

98-proz. Schwefelsäure ($H_2^{35}SO_4$) wurde vom «Radiochemical Center», Amersham, GB, bezogen.

Die radiometrischen Messungen wurden bei konstanter Reaktionszeit und -temperatur durchgeführt. Die spezifische Aktivität des zugesetzten Sulfates betrug 0,01–0,013 Ci/Mol. Das überschüssige Sulfat wurde mit Bariumchlorid gefällt, die überstehende Sulfonsäurelösung eingedampft und auf ihre Strahlung geprüft.

Die Strahlungsmessungen wurden mit einem Methandurchfluss-Scintillationszähler FH 407 (Frieske & Hoepfner GmbH, Erlangen) vorgenommen. Einzelheiten zur Auszählung vgl. [9].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Cerfontain*, «Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation», Kap. 13, Interscience Publ., New York 1968.
- [2] *H. E. Fierz-David & C. Richter*, *Helv.* 28, 257 (1945); *F. M. Vainstein & E. A. Shilov*, *Ž. obšč. Chim.* 28, 782 (1958) [Chem. Abstr. 52, 17156c]; *R. Sureau*, *Bull. Soc. chim. France* 1960, 32.
- [3] *A. Koeberg, A. J. Prinsen & H. Cerfontain*, *J. chem. Soc.* 1969 B, 1004.
- [4] *Y. K. Syrkin, V. T. Yakerson & S. E. Shnol*, *Ž. obšč. Chim.* 29, 189 (1959) [Chem. Abstr. 53, 21764g]; *E. A. Shilov & F. M. Vainstein*, *Ukr. Khim. Zh.* 27, 58 (1955) [Chem. Abstr. 49, 8845c].
- [5] *F. H. Megson*, *Dissertation Abstr.* 18, 793 (1958); *S. E. Shnol, Y. K. Syrkin, V. I. Yakerson & L. A. Blyumenfeld*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 101, 1075 (1955) [Chem. Abstr. 50, 3354h]; *F. M. Vainstein & E. A. Shilov*, *Ž. obšč. Chim.* 27, 2559, 2616 (1957) [Chem. Abstr. 52, 7246c].
- [6] *N. N. Vorozhtsov Jr., V. A. Koptuyug & A. M. Komagorov*, *Zhur. Vsesoyuz. Khim. Obschestva Im. D. I. Mendeleeva* 5, 232 (1960) [Chem. Abstr. 54, 20997e].
- [7] *H. Iida & M. Ohkawa*, *J. chem. Soc. Japan* 58, 995 (1955).
- [8] *F. M. Rowe et al.*, *J. chem. Soc.* 1928, 2550, 2556; 1937, 1065, 1067, 1073, 1918; 1932, 11, 473, 1118; 1935, 1796.
- [9] *P. B. Fischer*, *Dissertation ETH Zürich* 1968.
- [10] *J. A. Shilov, M. N. Bogdanov & A. E. Shilov*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 92, 93 (1953) [Chem. Abstr. 48, 10695]; *A. E. Shilov & F. Vainstein*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 100, 727 (1955) [Chem. Abstr. 49, 8894b].
- [11] *E. Briner, J. W. Hoekstra & B. Susz*, *Helv.* 18, 684 (1935).
- [12] *H. Schauder*, «Wissenschaftliche Zwischenproduktsberichte der IG.-Farben», Ludwigshafen 1933.

152. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes, VI [1]

Dihydro-12, 15-6H-bis-indéno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorène et dihydro-14, 15-8H-bis-indéno[2.1-a; 2'.1'-h]fluorène

par **Thomas Stauner, Lajos Avar** et **Louis Chardonens**

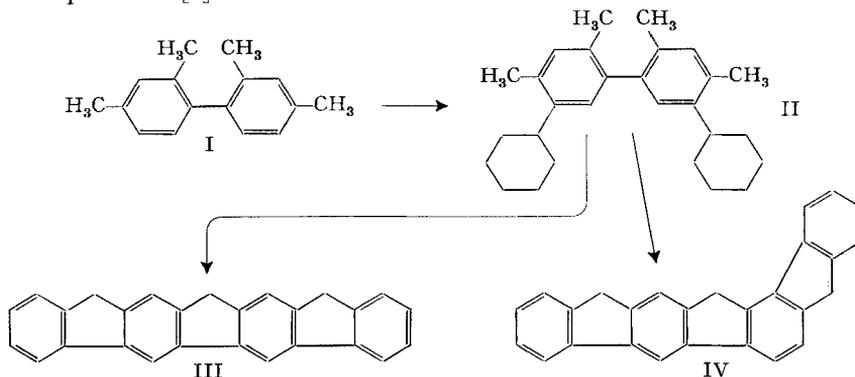
Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(11 VI 70)

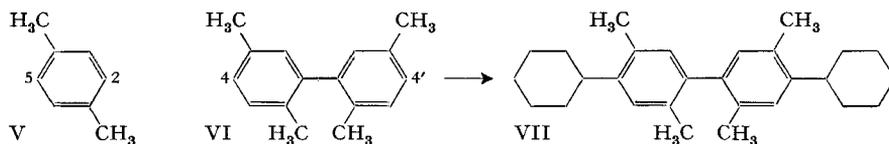
Summary. Starting from cyclohexene and 2,2',5,5'-tetramethylbiphenyl the linear bis-indenofluorene 12,15-dihydro-6H-diindeno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorene (XX) has been synthesized in 5 steps (overall yield 27%). As an intermediate product the 6,12,15-trioxo-derivative XIX (greyish green crystals, blue alkaline vat) was obtained. By a side way, the 6-oxo-derivative of XX and the already known monoangular bis-indenofluorene 14,15-dihydro-8H-diindeno[2.1-a; 2'.1'-h]fluorene (XXVII) were also obtained. XX can also be prepared in several steps starting from 3-methylfluorene or fluorene.

D'après *Chardonens & Stauner* [1], la bis-cyclohexylation du tétraméthyl-2,2',4,4'-biphényle (I) par le cyclohexène fournit essentiellement le tétraméthyl-2,2',4,4'-di-

