

## 77. Sur les dérivés de la fluorénone I.

### Nitration de la 3-méthyl-fluorénone

par Louis Chardonnens et Charles Perriard.

(29 III 45)

Des recherches entreprises au sujet de l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique dans certains dérivés des méthyl-fluorénonnes ont nécessité, entre autres, la préparation de dérivés nitrés de la 3-méthyl-fluorénone et spécialement celle de la 3-méthyl-2-nitro-fluorénone.

Nous pensions pouvoir obtenir les produits désirés, tout au moins certains d'entre eux, en nitrant la 3-méthyl-fluorénone elle-même, composé connu<sup>1</sup>). On sait en effet que la nitration de la fluorénone conduit, suivant les conditions expérimentales, à des dérivés mononitré, dinitré, trinitré ou même tétranitré. Le dérivé mononitré est la 2-nitro-fluorénone, de p. de f. 222° (corr.); on l'obtient, suivant *G. Schultz*<sup>2</sup>), en introduisant la fluorénone dans de l'acide nitrique fumant à froid; mais *G. Goldschmiedt* et *F. Schranzhofer*<sup>3</sup>), qui ont répété cette opération, ont obtenu surtout, à côté d'un peu de 2-nitro-fluorénone, le produit dinitré; aussi prépare-t-on la 2-nitro-fluorénone de préférence par oxydation du 2-nitrofluorène<sup>4</sup>). Le dérivé dinitré est la 2,7-dinitro-fluorénone, de p. de f. 290°; on l'obtient le mieux en nitrant soit la fluorénone, soit la 2-nitro-fluorénone, par l'acide nitrique fumant à chaud<sup>5</sup>). En nitrant la fluorénone à chaud par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré dans certaines conditions, on obtient le dérivé trinitré, de p. de f. 180–181°<sup>6</sup>). On lui a tout d'abord attribué la constitution d'une 2,3,7-trinitro-fluorénone; mais, d'après *F. Bell*<sup>7</sup>), il faut le considérer plutôt comme la 2,4,7-trinitro-fluorénone. Par nitration très énergique enfin, soit de la fluorénone, soit du dérivé trinitré, on obtient un dérivé tétranitré de p. de f. 248°<sup>8</sup>); sa constitution est incertaine, mais on peut admettre avec assez de vraisemblance qu'il s'agit là de la 2,4,5,7-tétranitro-fluorénone.

Nous avons effectué la nitration de la 3-méthyl-fluorénone (I) dans les conditions les plus diverses. En opérant, soit au moyen d'acide nitrique de  $D = 1,4$  à 80°, soit au moyen d'acide nitrique de  $D = 1,5$

<sup>1</sup>) *F. Ullmann* et *E. Mallet*, B. 31, 1694 (1898).

<sup>2</sup>) A. 203, 103 (1880).      <sup>3</sup>) M. 16, 823 (1895).

<sup>4</sup>) *O. Diels*, B. 34, 1764 (1901).

<sup>5</sup>) *G. Schultz*, loc. cit.; *J. Schmidt* et *K. Bauer*, B. 38, 3760 (1905); *J. Schmidt*, *F. Retzlaff* et *A. Haid*, A. 390, 224 (1912).

<sup>6</sup>) *J. Schmidt* et coll., loc. cit.      <sup>7</sup>) Soc. 1928, 1990.

<sup>8</sup>) *J. Schmidt* et coll., A. 390, 229, 232 (1912).

à  $-10^{\circ}$ , nous avons obtenu exclusivement un dérivé dinitré de p. de f.  $242-243^{\circ}$  (corr.). On obtient le même composé, à côté de produit de départ inaltéré, en nitrant la 3-méthyl-fluorénone en solution dans l'acide sulfurique concentré à  $0^{\circ}$  par une mol. de nitrate de potassium. L'action de l'acide nitrique fumant sur la 3-méthyl-fluorénone en solution dans l'acide acétique glacial est, par contre, restée sans effet; on ne tire du mélange, que l'opération ait été faite à froid ou à chaud, que du produit de départ inchangé. Dans aucun cas il ne nous a été possible d'isoler un dérivé mononitré. Le produit dinitré s'obtient le mieux par nitration de la 3-méthyl-fluorénone en solution dans l'acide sulfurique concentré, à  $0-5^{\circ}$ , par la quantité calculée (2 mol.) de nitrate de potassium. Si l'on traite enfin la 3-méthyl-fluorénone en solution sulfurique, à la température ordinaire, par un mélange d'acide nitrique fumant en excès et d'acide sulfurique concentré, il se forme un dérivé trinitré fondant à  $211-212^{\circ}$  (corr.).

