

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 1. Teil: W. KOCH & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **48**, 1791 (1965).
- [2] 1. Mitteilung: B. BITTER & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **44**, 812 (1961).
- [3] Zusammenfassung: R. HUISGEN & J. SAUER, *Angew. Chem.* **72**, 91 (1960).
- [4] R. PICCOLINI & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4540 (1955); J. D. ROBERTS, D. A. SEMENOV, H. E. SIMMONS & L. A. CARLSMITH, *ibid.* **78**, 601 (1956); R. HUISGEN & J. SAUER, *Chem. Ber.* **92**, 192 (1959).
- [5] R. HUISGEN, W. MACK, K. HERBIG, N. OTT & E. ANNESER, *Chem. Ber.* **93**, 412 (1960).
- [6] M. CACHIA & H. WAHL, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **244**, 783 (1957).
- [7] K. v. AUWERS, *Liebigs Ann. Chem.* **422**, 164 (1921).
- [8] L. F. FIESER & A. M. SELIGMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 2174 (1935).
- [9] S. W. FENTON, A. E. DEWALD & R. T. ARNOLD, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 979 (1955).
- [10] R. T. ARNOLD, V. J. WEBERS & R. M. DODSON, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 368 (1952).
- [11] N. V. SIDGWICK & H. D. SPRINGALL, *J. chem. Soc.* **1936**, 1536.
- [12] W. BORSCHKE & A. BODENSTEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **59**, 1913 (1926).
- [13] J. S. MARTIN & B. P. DAILEY, *J. chem. Physics* **39**, 1722 (1963).
- [14] G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN, J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5846 (1960); I. C. SMITH & W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chemistry* **39**, 1158 (1961); G. SCHEIBE, W. SEIFFERT, H. WENGENMAYR & C. JUTZ, *Ber. Bunsenges.* **67**, 560 (1963).
- [15] H. SPIESECKE & W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Physics* **35**, 731 (1961); P. DIEHL, *Helv.* **44**, 829 (1961).

### 193. Sur les dérivés de la fluorénone V [1]

#### La diméthyl-2,3 et la triméthyl-2,3,6-fluorénone

par Louis Chardonnens, Bernard Laroche et Giacomo Gamba

(1 X 65)

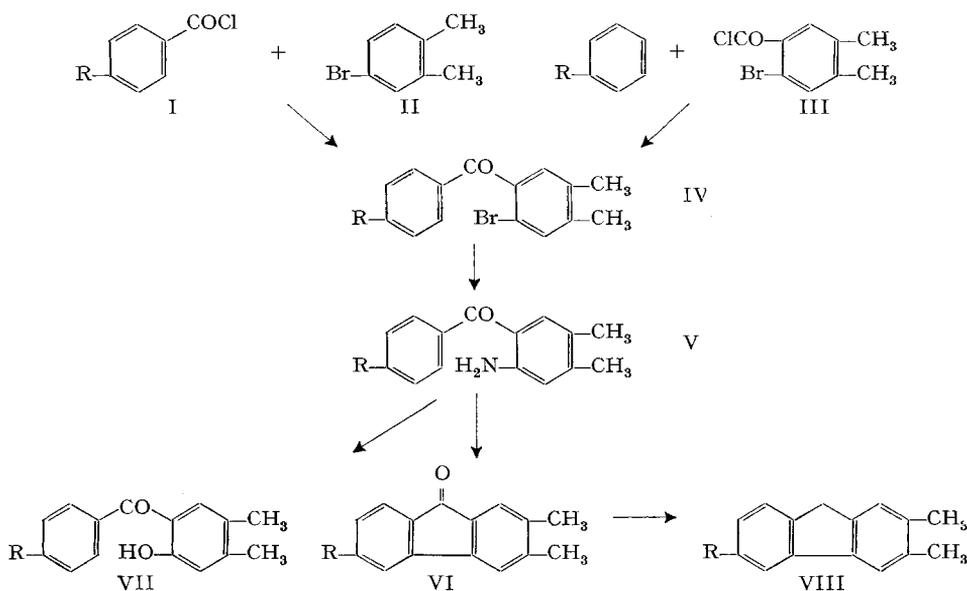
Pour la synthèse de dérivés de la fluorénone on peut partir d'acides *o*-halogéno-benzoïques substitués que l'on condense, d'après FRIEDEL-CRAFTS, sur le benzène ou ses homologues; l'échange, dans la cétone obtenue, de l'halogène contre le groupe aminé, suivi d'une cyclisation par diazotation, conduit au dérivé fluorénonique désiré. On connaît de multiples exemples de ce procédé [2].