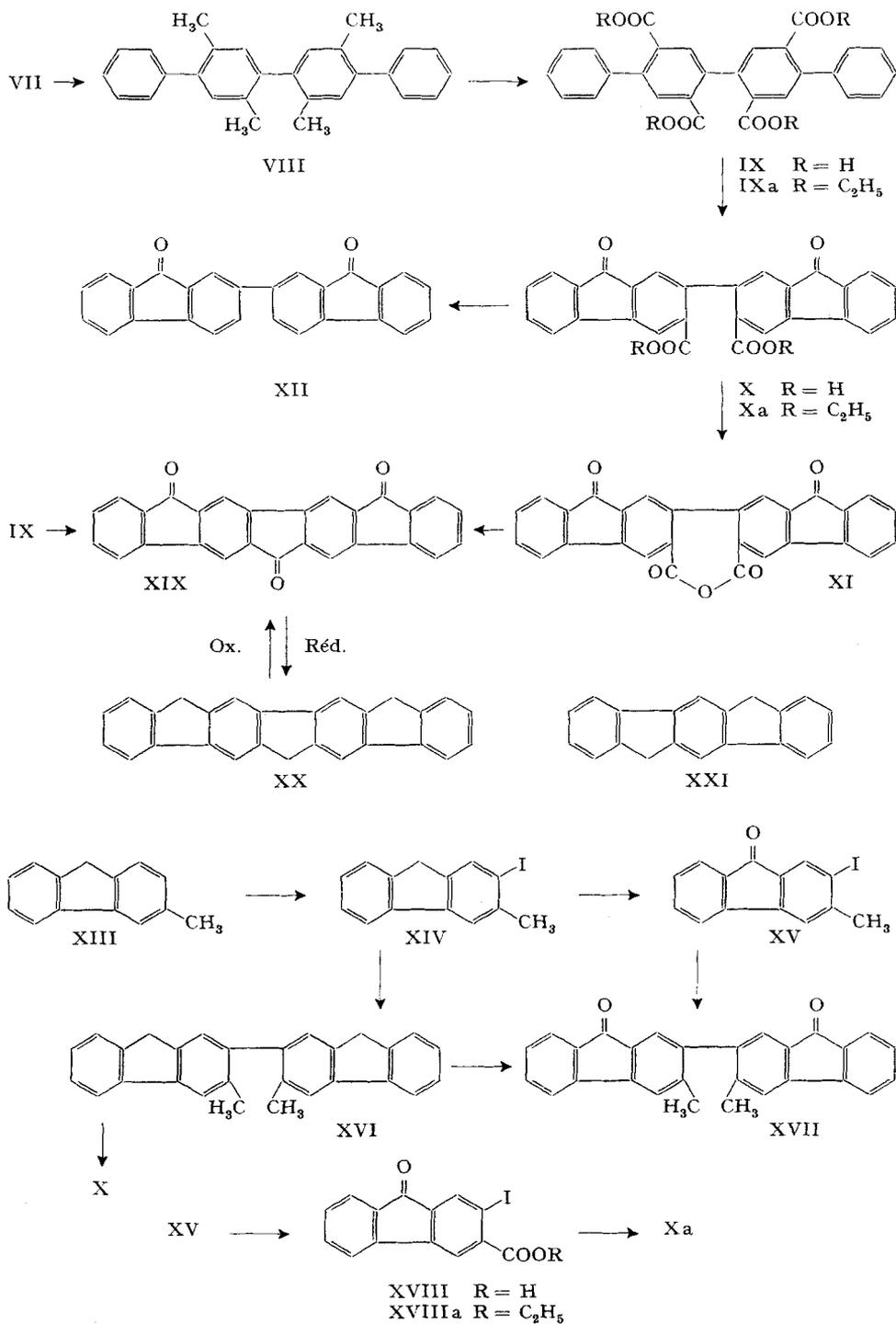
cyclohexyl-5,5'-biphényle (II). Ce dernier conduit en quatre étapes (aromatization, oxydation des groupes méthyles en carboxyles, triple cyclisation et réduction) au bis-indénofluorène linéaire, le dihydro-13,15-11*H*-bis-indéno[2.1-*b*; 1'.2'-*h*] fluorène (III), ainsi que, par un chemin détourné, au bis-indéno-fluorène monoangulaire, le dihydro-13,15-5*H*-bis-indéno[1.2-*a*; 1'.2'-*h*] fluorène (IV), obtenu auparavant par une synthèse indépendante [2].



Par des voies analogues, le tétraméthyl-2,2',5,5'-biphényle (VI), isomère de I, devait pouvoir conduire à des systèmes bis-indéno-fluoréniques nouveaux. Dans VI, les positions favorables à une double cyclohexylation sont très vraisemblablement les positions 4 et 4'. On sait en effet [3] que la bis-cyclohexylation du *p*-xylène (V) a lieu dans les positions 2 et 5. Or, dans le tétraméthyl-2,2',5,5'-biphényle (VI), les groupes méthyle occupent, dans chaque noyau, les mêmes positions relatives que dans le *p*-xylène, les positions 4 et 4' de VI correspondant à la position 5 du *p*-xylène, l'autre position favorable, qui correspond à la position 2 du *p*-xylène, étant occupée par la liaison biarylique. En utilisant des conditions semblables à celles qui ont permis [1] d'ajouter deux molécules de cyclohexène à une molécule de I (chlorure d'aluminium, nitrométhane), nous avons obtenu, à partir de VI, le dicyclohexyl-4,4'-tétraméthyl-2,2',5,5'-biphényle (VII) avec un rendement (médiocre) de 37,4% en produit cristallisé. La suite des opérations établira sa constitution.



L'aromatization de VII en tétraméthyl-2',2'',5',5''-quaterphényle-1:1',4':1'',4'':1''' (VIII) se fait par chauffage à 335° (!) avec du carbone palladié. L'oxydation de VIII au permanganate en milieu de pyridine et eau donne, avec un excellent rendement, l'acide quaterphényle-tétracarboxylique IX qui se décompose au chauffage sans F. net; on le caractérise par son tétraester éthylique IXa. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré à 65–70°, IX subit une double cyclisation en acide bifluorénonyl-2,2'-dicarboxylique-3,3' (X), produit jaune qui se décompose entre 370° et 380° et que l'on caractérise par son diester éthylique Xa. A ce stade, plusieurs recouplements assurent la constitution de X et, par là, celle des produits précédents VII, VIII et IX.