Le dérivé dinitré est la 3-méthyl-2,7-dinitro-fluorénone (II). On aboutit en effet au même composé en nitrant en solution sulfurique au moyen d'une mol. de nitrate de potassium, soit la 3-méthyl-2-nitro-fluorénone (VII), soit la 3-méthyl-7-nitro-fluorénone (X) que nous avons obtenues par synthèse. Pour préparer la 3-méthyl-2-nitro-fluorénone (VII), nous sommes partis de l'acide 4-méthyl-2-nitro-2-chloro-benzoïque<sup>1</sup>); nous en avons fait le chlorure et condensé celui-ci avec le benzène d'après *Friedel* et *Crafts*; la 4-méthyl-5-nitro-2-chloro-benzophénone (IV) ainsi obtenue, chauffée en autoclave avec une solution alcoolique d'ammoniac, donne la 4-méthyl-2-amino-5-nitro-benzophénone (V) qui, diazotée en solution sulfurique, fournit à côté de la 4-méthyl-5-nitro-2-oxy-benzophénone (VI), la 3-méthyl-2-nitro-fluorénone cherchée.

Pour synthétiser la 3-méthyl-7-nitro-fluorénone (X), nous nous sommes servis de l'acide 5-nitro-2-bromo-benzoïque<sup>2</sup>); nous avons condensé son chlorure avec le toluène et obtenu ainsi la 4-méthyl-5'-nitro-2'-bromo-benzophénone (VIII); celle-ci donne avec de l'ammoniac alcoolique la 4-méthyl-2'-amino-5'-nitrobenzophénone (IX) qui, par diazotation, fournit, sans produit secondaire, la 3-méthyl-7-nitro-fluorénone (X).

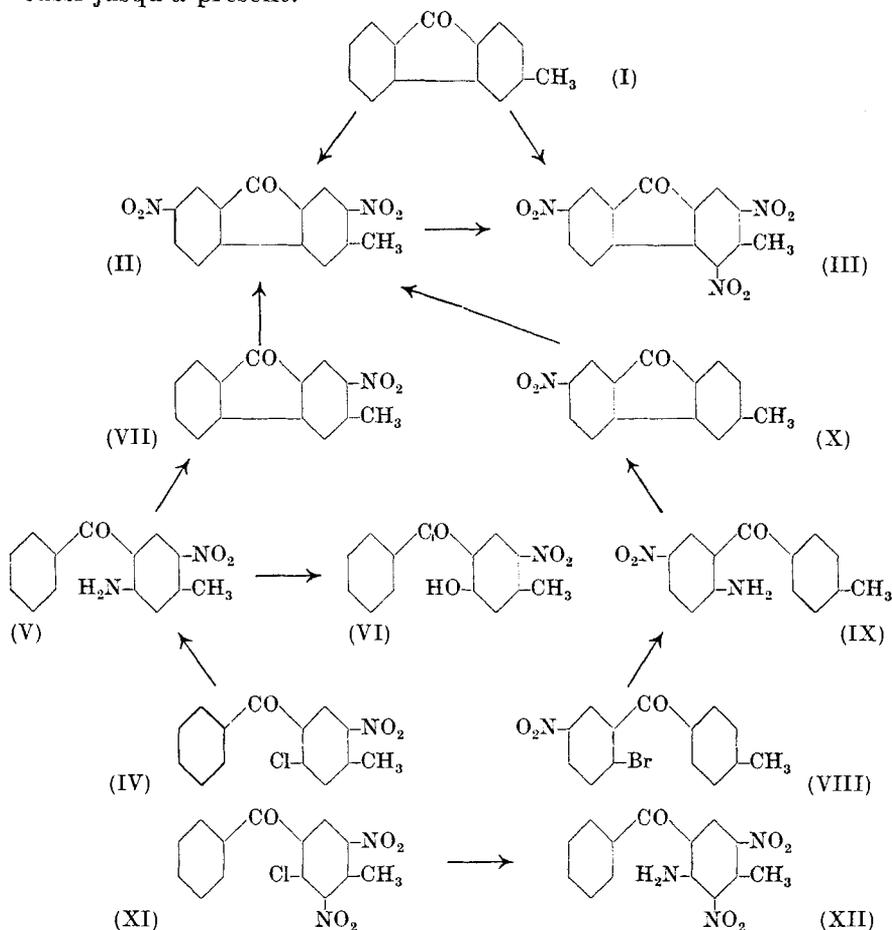
Dans le dérivé trinitré de p. de f.  $211-212^{\circ}$ , la position de deux groupes nitrés est établie du fait que l'on obtient le même produit par nitration de la 3-méthyl-2,7-dinitro-fluorénone (II); nous croyons, pour des raisons d'analogie avec les résultats obtenus dans la nitration de la fluorénone<sup>3</sup>), que le troisième groupe nitré se trouve en position 4 et que le dérivé trinitré est donc la 3-méthyl-2,4,7-trinitro-fluorénone (III). Nous pensions pouvoir en apporter la preuve directe en synthétisant la 3-méthyl-2,4-dinitro-fluorénone, dont la nitration ultérieure

