydrocarbures I et IV.

(*Bromo-2'-benzoyl-2-méthyl-3-fluorène* (XLV)). On condense 22 g de chlorure d'o-bromo-benzoyl (XXXIII) avec 18 g de méthyl-3-fluorène (XLIV) [14] dans les mêmes conditions que, plus haut, pour la condensation de XXXIII sur le méthyl-2-fluorène. Rdt. en produit cristallisé une fois dans l'éthanol: 31,4 g (86%). Purification par cristallisations répétées dans l'éthanol, la première fois en présence de noir animal. Plaquettes incolores à éclat brunâtre, F. 149,5–150°.

$C_{21}H_{13}BrO$ (363,26) Calc. C 69,44 H 4,16 Br 22,00% Tr. C 69,58 H 4,29 Br 22,03%

(*Bromo-2'-benzoyl-2-méthyl-3-fluorénone* (XLVI)). L'oxydation de XLV en XLVI se fait comme celle de XXXIV en XXXV. Rdt. 90%. Plaquettes jaunes, F. 194–195°.

$C_{21}H_{13}BrO_2$ (377,24) Calc. C 66,86 H 3,47% Tr. C 66,98 H 3,41%

(*Méthyl-6-oxo-7-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène* (XLVIII)). La cyclisation de XLV par élimination de HBr se fait comme celle de VII en XI ou celle de XXVII en XXVIII et XXIX. Le produit obtenu, après le traitement usuel à la soude caustique diluée, est purifié d'abord par extraction à l'éther, qui le dissout presque complètement, évaporation du filtrat et cristallisation dans la pyridine. Aiguilles jaunes, F. 217–219°. Le produit est unique et le rdt. 51%. Pour l'analyse, une purification plus poussée est nécessaire: deux cristallisations dans CH_3COOH suivies d'une cristallisation dans le nitrobenzène, lavage à l'alcool, séchage à 130° et finalement 3 h dans le vide. Aiguilles jaunes, F. 220–221°.

$C_{21}H_{14}O$ (282,34) Calc. C 89,34 H 5,00% Tr. C 89,23 H 5,14%

(*Méthyl-6-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène* (XLVII)). La cyclisation de XLVI se fait comme ci-dessus celle de XLV. On n'obtient, ici aussi, qu'un produit, que l'on purifie par sublimation sous vide poussé; rdt. 51%. Longues aiguilles jaunes, F. 275,5–276,5°. On aboutit au même composé en oxydant XLVIII: on dissout 0,2 g de XLVIII dans 45 ml de CH_3COOH , ajoute 0,5 g de $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ et chauffe 3 h à reflux. L'adjonction de 25 ml d'eau chaude précipite 0,195 g (93%) d'aiguilles jaunes, F. 266–267°, que l'on purifie par sublimation à 220°/0,02 Torr et deux cristallisations dans CH_3COOH : F. 274–275°. L'identité des échantillons obtenus de ces deux manières est établie par les critères usuels.

$C_{21}H_{12}O_2$ (296,33) Calc. C 85,12 H 4,08% Tr. C 85,22 H 4,08%

D'après les modes d'obtention décrits ci-dessus, XLVII n'est autre que la «phtalacone» préparée par *Erveva* [15] par oxydation du «phtalacène» de *Gabriel* [5]. *Erveva* donnant un F. différent, soit 257–259°, nous avons repris sa méthode et déterminé, après cristallisation du produit d'oxydation dans CH_3COOH , F. 266–267°, et après sublimation sous vide et recristallisation du sublimé dans CH_3COOH , F. 275–276°. L'épreuve du mélange assure l'identité.

(*Méthyl-6-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène* (XLIX)). La réduction de la monocétone XLVIII se fait comme celles de XXXVI et XXXVII, décrites plus haut; pour 0,1 g de XLVIII on emploie cependant 0,5 ml de $N_2H_4 \cdot H_2O$. Le traitement ultérieur est le même. On purifie le produit par sublimation à 160–165°/0,01 Torr (rdt. 88 mg, soit 93%) et cristallisations dans l'éthanol (noir animal) et dans CH_3COOH . Aiguilles jaune pâle, F. 176–177°. On obtient le même composé en réduisant la dicétone XLVII de la même manière que la monocétone XLVIII. Le composé est identique (F., F. du mélange, spectre UV.) au «phtalacène» de *Gabriel* [5]. Le spectre UV. (tableau) est très semblable à celui de l'hydrocarbure de base IV.

(*Bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl-2-méthyl-3-fluorène* (L)). On transforme, comme plus haut pour X, l'acide bromo-2-diméthyl-4,5-benzoïque [7] en son chlorure VIII, dissout 4,5 g de celui-ci et 3,7 g de méthyl-3-fluorène (XLIV) dans 100 ml de CS_2 , chauffe à l'ébullition, introduit par petites portions en agitant 3,0 g de $AlCl_3$ et chauffe 3 h à reflux. Traitement ultérieur comme pour VII, X ou XXVI. Rdt. 4,5 g (60%), F. 216–217°. Purification finale par sublimation à 190°/0,02 Torr. Feuilletts incolores, F. 217–218°.