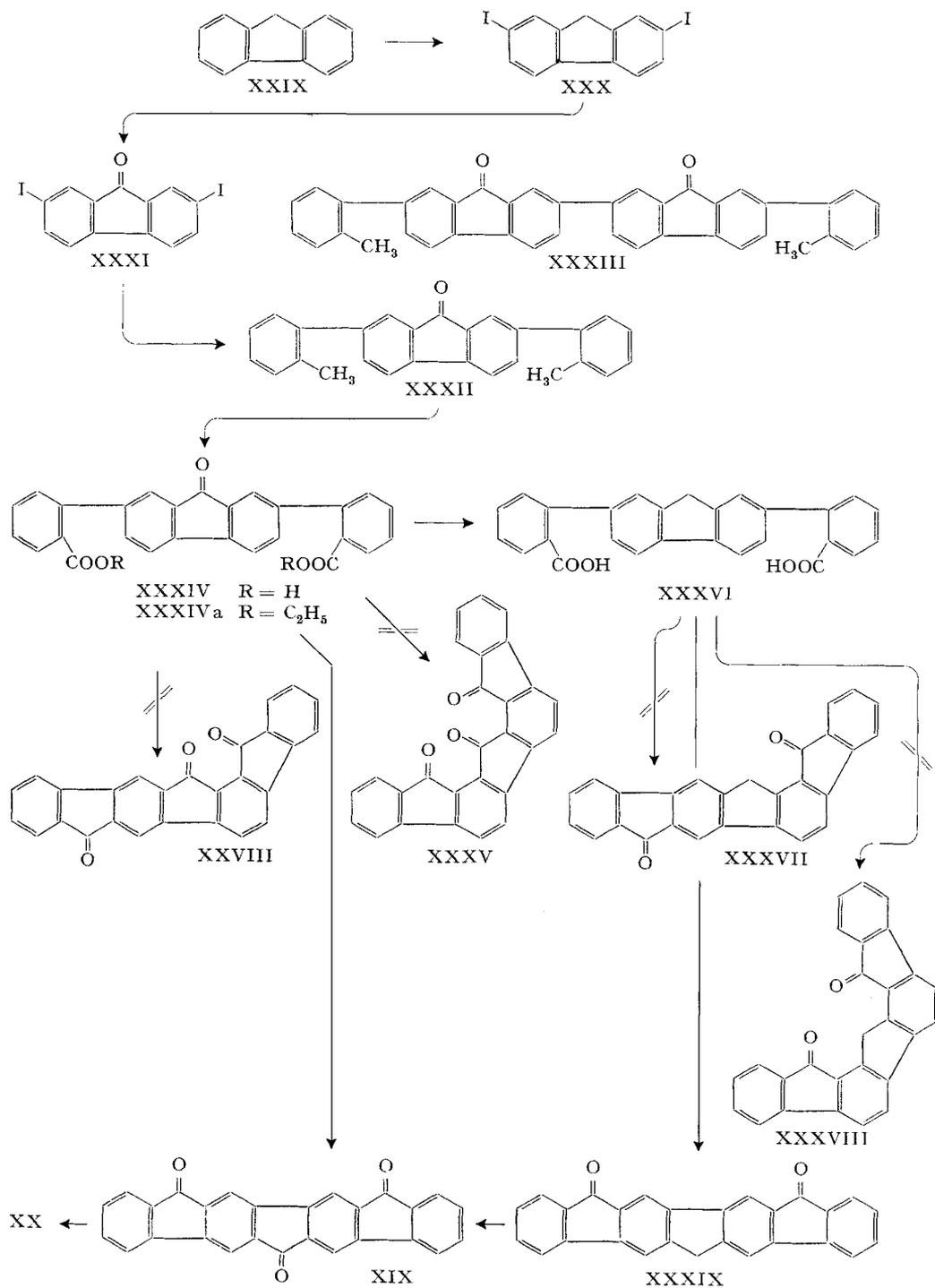


Tout d'abord, l'acide X donne, facilement et presque quantitativement, un anhydride XI. Ensuite, X subit par chauffage dans la quinoléine en présence de chromite de cuivre, une double décarboxylation qui conduit au bifluorénonyle-2,2' (XII) connu [4]. Enfin, soit l'acide X, soit son diester Xa sont obtenus sans ambiguïté par des synthèses indépendantes. On part du méthyl-3-fluorène (XIII) [5], le transforme par iodation en méthyl-3-iodo-2-fluorène (XIV) qui donne par oxydation au dichromate la méthyl-3-iodo-2-fluorénone (XV) et par réaction d'*Ullmann* le diméthyl-3,3'-bifluorénonyle-2,2' (XVI). De ce dernier on arrive, soit au diméthyl-3,3'-bifluorénonyle-2,2' (XVII) par oxydation au dichromate, soit à l'acide X par oxydation au permanganate en milieu de pyridine aqueuse. Par réaction d'*Ullmann*, XV donne à son tour XVII, et par oxydation au permanganate l'acide iodo-2-fluorénone-carboxylique-3 (XVIII); l'ester XVIIIa de ce dernier, enfin, chauffé avec de la poudre de cuivre, fournit le diester Xa. L'identité des échantillons de X et de Xa obtenus par des chemins différents est établie par les critères usuels.

L'anhydride XI, dont la constitution est ainsi prouvée, se transforme par sublimation sous vide en présence de chromite de cuivre en trioxo-6,12,15-dihydro-12,15-6*H*-bis-indéno[1.2-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (XIX), tricétone vert grisâtre, thermostable (inchangée et non fondue à 460°), très peu soluble, même à chaud, dans le nitrobenzène ou l'*o*-dichlorobenzène et donnant avec du dithionite de sodium une cuve bleue. Le même produit se forme directement à partir de l'acide tétracarboxylique IX par chauffage à 380° sous azote. La tricétone XIX se laisse réduire selon *Wolff-Kishner* en dihydro-12,15-6*H*-bis-indéno[1.2-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (XX), hydrocarbure incolore, difficilement soluble dans l'acide sulfurique concentré, même à chaud; la solution sulfurique est verte et a une fluorescence bleue en lumière UV. Par réoxydation avec du dichromate en excès, XX redonne XIX presque quantitativement. Le spectre d'absorption UV. de XX (voir la partie expérimentale) montre une certaine analogie avec celui du trans-fluorénacène ou dihydro-6,12-indéno[1.2-*b*]fluorène (XXI).

L'acide bifluorénonyl-2,2'-dicarboxylique-3,3' (X) permet d'aboutir d'une part à l'hydrocarbure XX par un autre chemin, d'autre part au dihydro-14,15-8*H*-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*h*]fluorène (XXVII), hydrocarbure mono-angulaire dont une synthèse indépendante a été décrite dans un mémoire antérieur [6]. On réduit X selon *Wolff-Kishner* en acide bifluorénonyl-2,2'-dicarboxylique-3,3' (XXII), caractérisable par son diester éthylique XXIIa, fait de XXII l'anhydride XXIII, qui, par chauffage à 355° et sublimation sous vide, donne l'oxo-6-dihydro-12,15-6*H*-bis-indéno[1.2-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (XXIV), monocétone orangée; celle-ci, par réduction, fournit XX. En soumettant l'anhydride XXIII à une condensation de *Friedel-Crafts* intramoléculaire, on obtient l'acide oxo-14-dihydro-14,15-8*H*-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*h*]fluorène-carboxylique-6 (XXV) dont la constitution est prouvée par sa décarboxylation en monocétone XXVI, connue [6], qui, réduite fournit l'hydrocarbure XXVII. Ce dernier peut s'obtenir encore à partir de XXV par réduction (accompagnée de décarboxylation!) selon *Wolff-Kishner*. Par oxydation de l'hydrocarbure XXVII au dichromate, on aboutit à la tricétone XXVIII, brun foncé, qui, comme XIX, donne une cuve bleue au dithionite.

La synthèse de XX à partir de VI par le chemin le plus court, soit en 5 étapes par l'intermédiaire de VII, VIII, IX et XIX, se fait avec un rendement global de 27% de la théorie; à partir du méthyl-3-fluorène (XIII) la synthèse comporte 6 étapes (XIV,



A partir de XXXIV on peut préparer encore le dioxo-12,15-dihydro-12,15-6*H*-bis-indéno[1.2-*b*; 2'.1'-*h*]fluorène (XXXIX), dicétone dérivée de l'hydrocarbure linéaire XX, tout comme la tricétone XIX et la monocétone XXIV déjà mentionnées. On réduit XXXIV selon *Wolff-Kishner* en bis-(*o*-carboxy-phényl)-2,7-fluorène (XXXVI) et soumet ce dernier à la cyclisation au moyen de chlorure de thionyle et d'une trace d'acide sulfurique, de la même manière que l'on cyclise XXXIV en tricétone XIX. Des trois dicétones XXXVII, XXXVIII et XXXIX que la double cyclisation de XXXVI peut fournir, seule la dicétone XXXIX se forme; sa nature est prouvée par le fait que son oxydation donne, presque quantitativement, la tricétone XIX.