<sup>1</sup>) *A. Claus* et *N. Davidsen*, *J. pr.* [2] **39**, 494 (1889).

<sup>2</sup>) *Th. Zincke* et *M. Rhalis*, *A.* **198**, 110 (1879).

<sup>3</sup>) *F. Bell*, *Soc.* **1928**, 1990.

devait donner le même dérivé trinitré. Malheureusement, cette synthèse a échoué dans sa dernière étape: nous avons bien obtenu, par condensation du chlorure de l'acide 4-méthyl-3,5-dinitro-2-chlorobenzoïque<sup>1)</sup> avec le benzène, la 4-méthyl-3,5-dinitro-2-chlorobenzophénone (XI) et transformé celle-ci, par l'ammoniac alcoolique, en 4-méthyl-2-amino-3,5-dinitrobenzophénone (XII); la cyclisation de ce dernier composé en dérivé fluorénonique ne nous a par contre pas réussi jusqu'à présent.



### Partie expérimentale<sup>2)</sup>.

#### 3-Méthyl-2,7-dinitro-fluorénone (II).

La 3-méthyl-fluorénone a été obtenue par diazotation de la 4-méthyl-2'-amino-benzophénone<sup>3)</sup>. Ce dernier produit a été préparé de deux manières. Dans la première

<sup>1)</sup> A. Claus et N. Davidsen, A. 265, 349 (1891).

<sup>2)</sup> Tous les points de fusion ont été corrigés.

<sup>3)</sup> F. Ullmann et E. Mallet, B. 31, 1694 (1898).

méthode, on part de l'anhydride phtalique, le condense avec le toluène<sup>1)</sup>, transforme l'acide 4-méthyl-benzophénone-2'-carbonique en son chlorure, puis en amide et soumet celui-ci à la dégradation d'*Hofmann*<sup>2)</sup>. Dans la deuxième méthode, on se sert de l'acide tosyl-anthranilique<sup>3)</sup>, en fait le chlorure, condense celui-ci avec le toluène<sup>4)</sup> et saponifie le produit de condensation par l'acide sulfurique concentré.

On dissout 1,94 gr. (0,01 mol.) de 3-méthyl-fluorénone dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, refroidit la solution à 0° et la traite goutte à goutte, de telle manière que la température ne dépasse pas 4°, par une solution de 2 gr. (0,02 mol.) de nitrate de potassium dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. La réaction terminée, on laisse le mélange reprendre la température ambiante et le coule sur la glace. Le précipité est essoré, lavé à l'eau, séché et finalement cristallisé dans l'acide acétique glacial et dans l'acétone. Rendement: 1,9 gr.; p. de f. 242—243°.