$C_{23}H_{19}BrO$ (391,32) Calc. C 70,60 H 4,89 Br 20,42% Tr. C 70,80 H 4,94 Br 20,36%

(*Bromo-2'-diméthyl-4',5'-benzoyl-2-méthyl-3-fluorénone (LI)*). Le mélange de 2,5 g de L, 5 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 50 ml de CH_3COOH est chauffé 3 h à reflux. Après traitement du produit brut par NaOH dil.: 2,1 g de résidu, F. 250–254°; rdt. 81%. Purification par sublimation à 210°/0,05 Torr et cristallisations dans l'acide acétique dilué. Petites aiguilles jaune clair, F. 257–258°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ (405,30) Calc. C 68,16 H 4,23% Tr. C 68,71 H 4,37%

(*Triméthyl-6,9,10-dioxo-7,12-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène (LII)*). On chauffe en autoclave rotatif 6 h à 230–240° le mélange de 1,5 g de LI, 2 g de NaOH , 10 ml de quinoléine et 10 ml d'eau, dilue après refroidissement, essore le précipité, lave à l'eau, extrait par CH_3COOH chaud, filtre et laisse cristalliser: 0,57 g (47%). Purification par sublimation à 250°/0,05 Torr et recristallisation dans la pyridine diluée. Aiguilles jaunes, F. 313–314°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (324,39) Calc. C 85,16 H 4,97% Tr. C 85,15 H 4,92%

(*Triméthyl-6,9,10-dihydro-7,12-indéno[1.2-a]fluorène (LIII)*). A la solution de 0,6 g de Na dans 60 ml de diéthylèneglycol on ajoute 0,3 g de LII et 3 ml de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et chauffe à reflux jusqu'à décoloration complète. Après refroidissement on verse dans 100 ml d'eau acidulée par HCl , essore le précipité, sublime à 185°/0,05 Torr et cristallise dans la pyridine diluée. Rdt. $\approx 100\%$. Fines aiguilles incolores ouatées, F. 223–224°. Leur solution dans H_2SO_4 conc. est lilas et montre une fluorescence verte en lumière UV. Le spectre UV. (tableau) est dans son allure générale semblable à ceux de l'hydrocarbure de base IV et du dérivé diméthylé XXIV.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}$ (296,42) Calc. C 93,20 H 6,80% Tr. C 93,35 H 6,86%

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnens & S. Bitsch, *Helv.* 55, 1345 (1972).
- [2] W. Deuschel, *Helv.* 34, 168 (1951).
- [3] a) L. Chardonnens & M. Schmitz, *Helv.* 39, 1981 (1956); b) L. Chardonnens & J. Rody, *Helv.* 41, 2436 (1958); c) L. Chardonnens, F. Maritz & Th. Stauner, *Helv.* 51, 1102 (1968); d) L. Chardonnens & J. Häger, *Helv.* 53, 843 (1970).
- [4] L. Chardonnens & L. Salamin, *Helv.* 51, 1095 (1968).
- [5] S. Gabriel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 1389 (1884).
- [6] D. Radulescu & V. Georgescu, *Bull. Soc. chim. France* [4] 37, 1187 (1925).
- [7] L. Chardonnens, B. Laroche & G. Gamba, *Helv.* 48, 1800 (1965).
- [8] M. Fortner, *Mh. Chem.* 25, 443 (1904).
- [9] W. E. Bachmann & J. C. Sheehan, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2687 (1940).
- [10] L. Chardonnens & J. Rody, *Helv.* 42, 1328 (1959).
- [11] L. Chardonnens & H. Chardonnens, *Helv.* 49, 1931 (1966).
- [12] a) L. Chardonnens & W. Hammer, *Helv.* 49, 1850, 1853 (1966); b) L. Chardonnens & H. Chardonnens, *Helv.* 51, 1998, 2000 (1968).
- [13] L. Chardonnens & R. Dousse, *Helv.* 50, 1406 (1967).
- [14] L. Chardonnens & R. Dousse, *Helv.* 51, 900 (1968).
- [15] G. Errera, *Gazz. chim. ital.* 37 II, 624 (1907).
- [16] G. Rieveschl & F. E. Ray, *Organic Syntheses, Collective Volume III*, 420 (1955).
- [17] E. Ghigi, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 71, 684 (1938).
- [18] A. Sieglitz & J. Schatzkes, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54, 2070 (1921).
- [19] F. Ullmann & E. Mallet, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1694 (1898).
- [20] F. J. Moore & E. H. Huntress, *J. Amer. chem. Soc.* 49, 1324 (1927).
- [21] A. Claus & H. Kunath, *J. prakt. Chem.* [2] 29, 485/6 (1889).
- [22] E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirschberg, E. Loewenthal, B. Pullman & A. Pullman, *Bull. Soc. chim. France* 1951, 679; v. aussi L. Chardonnens & F. Noël, *Helv.* 56, 280 (1973).