Partie expérimentale

Les F. jusqu'à 300° (appareil *Tottoli*) 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',5',5'-dicyclohexyl-4,4'-biphényle (VII). Le tétraméthyl-2',2',5',5'-biphényle (VI), nécessaire à la synthèse de VII, a été préparé à partir de l'iodo-2-xylène-1,4 [8], selon la méthode utilisée [1] pour la synthèse du tétraméthyl-2,2',4,4'-biphényle (I) isomère à partir de l'iodo-4-xylène-1,3. Le rendement est au mieux de 70 à 75% de la th. On cristallise le produit dans l'alcool; F. 50° (lit. [8]: F. 50°). – Dans un ballon à quatre cols avec réfrigérant surmonté d'un tube à CaCl₂, agitateur, thermomètre et entonnoir compte-gouttes, on dissout 21 g (0,1 mole) de VI dans 84 g de nitrométhane et ajoute par portions sous agitation 10,5 g (0,079 mole) de AlCl₃ finement pulvérisé. Lorsque le mélange a repris la température ambiante, on y introduit, goutte à goutte et de telle sorte que la température ne dépasse pas 40°, 16,8 g (0,2 mole + léger excès) de cyclohexène, et termine la réaction en agitant encore 2 h 1/2 à 40°. On refroidit dans l'eau glacée, décompose par 40 ml HCl 1:4 (v/v), décante la phase aqueuse, lave le résidu avec un peu d'acétone et cristallise dans le benzène: 12 g; du filtrat benzénique on tire encore 2 g du même produit; rdt 37,4%. Pour l'emploi ultérieur, une recristallisation dans le benzène suffit; pour l'analyse, on répète deux fois cette cristallisation. Aiguilles ou feuillets incolores, F. 220–221°, solubles dans le benzène, assez peu dans l'alcool, l'acide acétique ou l'acétone.

C₂₈H₃₈ Calc. C 89,78 H 10,22% P.M. 374,61 Tr. C 90,18 H 10,07% P.M. (*Rast*) 380

Tétraméthyl-2',2',5',5'-quaterphényle-1:1',4':1'',4'':1''' (VIII). L'aromatisation de VII se fait comme celle de son isomère II [1], avec cette différence que, pour achever la réaction, il faut chauffer ici jusqu'à 335° (au lieu de 320°). Pour 15 g (0,04 mole) de VII et 4,8 g de carbone palladié à 10%, la réaction dure 4 h 1/2; le dégagement d'hydrogène est quasi quantitatif. Après refroidissement, on reprend la masse par 150 ml de benzène, essore le catalyseur, lave au benzène chaud, évapore le solvant et cristallise le résidu dans le moins possible d'alcool: 13,8 g (95%). Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans l'alcool et sèche à 100°/0,05 Torr; F. 130–131°. Bâtonnets incolores; fluorescence bleue en lumière UV.

C₂₈H₂₆ (362,52) Calc. C 92,77 H 7,23% Tr. C 93,03 H 7,29%

Acide quaterphényle-1:1',4':1'',4'':1'''-tétracarboxylique-2',2'',5',5''' (IX). On oxyde VIII en IX de la même manière que l'on a oxydé le tétraméthyl-4',4'',6',6'''-quaterphényle-1:1',3':1'',3'':1''', isomère de VIII, en l'acide tétracarboxylique correspondant [1]. Le rendement est de 94%. Pour l'analyse, on cristallise le produit trois fois dans l'alcool additionné d'eau jusqu'au trouble. Prismes presque incolores, se décomposant entre 361° et 364° (ramoll. dès 340°), solubles dans l'alcool et la pyridine, peu solubles dans l'acide acétique, insolubles dans le benzène et le toluène.

C₂₈H₁₈O₈ (482,45) Calc. C 69,71 H 3,76% Tr. C 69,94 H 3,91%

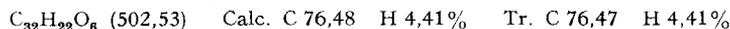
Tétraester éthylique IX a. On chauffe 8 h à reflux le mélange de 1 g de IX, 60 ml de SOCl₂ et 1 goutte de DMF (diméthylformamide), distille le SOCl₂ au bain-marie, finalement sous vide, ajoute au résidu 60 ml d'alcool absolu, chauffe 5 h à ébullition et concentre la solution à petit volume: 930 mg d'ester, que l'on recristallise trois fois dans l'alcool. Prismes irréguliers incolores, F. 133 à 134°.

C₃₆H₃₄O₈ (594,67) Calc. C 72,71 H 5,88% Tr. C 72,67 H 5,75%

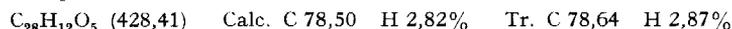
Acide bifluorénonyl-2,2'-dicarboxylique-3,3' (X). Dans 100 ml de H_2SO_4 conc. chauffés à 50° , on introduit par petites portions en agitant vigoureusement 4,82 g (0,01 mole) de IX finement pulvérisé et chauffe 45 min à $65-70^\circ$. On coule la solution rouge foncé dans 500 ml d'eau bouillante, abandonne une nuit au bain-marie, isole le précipité jaune par centrifugation, lave à fond par digestions répétées à l'eau chaude suivies de centrifugations et sèche à 100° : 4,34 g (97,2%). Le produit est utilisé tel quel pour son anhydrisation. Pour l'analyse, on le dissout dans peu de pyridine, ajoute du nitrobenzène, fait bouillir en présence de charbon actif, distille la pyridine, refroidit et soumet les cristaux obtenus à la même purification sans charbon actif. Minces bâtonnets jaunes, devenant orangés dès 340° et se décomposant entre 370° et 380° . Le produit est soluble dans NaOH dil., mais le sel de Na est peu soluble et se précipite par adjonction de NaCl. Le diacide se dissout bien dans la pyridine ou le DMF; la solution pyridinique a une fluorescence verte en lumière UV.



Diester éthylique Xa. On prépare ce diester à partir de X de la même manière que l'on prépare le tétraester IXa à partir de IX; rdt 82%. Par cristallisation dans le benzène additionné d'un peu d'éthanol on obtient des aiguilles jaune citron, F. $227-228^\circ$, présentant, ainsi que leurs solutions dans le benzène, l'acétone ou la pyridine, une fluorescence verte en lumière UV.



Anhydride bifluorénonyl-2,2'-dicarboxylique-3,3' (XI). On chauffe 5 h à reflux 4,46 g (0,01 mole) de X dans 400 ml d'anhydride acétique; XI se précipite peu à peu. On concentre le mélange à la moitié de son volume et, après refroidissement, essore le précipité cristallin: 4,13 g (96,4%). Pour l'analyse, on cristallise le produit deux fois dans le nitrobenzène et sèche à $180^\circ/0,05$ Torr. Fines aiguilles jaunes qui, dès 390° , prennent une couleur plus foncée et deviennent noires, sans fondre, à 410° . Le produit est peu soluble dans le bromobenzène, plus facilement dans le nitrobenzène; la solution pyridinique a une intense fluorescence verte en lumière UV.



Bifluorénonyle-2,2' (XII). On obtient XII par décarboxylation de X de la même manière que l'on obtient le bifluorénonyle-3,3' isomère à partir de l'acide bifluorénonyl-3,3'-dicarboxylique-2,2' [1]. Rdt. 64,5%. Feuilletés jaunes (du xylène), F. $294-295^\circ$ (lit. [4]: F. $295-297^\circ$; mélange: même F.).

Méthyl-3-iodo-2-fluorène (XIV). La mono-iodation du méthyl-3-fluorène (XIII) [5] se fait comme celle du fluorène [9]. Dans un ballon tricol avec réfrigérant à reflux et agitateur on dissout 3 g de XIII dans le mélange chauffé à 80° de 30 ml d'acide acétique et 3 ml d'eau et introduit, sous vive agitation, d'abord 0,8 ml de H_2SO_4 conc., puis, après 2 min, dans l'ordre, 0,6 g de HIO_3 et 1,5 d'iode, tous deux finement pulvérisés. Afin d'éviter une double iodation, on prend l'iode en léger défaut: 3 g de XIII emploieraient théoriquement 1,69 g d'iode. Au bout de 10 min, le mélange rouge foncé s'éclaircit et un précipité se forme. On continue de chauffer 2 h à 80° tout en agitant, refroidit, ajoute 40 ml d'eau et essore le précipité incolore, que l'on cristallise dans le mélange alcool-benzène (4:1; v/v): 4 g (78,5%, rapporté à XIII) de plaquettes incolores brillantes, F. $123,5-124,5^\circ$. Pour l'analyse, on recristallise dans le même mélange alcool-benzène et sèche à $50^\circ/0,02$ Torr.