Fines aiguilles microscopiques d'un jaune très clair, peu solubles dans l'alcool, plus facilement, à chaud, dans l'acétone et l'acide acétique glacial. Le produit se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré.

0,2087 gr. subst. ont donné 0,4537 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0518 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,1254 gr. subst. ont donné 11,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 695 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (284,22) Calculé C 59,16 H 2,84 N 9,86%  
 Trouvé ,, 59,33 ,, 2,78 ,, 10,09%

### 3-Méthyl-2,4(?),7-trinitro-fluorénone (III).

On dissout 0,5 gr. de 3-méthyl-fluorénone dans 6 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, refroidit la solution à 0° et ajoute, en maintenant à cette température, un mélange de 2 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique fumant de D = 1,52 et de 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. On élève ensuite peu à peu la température jusqu'à 20° et coule la masse réactionnelle sur la glace. Le produit de réaction est essoré, lavé à l'eau, séché et cristallisé successivement dans l'acide acétique glacial, l'acétone et le benzène. Rendement: 0,3 gr.

Petits cristaux jaune clair, à facettes brillantes, affectant souvent la forme de doubles pyramides, fondant à 211—212°. Le composé se dissout assez difficilement, avec une coloration jaune clair, dans l'acide sulfurique concentré.

0,1568 gr. subst. ont donné 18,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 714,3 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (329,22) Calculé N 12,76 Trouvé N 12,79%

On obtient le même produit en soumettant à la nitration dans des conditions analogues la 3-méthyl-2,7-dinitro-fluorénone décrite plus haut.

### 4-Méthyl-5-nitro-2-chloro-benzophénone (IV).

On dissout 4,3 gr. (0,02 mol.) d'acide 4-méthyl-5-nitro-2-chloro-benzoïque<sup>5)</sup> dans 60 cm<sup>3</sup> de benzène sec, ajoute 4,3 gr. de pentachlorure de phosphore et chauffe le mélange au réfrigérant à reflux à 80° pendant 4 à 5 heures. La réaction terminée, on élimine le benzène en excès et l'oxychlorure de phosphore par distillation dans le vide sur le bain-marie.

Le chlorure d'acide est repris par 40 cm<sup>3</sup> de benzène; on ajoute, par petites portions, 3 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé et laisse le mélange, tout en l'agitant de temps en temps, pendant 6 à 7 jours à la température ordinaire (15°). On traite ensuite par la glace et l'acide chlorhydrique, entraîne le benzène à la vapeur d'eau, reprend la masse réactionnelle par l'éther, lave la solution étherée avec une solution diluée de carbonate de sodium et évapore le dissolvant. On cristallise finalement le résidu dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool; rendement 3,4 gr., soit 62% de la théorie; p. de f. 128°.

<sup>1)</sup> G. Heller et K. Schülke, B. 41, 3632 (1908).

<sup>2)</sup> H. Kippenberg, B. 30, 1132 (1897).

<sup>3)</sup> G. Schroeter et O. Eisleb, A. 367, 110 (1909).

<sup>4)</sup> F. Ullmann et H. Bleier, B. 35, 4276 (1902); cf. R. Stoermer et H. Fincke, B. 42, 3118 (1909).

<sup>5)</sup> A. Claus et N. Davidsen, J. pr. [2] 39, 494 (1889).

Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, le produit est pur et fond à 129°. Il se présente en prismes allongés jaune pâle, facilement solubles dans l'acétone et l'acide acétique glacial, moins dans l'alcool.

La condensation du chlorure d'acide avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium peut se faire aussi à 60°; la réaction est alors terminée au bout de 8 heures, mais le produit de condensation, coloré en brun, est moins pur.

0,1645 gr. subst. ont donné	0,3694 gr. CO <sub>2</sub> et	0,0557 gr. H <sub>2</sub> O
0,2103 gr. subst. ont donné	9,75 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (9°, 713,7 mm)	
0,3028 gr. subst. ont donné	0,1610 gr. AgCl	
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> NCl (275,69)	Calculé C 60,99 H 3,66 N 5,08 Cl 12,86%	
	Trouvé ,, 61,28 ,, 3,79 ,, 5,27 ,, 13,15%	

4. *Méthyl-2-amino-5-nitro-benzophénone* (V).

On chauffe en autoclave pendant 6 heures à 160—180° 5,5 gr. (0,02 mol.) du produit précédent avec 14 cm<sup>3</sup> d'alcool saturé de gaz ammoniac. On transvase ensuite la masse réactionnelle dans un cristallisateur, évapore l'alcool sur le bain-marie et reprend le résidu par l'alcool méthylique bouillant. Le produit de réaction cristallise par refroidissement en paillettes jaunes fondant à 173°. Rendement: 4,3 gr., soit 84% de la théorie.

On purifie le produit par cristallisation dans le méthanol, chromatographie de la solution benzénique sur l'oxyde d'aluminium et recristallisation dans le benzène. Beaux cristaux allongés, à bords dentelés, de couleur jaune d'or, fondant à 179°, facilement solubles dans l'acétone, moins dans l'alcool.

3,720 mgr. subst. ont donné	8,940 mgr. CO <sub>2</sub> et	1,600 mgr. H <sub>2</sub> O
4,225 mgr. subst. ont donné	0,412 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (25°, 731 mm)	
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (256,25)	Calculé C 65,61 H 4,72 N 10,93%	
	Trouvé ,, 65,58 ,, 4,81 ,, 10,74%	

*Acétylation.* On chauffe à 70° pendant 2 minutes le mélange intime de 0,5 gr. du produit ci-dessus et de 3 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Après refroidissement, on essore le précipité, le dessèche sur de la porcelaine dégourdie et le cristallise d'abord dans l'alcool, puis dans l'acide acétique légèrement dilué. Petites tablettes de forme hexagonale, presque incolores, fondant à 124—125°.

3,520 mgr. subst. ont donné	8,295 mgr. CO <sub>2</sub> et	1,505 mgr. H <sub>2</sub> O
6,505 mgr. subst. ont donné	0,548 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (24°, 732 mm)	
C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (298,29)	Calculé C 64,42 H 4,73 N 9,39%	
	Trouvé ,, 64,31 ,, 4,78 ,, 9,32%	

3. *Méthyl-2-nitro-fluorénone* (VII) et 4-*méthyl-5-nitro-2-oxy-benzophénone* (VI).

On dissout 2,56 gr. (0,01 mol.) de 4-méthyl-2-amino-5-nitro-benzophénone dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, refroidit la solution à 0° et la traite, tout en maintenant la température vers 0°, goutte à goutte par une solution de sulfate de nitrosyle préparée à partir de 0,75 gr. de nitrite de sodium sec et pulvérisé et de 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. On verse ensuite le mélange, devenu violet, sur 150 gr. de glace pilée et chauffe le tout au bain-marie, à 70°, pendant 2 heures.

Après refroidissement, on essore le produit de réaction, le lave à l'eau, le reprend par beaucoup d'éther et lave la solution étherée, d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec une solution de soude caustique à 1%. La solution alcaline, de couleur brunâtre, contient la 4-méthyl-5-nitro-2-oxy-benzophénone. De la solution étherée, lavée à l'eau, on tire, par évaporation du dissolvant, 1,4 gr. de 3-méthyl-2-nitro-fluorénone, fondant vers 234—236°. Rendement: 58% de la théorie.

On purifie le produit en le cristallisant d'abord dans un mélange d'alcool et d'acétone, puis dans l'acide acétique glacial et finalement dans le benzène. Petites aiguilles jaunes, facilement solubles dans l'acétone, assez peu dans l'alcool; p. de f. 240°. Le composé se dissout en rose orangé dans l'acide sulfurique concentré.

0,1308 gr. subst. ont donné	0,3375 gr. CO <sub>2</sub> et	0,0470 gr. H <sub>2</sub> O
0,1340 gr. subst. ont donné	7,6 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (15°, 700 mm)	
C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N (239,22)	Calculé C 70,29 H 3,79 N 5,85%	
	Trouvé ,, 70,41 ,, 4,02 ,, 6,19%	

La fraction du produit brut qui s'est dissoute dans la soude caustique est reprécipitée de sa solution par acidulation au moyen d'acide chlorhydrique: 0,6 gr. On purifie le composé en le cristallisant dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial. La 4-méthyl-5-nitro-2-oxy-benzophénone se présente en longues aiguilles jaunâtres fondant à 114,5°. Le produit pur se dissout assez difficilement, avec une coloration jaune, dans la soude caustique très diluée; le sel de sodium se précipite par adjonction de soude caustique plus concentrée.