Méthyl-3-iodo-2-fluorénone (XV). On dissout à chaud 1 g de XIV dans 50 ml d'acide acétique, ajoute par portions dans l'espace d'une heure 4 g de $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ et chauffe 1 h à reflux. Après refroidissement, on verse dans 500 ml d'eau, essore le précipité, lave, sèche et cristallise dans l'alcool (noir animal): 0,8 g (76,5%). Feuilletés jaunes, F. $164-165^\circ$.



Diméthyl-3,3'-bifluorénonyle-2,2' (XVI). Dans un ballon tricol avec agitateur, réfrigérant à reflux et tube adducteur de gaz on chauffe lentement sous agitation et dans un courant d'azote, jusqu'à 220° , le mélange de 7 g de XIV et 10 g de poudre de cuivre (Venus UP 55) et maintient 1 h à cette température. La masse, d'abord fluide, devient assez vite pâteuse. On interrompt alors l'agitation et monte la température à 240° , où on la maintient 1 h encore. Après refroidissement, on extrait au xylène, évapore le solvant et cristallise le résidu grisâtre (3 g) dans 25 ml de xylène

additionnés d'éther de pétrole jusqu'au trouble: 1,7 g (41,5%) d'aiguilles incolores, F. 256–258°. Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans le xylène en présence de noir animal; F. 257–259°.

$C_{28}H_{22}$ (358,49) Calc. C 93,81 H 6,19% Tr. C 93,67 H 6,35%

En chauffant 6 h à reflux sous agitation la solution de 1,4 g de XVI dans le mélange de 90 ml de pyridine et 10 ml d'eau tout en ajoutant, par portions, 7 g de $KMnO_4$ et 40 ml d'eau, on obtient, après le traitement usuel [1], 1,1 g (63%) d'un produit jaune qui a toutes les propriétés du diacide X décrit plus haut. L'analyse, ainsi que l'anhydrisation en XI, confirment sa nature.

Diméthyl-3,3'-bifluorénonyle-2,2' (XVII). On dissout à chaud 1 g de XVI dans 200 ml d'acide acétique, ajoute par portions en l'espace de 2 h 5 g de $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ et chauffe 1 h à reflux. On verse dans 500 ml d'eau, chauffe le mélange 1 à 2 h au bain-marie, essore à chaud le précipité jaune, qu'on cristallise dans la pyridine additionnée d'eau: 0,76 g (70,5%) d'aiguilles jaunes, F. 287–289°, solubles en violet dans H_2SO_4 conc. Pour l'analyse, on sublime le produit à 260–270°/0,02 Torr et cristallise encore dans la pyridine diluée; F. 291–293°.

$C_{28}H_{18}O_2$ (386,45) Calc. C 87,02 H 4,69% Tr. C 86,99 H 4,66%

On obtient le même produit en chauffant (comme pour l'obtention de XVI à partir de XIV) 5 g de XV avec 10 g de poudre de cuivre 1 h à 220° et 20 min à 240°. Le traitement ultérieur se fait comme pour XVI, et la purification, comme ci-dessus. Rdt. 1,9 g (63%).

Acide iodo-2-fluorénone-carboxylique-3 (XVIII). On dissout 3,5 g de XV dans le mélange de 40 ml de pyridine et 8 ml d'eau, et chauffe 8 h au bain-marie en ajoutant, sous agitation et par portions, 12 g de $KMnO_4$. Après le traitement usuel (glace, HCl, $NaHSO_3$), on récolte, après cristallisation dans l'alcool, 2,5 g (65,3%) d'acide XVIII sous forme d'aiguilles orangées, F. 272 à 274°.

$C_{14}H_7IO_3$ (350,10) Calc. C 48,03 H 2,02 I 36,25% Tr. C 47,96 H 1,96 I 36,15%

Ester éthylique XVIIIa. On chauffe 2 h à reflux 3 g de XVIII dans 25 ml de $SOCl_2$, distille l'excès de $SOCl_2$, finalement sous vide, ajoute 80 ml d'alcool absolu et chauffe 24 h à ébullition. Au refroidissement, XVIIIa cristallise en écailles jaunes, F. 152–153°. Pour l'analyse, on recristallise l'ester dans l'alcool et sèche à 80°/0,02 Torr.

$C_{16}H_{11}IO_3$ (378,17) Calc. C 50,82 H 2,93 I 33,56% Tr. C 50,74 H 2,86 I 33,66%

Si l'on chauffe sous azote quelques min à 245–250° le mélange intime de 3,7 g de cet ester XVIIIa et de 10 g de poudre de cuivre, extrait la masse refroidie au xylène, concentre la solution et traite par de l'éther de pétrole jusqu'au trouble, on obtient 2,1 g (85%) d'aiguilles ou de bâtonnets jaune citron, F. 228–229°, identiques (analyse, F. du mélange, fluorescence) au diester Xa obtenu par estérification du diacide X.

Trioxo-6,12,15-dihydro-12,15-6H-bis-indéno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorène (XIX). 150 mg de l'anhydride XI, mélangés à un peu de $CuCr_2O_4$ et recouverts de laine de verre saupoudrée de $CuCr_2O_4$, sont chauffés rapidement à 400° sous 0,01 Torr dans un tube à sublimation, puis lentement jusqu'à 420°. Le produit recueilli dans la partie froide du tube est sublimé une deuxième fois à 420°/0,01 Torr: 110–115 mg (rdt moyen 83%). Pour l'analyse, on cristallise dans le nitrobenzène et sèche à 250°/0,01 Torr. Bâtonnets vert grisâtre à reflet métallique, qui ne se décomposent ni ne fondent jusqu'à 460°, difficilement solubles dans le nitrobenzène bouillant (solution rouge cerise) et dans l'*o*-dichlorobenzène bouillant (solution à fluorescence verte en lumière UV.), solubles en jaune dans H_2SO_4 conc.; cuve bleue au dithionite de Na.

$C_{27}H_{12}O_3$ (384,40) Calc. C 84,37 H 3,15% Tr. C 84,47 H 3,38%

On obtient aussi XIX directement à partir de IX. On chauffe au bain de métal sous azote à 380° 200 mg de IX très finement pulvérisé. Sans fondre, le produit d'abord incolore est transformé après 6 à 8 min en une masse cristalline brillante de couleur foncée, qui fournit 122–136 mg (rdt. moyen 81%) de XIX par sublimation à 350°/0,01 Torr.

Dihydro-12,15-6H-bis-indéno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorène (XX). On dissout 6 g de Na dans 240 ml de diéthylèneglycol, ajoute 769 mg (0,002 mole) de la tricétone XIX et 12 ml de N_2H_4 , H_2O et chauffe 5 h à reflux. La solution, d'abord bleu foncé, se décolore peu à peu et XIX commence à se précipiter. Après refroidissement, on verse dans HCl à 10% en excès et abandonne une nuit sur le bain-marie. On essore le précipité floconneux presque incolore, lave à l'eau et sèche: rdt quantitatif.

Pour l'analyse, on cristallise trois fois dans l'*o*-dichlorobenzène, la première fois en présence de charbon actif, et sèche à 160°/0,01 Torr. Fines aiguilles incolores brillantes qui à partir de 340° se colorent peu à peu en rouge et fondent vers 385–390°. Très peu soluble dans le toluène et le xylène, davantage, et avec intense fluorescence bleu violacé en lumière UV., dans la pyridine, le bromobenzène et l'*o*-dichlorobenzène; difficilement soluble, même à chaud, dans H₂SO₄ conc. (solution verte à fluorescence bleue). Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, λ en nm, log *e* entre parenthèses, *e* = épaulement): maximums: 240*e* (3,89), 250*e* (3,34), 258 (3,19), 268*e* (3,30), 305 (4,35), 312*e* (4,40), 318 (4,49), 325*e* (4,26), 334*e* (4,41), 341 (4,71), 350 (4,66), 361 (4,90); minimums: 255 (3,10), 263 (3,14), 308 (4,31), 328 (4,24), 346 (4,61), 352 (4,65). A titre de comparaison, les caractéristiques du spectre UV. de XXI [10]: maximums: 233 (4,17), 241 (3,70), 287 (4,45), 295*e* (4,47), 300 (4,55), 307*e* (4,30), 317 (4,49), 324 (4,52), 331 (4,72); minimums: 230 (4,16), 239 (3,60), 246 (3,20), 291 (4,41), 311 (4,25), 320 (4,42), 326 (4,44). Les deux spectres sont analogues en divers points: minimum(s) profond(s) dans la région des petits λ ; cinq maximums dans la région des grands λ , les pics de la courbe de XX étant déplacés, par rapport à ceux de XXI, de 18 à 30 nm vers les grandes longueurs d'onde.

C₂₇H₁₈ (342,44) Calc. C 94,70 H 5,30% Tr. C 94,82 H 5,41%

Acide bifluorényl-2,2'-dicarboxylique-3,3' (XXII). On dissout 7 g de Na dans 300 ml de diéthylèneglycol, ajoute 7 g de X et 21 ml de N₂H₄, H₂O et chauffe 4 h à reflux. La solution, noire au début, devient finalement jaune; on la verse dans HCl dil. en excès, laisse le mélange quelques heures au bain-marie, refroidit, essore le précipité floconneux incolore, lave et sèche: 6,2 g (94,5%). Pour l'analyse, on cristallise deux fois dans l'acétone diluée (charbon actif) et sèche à 130°/0,05 Torr. Bâtonnets incolores, se décomposant (ramoll. 320°) entre 335° et 338°, solubles dans les alcalis dilués, l'acétone, l'alcool et la pyridine; la solution pyridinique montre une fluorescence bleu violacé en lumière UV.

C₂₈H₁₈O₄ (418,45) Calc. C 80,37 H 4,34% Tr. C 80,54 H 4,45%

Diester éthylique XXIIa. Préparé à partir de XXII comme le diester Xa à partir de X (rdt 84,6%) et purifié comme Xa. Feuilletts incolores à reflet jaunâtre, F. 163–164°. Les cristaux, comme leur solution benzénique ou alcoolique, ont une fluorescence bleu violacé en lumière UV.

C₃₂H₂₈O₄ (474,57) Calc. C 80,99 H 5,52% Tr. C 81,13 H 5,58%

Anhydride bifluorényl-2,2'-dicarboxylique-3,3' (XXIII). On chauffe à reflux 4,18 g (0,01 mole) de XXII dans 120 ml d'anhydride acétique; la précipitation commence au bout de 15 min; celle-ci achevée, on concentre un peu, laisse reposer quelques h et essore: 3,22 g (80,5%). Pour l'analyse, on cristallise trois fois dans l'*o*-dichlorobenzène, la première fois en présence de charbon actif, et sèche à 160°/0,05 Torr. Feuilletts presque incolores, devenant orangés, puis rouges, dès 325°; F. 339–342° (déc.). Les cristaux montrent une fluorescence vert jaunâtre en lumière UV., et leur solution dans l'*o*-dichlorobenzène, une fluorescence bleu turquoise.

C₂₈H₁₆O₃ (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 84,12 H 4,08%

Oxo-6-dihydro-12,15-6H-bis-indéno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorène (XXIV). On chauffe au bain de métal à 355° sous azote 100 mg de XXIII jusqu'à cessation du dégagement gazeux, puis sublime à 290–300°/0,01 Torr. Rdt. moyen 38 mg (43%). Pour l'analyse, on sublime une seconde fois, cristallise deux fois dans le bromobenzène et sèche à 160°/0,01 Torr. Aiguilles orangées, F. 339–342° (déc.), solubles dans le bromobenzène et la pyridine, difficilement solubles, avec coloration vert émeraude, dans H₂SO₄ conc. On peut réduire XXIV en XX, presque quantitativement, de la même manière que l'on réduit XIX.

C₂₇H₁₆O (356,43) Calc. C 90,98 H 4,52% Tr. C 90,90 H 4,51%

Acide oxo-14-dihydro-14,15-8H-bis-indéno[2.1-a; 2'.1'-h]fluorène-carboxylique-6 (XXV). Dans un ballon tricol avec agitateur, thermomètre et réfrigérant à reflux surmonté d'un tube à CaCl₂, on dissout à chaud 4 g (0,01 mole) de l'anhydride XXIII dans 350 ml de nitrobenzène sec, refroidit à 80°, ajoute par portions 10,3 g de AlCl₃ puis chauffe encore 3 h à 90–100°. Le traitement ultérieur usuel (décomposition, élimination du solvant) fournit 3,6 g (90%) de poudre rouge que l'on cristallise dans le nitrobenzène. Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans le même solvant et sèche à 160° sous vide. Poudre cristalline brun rouge, se décomposant entre 355° et 360°, soluble dans la pyridine et, en vert jaunâtre, dans H₂SO₄ conc.

C₂₈H₁₆O₃ (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 83,82 H 4,14%

En chauffant à 290°/0,01 Torr 100 mg de XXV mélangés à un peu de CuCr_2O_4 , on obtient 55 mg (61,8%) de sublimé rouge, qui cristallise dans le bromobenzène en feuillets orangés, se décomposant dès 310°: c'est la monocétone XXVI déjà décrite [6], comme le montrent son analyse et sa réduction (décrite aussi [6]) en dihydro-14, 15-8 *H*-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*b*]fluorène (XXVII), hydrocarbure incolore, F. 390° (déc.), dont l'identité est assurée par l'analyse et par le spectre UV.

On obtient aussi XXVII à partir de XXV de la manière suivante. On dissout 1,8 g de Na dans 110 ml de diéthylèneglycol, ajoute 400 mg de XXV et 4 ml de N_2H_4 , H_2O et chauffe 10 h à reflux; déjà après 3 h, le produit de réaction commence à se précipiter. On verse dans HCl dil. en excès, isole le précipité par centrifugation, le lave à l'eau chaude et sèche: 322 mg (94%) de poudre grisâtre. Par cristallisations dans le bromobenzène, on obtient des feuillets incolores ayant toutes les propriétés de XXVII, obtenu d'autre manière.