0,1861 gr. subst. ont donné 0,4472 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0754 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,2438 gr. subst. ont donné 11,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,5°, 716 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (257,24) Calculé C 65,36 H 4,31 N 5,45%  
 Trouvé ,, 65,57 ,, 4,53 ,, 5,30%

La nitration de la 3-méthyl-fluorénone en solution sulfurique à 0° par une molécule de nitrate de potassium conduit à un dérivé dinitré, de p. de f. 243°, identique à celui qui a été obtenu par nitration de la 3-méthyl-fluorénone (p. de f. du mélange).

4-Méthyl-5'-nitro-2'-bromo-benzophénone (VIII).

On dissout dans 25 cm<sup>3</sup> de benzène sec 5 gr. d'acide 5-nitro-2-bromo-benzoïque<sup>1)</sup>, ajoute 5 gr. de pentachlorure de phosphore et chauffe le mélange au bain-marie à 80° jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, ce qui nécessite 3 à 4 heures. La réaction terminée, on élimine le benzène et l'oxychlorure de phosphore par distillation dans le vide sur le bain-marie, reprend le résidu par 25 cm<sup>3</sup> de toluène et réitère la distillation.

Le chlorure d'acide est dissous dans 25 cm<sup>3</sup> de toluène et on ajoute à la solution, par petites portions, 3 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. Tout en agitant fréquemment, on laisse le mélange réactionnel durant 4 jours à la température ordinaire, le verse ensuite sur un mélange de 200 gr. de glace et de 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et entraîne le toluène en excès par la vapeur d'eau. On reprend le résidu pâteux par 50 cm<sup>3</sup> de méthanol bouillant, filtre et laisse refroidir; le produit de réaction se précipite en gros cristaux bruns, de p. de f. 120°. Rendement: 6 gr., soit 92% de la théorie.

On purifie le composé par deux cristallisations dans l'alcool en présence de noir animal. Tablettes d'un jaune très pâle, affectant souvent la forme de losanges, fondant à 122°. Le produit est facilement soluble dans l'acétone, assez soluble dans l'alcool éthylique, moins dans le méthanol.

0,1773 gr. subst. ont donné 7,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 706 mm)  
 0,2863 gr. subst. ont donné 0,1701 gr. AgBr  
 C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr (320,14) Calculé N 4,38 Br 24,96%  
 Trouvé ,, 4,61 ,, 25,28%

4-Méthyl-2'-amino-5'-nitro-benzophénone (IX).

On chauffe en autoclave pendant 8 heures à 170° le mélange de 3,2 gr. (0,01 mol.) du produit précédent et de 18 cm<sup>3</sup> d'alcool saturé de gaz ammoniac. Après refroidissement, on verse la masse réactionnelle dans un cristallisateur et évapore l'alcool sur le bain-marie. Rendement: 2,3 gr., soit 90% de la théorie; p. de f. 144°.

On purifie le produit en le cristallisant dans l'acide acétique dilué et dans l'alcool dilué. Très petites aiguilles jaunes fondant à 148°, facilement solubles dans l'acétone, assez solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial.

0,1487 gr. subst. ont donné 0,3572 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0650 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,1091 gr. subst. ont donné 11,15 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 700 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (256,25) Calculé C 65,61 H 4,72 N 10,93%  
 Trouvé ,, 65,55 ,, 4,89 ,, 11,18%

<sup>1)</sup> Th. Zincke et M. Rhalis, A. 198, 110 (1879); A. F. Holleman et B. R. de Bruyn, R. 20, 210 (1901).

3-Méthyl-7-nitro-fluorénone (X).

A la solution refroidie de 5,1 gr. (0,02 mol.) du produit précédent dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré on ajoute par petites portions, de telle manière que la température ne dépasse pas 0°, une solution de sulfate de nitrosyle obtenue à partir de 1,5 gr. de nitrite de sodium et de 25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. On verse ensuite le mélange sur 200 gr. de glace pilée et chauffe le tout au bain-marie, à 50°, durant 3 heures. Après refroidissement, on essore le produit de réaction, le lave à l'eau et le sèche à 100°. On le reprend par la quantité nécessaire d'acide acétique glacial bouillant, filtre et dilue avec un peu d'eau; le composé se précipite par refroidissement. Rendement: 3,6 gr., soit 75% de la théorie.

On purifie le produit par cristallisations répétées dans l'acétone. Longues aiguilles jaune d'or, fondant à 206—207°, peu solubles dans l'acétone et l'acide acétique glacial, encore moins dans l'alcool. Le composé se dissout en rose violacé dans l'acide sulfurique concentré.

0,1871 gr. subst. ont donné 0,4836 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0682 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,1522 gr. subst. ont donné 8,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 694,7 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N (239,22) Calculé C 70,29 H 3,79 N 5,85%  
 Trouvé „ 70,53 „ 4,08 „ 6,16%

La nitration de ce composé conduit à un dérivé dinitré, de p. de f. 243°, identique à celui obtenu à partir soit de la 3-méthyl-fluorénone, soit de la 3-méthyl-2-nitro-fluorénone; la comparaison a été effectuée de la manière usuelle.

4-Méthyl-3,5-dinitro-2-chloro-benzophénone (XI).

On dissout 5,2 gr. (0,02 mol.) d'acide 4-méthyl-3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque<sup>1)</sup> dans 60 cm<sup>3</sup> de benzène, ajoute à la solution 4,2 gr. de pentachlorure de phosphore et chauffe le mélange à l'ébullition pendant 5 heures au réfrigérant à reflux. On élimine ensuite le benzène en excès et l'oxychlorure de phosphore par distillation dans le vide sur le bain-marie. On dissout le chlorure d'acide ainsi obtenu dans 60 cm<sup>3</sup> de benzène et ajoute à la solution, par petites portions, 3 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On laisse ensuite le mélange réactionnel, tout en agitant fréquemment, pendant 4 jours à la température ordinaire. Le traitement ultérieur se fait de la manière habituelle. On reprend le produit de réaction par l'éther, lave la solution étherée avec une solution diluée de carbonate de sodium et évapore le dissolvant. Rendement: 5,6 gr., soit 87% de la théorie; p. de f. 98—100°.

On purifie le produit par cristallisations répétées dans l'alcool et dans l'acide acétique dilué. Minces bâtonnets très légèrement jaunâtres, fondant à 109—111°, facilement solubles dans l'acétone, un peu moins dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial.

0,1421 gr. subst. ont donné 0,2737 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0388 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,1268 gr. subst. ont donné 10,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10,5°, 699 mm)  
 0,2578 gr. subst. ont donné 0,1122 gr. AgCl  
 C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl (320,69) Calculé C 52,43 H 2,83 N 8,74 Cl 11,06%  
 Trouvé „ 52,56 „ 3,06 „ 8,82 „ 10,77%

4-Méthyl-2-amino-3,5-dinitro-benzophénone (XII).

On chauffe en autoclave, à 150°, pendant 5 heures, 6 gr. du produit précédent avec 15 cm<sup>3</sup> d'alcool saturé d'ammoniac. On évapore ensuite l'alcool sur le bain-marie, reprend le résidu par 25 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant, filtre et refroidit. Le produit de réaction qui se précipite (5 gr.) est purifié encore par cristallisations dans l'alcool et dans le benzène. Tablettes irrégulières, de couleur jaune légèrement brunâtre, fondant à 186,5°.

3,875 mgr. subst. ont donné 7,945 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,350 mgr. H<sub>2</sub>O  
 3,985 mgr. subst. ont donné 0,510 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (27°, 731 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (301,25) Calculé C 55,81 H 3,68 N 13,95%  
 Trouvé „ 55,95 „ 3,90 „ 14,00%

Institut de Chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

<sup>1)</sup> A. Claus et N. Davidsen, A. 265, 349 (1891).