*Trioxo-8, 14, 15-dihydro-14, 15-8 H-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*b*]fluorène (XXVIII)*. On met en suspension fine dans 15 ml d'acide acétique 20 mg de XXVII (obtenu à partir de XXV soit directement, soit par l'intermédiaire de XXVI), ajoute 52 mg de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2 H_2O et chauffe 3 h à reflux. Après refroidissement, on essore le précipité, lave à l'acétone, sublime à 280°/0,05 Torr, cristallise le sublimé dans l'*o*-dichlorobenzène et sèche à 140° sous vide: 15 mg (66,8%) de fines aiguilles feutrées brun foncé qui dès 390° commencent à se décomposer sans fondre. La tricétone est assez soluble à chaud dans le nitrobenzène et le bromobenzène; les solutions, jaunes, ont une fluorescence rougeâtre en lumière UV; elle est soluble aussi, en jaune, dans H_2SO_4 conc. et donne une cuve alcaline bleue au dithionite.

$\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (384,40) Calc. C 84,37 H 3,15% Tr. C 84,31 H 3,27%

Diiodo-2, 7-fluorène (XXX). Ce composé a été obtenu de différentes manières [11] [12]. Les données de la littérature étant divergentes et incomplètes, nous avons élaboré la méthode suivante, adaptée de celle utilisée pour la mono-iodation du fluorène [9]. Dans un ballon tricol avec agitateur et réfrigérant à reflux, on dissout 6,6 g de fluorène à 80° dans 100 ml d'acide acétique et 4 ml d'eau. Sous agitation vigoureuse on introduit, à la même température, d'abord 1,2 ml de H_2SO_4 conc., puis, après 2 min, successivement, 2,8 g de HIO_3 et 8,07 g d'iode, tous deux pulvérisés (quantités calculées pour une double iodation). Après 5 min le mélange, d'abord rouge foncé, s'éclaircit et un précipité se forme. Après 2 h de chauffe à 80° sous agitation, on essore le précipité et, après lavage et séchage, le cristallise dans le mélange alcool-benzène (3:1, *v/v*): 15,1 g (90,8%) d'aiguilles incolores, F. 218–219° (lit. [11]: aiguilles brun clair, F. 155,5°; [12]: cristaux jaune paille, F. 214°). Pour l'analyse, on recristallise dans le même mélange benzène-alcool et sèche à 120°/0,02 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{I}_2$ (418,01) Calc. C 37,35 H 1,93 I 60,72% Tr. C 37,37 H 2,04 I 60,74%

Diiodo-2, 7-fluorénone (XXXI). Ce composé a été décrit récemment [12]. Avant d'en avoir eu connaissance, nous l'avions préparé, soit par oxydation du produit précédent, soit, à titre de contrôle, à partir de la diamino-2, 7-fluorénone connue [13].

a) On dissout à chaud 20,9 g (0,05 mole) de XXX dans 600 ml d'acide acétique, ajoute par portions tout en agitant, en l'espace de 2 h, 50 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2 H_2O et chauffe encore 2 h à reflux. Après refroidissement, on verse dans 500 ml d'eau, essore le précipité, lave à l'eau, sèche et cristallise dans le benzène: 18,3 g (84,7%) d'aiguilles jaune orangé, F. 210–211° (lit.: [12] F. 208°). Pour l'analyse, on sublime le produit à 200°/0,02 Torr et recristallise dans le benzène.

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{I}_2\text{O}$ (432,00) Calc. C 36,14 H 1,40 I 58,75% Tr. C 36,25 H 1,53 I 58,85%

b) Dans le mélange refroidi à 20° de 8 ml de H_2SO_4 conc. et 60 ml d'eau on introduit 2 g de diamino-2, 7-fluorénone [13], refroidit à 0–5° et ajoute goutte à goutte en agitant la solution de 2 g de NaNO_2 dans 15 ml d'eau. On détruit l'excès de HNO_2 par adjonction d'acide sulfaminique et traite la solution du sel de diazonium par la solution de 8 g de KI dans 80 ml d'eau et par un petit cristal d'iode. On laisse la température monter en 30 min jusqu'à 20° et chauffe quelques min au bain-marie. Le précipité jaune brun est essoré, lavé, séché et cristallisé dans le benzène (noir animal): 1,4 g (29,5%) d'aiguilles jaune orangé, F. 210°.

Bis(o-tolyl)-2, 7-fluorénone (XXXII). Dans un ballon tricol avec agitateur, réfrigérant à reflux et tube adducteur de gaz, on chauffe lentement au bain d'huile jusqu'à 200°, sous agitation et dans un courant d'azote, le mélange de 10 g de XXXI, 50 g (5 fois la quantité calculée) d'*o*-iodotoluène, 15 g d'*o*, *o'*-bitolyle et 50 g de poudre de cuivre, maintient 3 h à 200°, puis chauffe 1 h à 220–225°. La masse refroidie est extraite au Soxhlet par le mélange chloroforme-benzène 3:1 (*v/v*), le solvant

et l'*o,o'*-bitolyle sont distillés sous 18 Torr, et le résidu pâteux jaune, distillé à 240°/0,01 Torr: 5,2 g. On cristallise finalement dans l'alcool (noir animal): 4,2 g (50,3%), F. 132-135°. Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans l'alcool et sèche à 50°/0,02 Torr. Feuilletés jaune citron, F. 135,5-136,5°.

$C_{27}H_{20}O$ (360,46) Calc. C 89,97 H 5,59% Tr. C 90,17 H 5,49%

La réduction de XXXII selon *Wolff-Kishner* d'après la méthode usuelle (comme la réduction de XIX en XX, p. ex.) donne, presque quantitativement, le bis-*(o-tolyl)*-2,7-fluorène, préparé par d'autres auteurs [14] par condensation du diiodo-2,7-fluorène avec l'*o*-iodo-toluène au moyen de poudre de cuivre. Aiguilles incolores, F. 159,5-160,5° (lit. [14]: F. 159°); leur solution benzénique montre une fluorescence bleue en lumière UV.

Bis-(o-tolyl)-7,7'-bifluorénonyle-2,2' (XXXIII). On isole ce composé, en petite quantité, à côté de XXXII, dans l'opération décrite ci-dessus, si elle est faite à partir d'au moins 20-30 g de XXXI. Après extraction du produit brut au chloroforme-benzène et distillation du solvant et de l'*o,o'*-bitolyle sous vide ordinaire, on reprend le résidu par l'alcool et fait bouillir 1 h à reflux; l'insoluble (0,7-1 g) est cristallisé dans le benzène en présence de noir animal: écailles jaunes brillantes, F. 254-255°.

$C_{40}H_{26}O_2$ Calc. C 89,19 H 4,87% P.M. 538,66 Tr. C 89,07 H 4,94% P.M. (*Rast*) 490

Bis-(o-carboxy-phényl)-2,7-fluorénone (XXXIV). A la solution de 14 g de XXXII dans 100 ml de pyridine et 40 ml d'eau, chauffée au bain-marie, on ajoute par portions, en l'espace de 8 h, tout en agitant, 70 g de $KMnO_4$ et 100 ml d'eau. On verse sur de la glace pilée additionnée de HCl conc., ajoute du $NaHSO_3$ jusqu'à éclaircissement, essore le précipité jaune, le reprend par une solution saturée de $NaHCO_3$, filtre, précipite XXXIV par acidulation du filtrat et cristallise finalement dans l'alcool dilué (noir animal): 9,2 g (58,8%) de bâtonnets jaunes, F. 275-279°. Après cristallisations répétées dans l'alcool dilué, le F. monte à 278-280°. XXXIV ayant donné à l'analyse des résultats un peu trop faibles pour C, on en prépare le diester éthylique ou bis-*(o*-éthoxycarbonyl-phényl)-2,7-fluorénone (XXXIVa): on chauffe à reflux jusqu'à dissolution complète 0,5 g de XXXIV dans 25 ml de $SOCl_2$, distille aussitôt l'excès de $SOCl_2$, ajoute avec précaution 50 ml d'éthanol absolu et chauffe 8 h à l'ébullition. Au refroidissement, le diester cristallise en belles écailles jaunes, F. 163-165°. Rdt. presque quantitatif. Pour l'analyse, on recristallise deux fois dans l'éthanol et sèche à 70°/0,02 Torr.

$C_{31}H_{24}O_5$ (476,54) Calc. C 78,14 H 5,08% Tr. C 78,04 H 5,02%

Si l'on chauffe à reflux 0,5 g de XXXIV dans 30 ml de $SOCl_2$ et ajoute, après dissolution, une trace de H_2SO_4 conc. en introduisant au haut du réfrigérant dans les vapeurs de $SOCl_2$ l'extrémité d'une baguette de verre humectée de H_2SO_4 conc., le mélange devient immédiatement rouge foncé et un précipité vert grisâtre apparaît presque aussitôt. On chauffe à reflux 30 min encore, distille le $SOCl_2$ en excès, traite le résidu par 30 ml de toluène bouillant, essore à chaud, sèche et cristallise dans le nitrobenzène: 0,45 g (98%). Bâtonnets vert grisâtre à reflets métalliques, montrant toutes les propriétés (très faible solubilité, fluorescence verte des solutions en lumière UV, cuve alcaline au dithionite bleue) de la tricétone XIX; l'analyse confirme sa nature.

Bis-(o-carboxy-phényl)-2,7-fluorène (XXXVI). On dissout 14 g de Na dans 250 ml de diéthylène-glycol, ajoute 6 g de XXXIV et 18 ml de N_2H_4 , H_2O et chauffe 5 h à reflux. Après refroidissement, on verse sur le mélange de 500 g de glace et 50 ml de HCl conc., essore le précipité incolore, lave à l'eau, sèche et cristallise dans l'alcool (noir animal): 5,3 g (91%), F. 297-300°. Le produit est suffisamment pur pour l'opération suivante; pour l'analyse, on le dissout dans une solution de $NaHCO_3$, filtre de quelques minimes impuretés, reprécipite par acidulation, cristallise trois fois dans l'alcool et sèche à 150°/0,02 Torr. Aiguilles incolores, F. 299-301°.

$C_{27}H_{18}O_4$ (406,44) Calc. C 79,79 H 4,46% Tr. C 79,55 H 4,67%

Dioxo-12,15-dihydro-12,15-6H-bis-indéno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorène (XXXIX). On chauffe 30 min à reflux 1 g de XXXVI dans 50 ml de $SOCl_2$ et ajoute à la solution jaune une trace de H_2SO_4 comme plus haut pour la cyclisation de XXXIV en XIX. Après quelques min, un précipité cristallin brun apparaît; on chauffe encore 24 h à reflux, distille le $SOCl_2$ en excès, traite le résidu par 50 ml d'alcool bouillant, essore à chaud et sèche: 0,9 g (98,7%). Pour l'analyse, on cristallise le produit dans le nitrobenzène et sèche à 200°/0,02 Torr. Aiguilles brunes brillantes, noircissant vers 300-303°, non fondues à 340°.

$C_{27}H_{14}O_2$ (370,41) Calc. C 87,55 H 3,81% Tr. C 87,30 H 3,91%

Si l'on met en suspension 100 mg de ce produit dans 100 ml d'acide acétique, ajoute 5 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et chauffe 4 h à reflux, on obtient, après avoir traité par l'eau, isolé le précipité par centrifugation, séché et lavé à l'*o*-dichlorobenzène bouillant, 97 mg (93,5%) de bâtonnets vert grisâtre ayant toutes les propriétés de la tricétone XIX.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Vème communication: *L. Chardonnens & T. Stauner*, *Helv.* 52, 1023 (1969).
 [2] *L. Chardonnens & G. Gamba*, *Helv.* 49, 997 (1966).
 [3] *W. Deuschel*, *Helv.* 34, 2403 (1951); *F. Ebel & W. Deuschel*, *Chem. Ber.* 89, 2794 (1956).
 [4] *M. D. Barnett, G. H. Daub, F. N. Hayes & D. G. Ott*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4585 (1959).
 [5] *A. Steglitz & J. Schatzkes*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54, 2071 (1921); *L. Chardonnens & R. Dousse*, *Helv.* 51, 901 (1968).
 [6] *W. Hammer & L. Chardonnens*, *Helv.* 50, 1435 (1967).
 [7] *A. Zinke, L. Ammerer & E. Zeschko*, *Mh. Chem.* 93, 1117 (1962).
 [8] *F. Ullmann*, *Liebigs Ann. Chem.* 332, 38, 47 (1904).
 [9] *L. Chardonnens & L. Avar*, *Helv.* 52, 1091 (1969).
 [10] *L. Chardonnens & L. Salamin*, *Helv.* 51, 1095 (1968).
 [11] *P. S. Varma & V. S. Rao*, *J. Indian chem. Soc.* 15, 72 (1938) [*Chem. Zbl.* 1938 II, 312].
 [12] *F. Dewhurst & P. K. J. Shah*, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 1503.
 [13] *A. Barker & C. C. Barker*, *J. chem. Soc.* 1954, 871.
 [14] *W. Kern, H. O. von Wirth, K. H. Gönner & R. Stück*, *Die makromol. Chem.* 63, 51 (1963).

153. Photoisomerisierung von *o*-Di-isobutenylbenzol

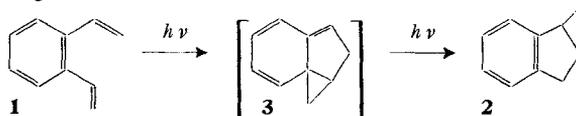
von **L. Ulrich, H.-J. Hansen** und **H. Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(12. VI. 70)

Summary. *o*-Di-isobutenyl-benzene (**4**) on irradiation in hexane with a low-pressure mercury lamp gives 4 photoproducts in an overall yield of 24%. Three of these products were identified as 4,4,6,6-tetramethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**5**, main product, 14%), 1,1-dimethyl-2-isopropenyl-indane (**6**, 8%) and 1-isopropenyl-2,2-dimethyl-indane (**10**, 2%). **6** is also formed by irradiation of **5** in hexane.

Pomerantz [1] sowie *Meinwald & Mazzocchi* [2] haben kürzlich gezeigt, dass die Bestrahlung von *o*-Divinylbenzol (**1**) in Pentan oder Äther Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**2**) in Ausbeuten von 3–5% bzw. 30% ergibt. Anhand der Bestrahlung von $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -Tetra-deutero-divinylbenzol konnte gezeigt werden, dass bei der Umwandlung von **1** in **2** keine H-Atome verschoben werden, sondern dass es sich um eine C-Skelett-Umlagerung handelt.



In einem photochemischen, vermutlich synchronen $\pi_s^4 + \pi_a^2$ - oder $\pi_a^4 + \pi_s^2$ -Prozess (vgl. [5]) entsteht zunächst das Zwischenprodukt **3**, das durch eine C,C-[1,3]-Verschiebung in **2** übergeht.