Nous montrons ci-après que l'on peut aussi condenser le chlorure de l'acide benzoïque (I, R = H) sur un dérivé halogéné d'un homologue du benzène, de constitution telle que la condensation se fasse en *ortho* à l'halogène. Un tel dérivé est le bromo-4-xylène-1,2 [3]. L'acylation se fait en position 5 et conduit à la diméthyl-4,5-bromo-2-benzophénone (IV, R = H). La preuve en est donnée par le fait qu'on obtient la même cétone en condensant le chlorure de l'acide diméthyl-4,5-bromo-2-benzoïque (III) avec le benzène. L'acide lui-même est connu [4]. On le prépare le mieux par saponification en deux étapes [5] de son nitrile [6], lequel est accessible en trois étapes à partir de la diméthyl-3,4-aniline. Toutefois, l'acylation du bromo-4-xylène-1,2 se faisant en position 5, on prépare l'acide en question plus commodément encore par action du chlorure d'oxalyle sur ce bromoxylène. En traitant la cétone IV (R = H) par l'ammoniac sous pression, on échange le brome contre le groupe aminé; sans isoler l'amine (V, R = H) on la transforme, par diazotation suivie de chauffage, en diméthyl-2,3-fluorénone (VI, R = H), composé connu [7]; il se forme comme produit secondaire la diméthyl-4,5-hydroxy-2-benzophénone (VII, R = H), produit également

connu et que l'on obtient en deux étapes [8] à partir du diméthyl-3,4-phénol. A des fins de comparaison, nous avons préparé encore la diméthyl-2,3-fluorénone par une voie indépendante, en traitant à 70° directement par l'acide sulfurique concentré l'acide phényl-2-diméthyl-4,5-tétrahydro-1<sup>4</sup>-benzoïque [9]. La réduction de la cétone VI (R = H) selon WOLFF-KISHNER, fournit le diméthyl-2,3-fluorène (VIII, R = H) avec un rendement presque quantitatif. Cet hydrocarbure a été synthétisé de façon différente par d'autres auteurs [7] [10]; l'épreuve d'identité a été faite de la manière habituelle.

Nous avons appliqué cette méthode à la préparation de la triméthyl-2,3,6-fluorénone (VI, R = CH<sub>3</sub>). En condensant le chlorure de l'acide *p*-toluylique (I, R = CH<sub>3</sub>) sur le bromo-4-xylène-1,2 (II), on aboutit à la triméthyl-4,5,4'-bromo-2-benzophénone (IV, R = CH<sub>3</sub>), dont la constitution est prouvée par le fait qu'on l'obtient aussi par condensation du chlorure d'acide III sur le toluène. L'action de l'ammoniac sur la cétone IV (R = CH<sub>3</sub>) donne la triméthyl-4,5,4'-amino-2-benzophénone (V, R = CH<sub>3</sub>), et celle-ci, par diazotation, la triméthyl-2,3,6-fluorénone (VI, R = CH<sub>3</sub>); une réduction finale fournit le triméthyl-2,3,6-fluorène (VIII, R = CH<sub>3</sub>).

Les deux hydrocarbures VIII (R = H et CH<sub>3</sub> resp.) sont incolores. Leur spectre d'absorption UV. a l'allure générale de celui du fluorène; la substitution fait cependant apparaître un pic de plus dans la région voisine de 300 nm et un déplacement de la courbe de 5 à 10 nm vers les grandes longueurs d'onde.



### Partie expérimentale

Les F. sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr K. EDER, laboratoire microchimique de l'École de chimie, Université de Genève.

*Acide diméthyl-4,5-bromo-2-benzoïque.* Dans un ballon tricol avec agitateur, réfrigérant à reflux et entonnoir à robinet, on introduit 50 g de AlCl<sub>3</sub> et 100 ml de CS<sub>2</sub>. On refroidit à 0–5° et, tout en agitant, fait couler lentement la solution de 30 g de bromo-4-xylène-1,2 [3] et de 25 g de chlorure d'oxalyle dans 100 ml de CS<sub>2</sub>. On continue à agiter 2 h à la même température puis

laisse le mélange une nuit à la glacière. On ajoute ensuite prudemment HCl dilué de telle sorte que la température ne dépasse pas 10°, et entraîne le CS<sub>2</sub> et l'excès de bromoxylène à la vapeur d'eau. Du résidu on extrait l'acide diméthyl-4,5-bromo-2-benzoïque par NaOH dilué, reprécipite par HCl conc. et cristallise dans l'alcool dilué en présence de noir animal: 19,1 g (51% de la théorie). Après une deuxième cristallisation dans l'alcool dilué, le produit est pur: longues aiguilles incolores, F. 195–196° (Lit. [4]: même F.).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br (229,09) Calc. C 47,19 H 3,96 Br 34,88% Tr. C 47,11 H 4,16 Br 34,91%

On obtient le même produit (76%) par saponification du nitrile correspondant [6], en utilisant la méthode indiquée [5] pour la préparation de l'acide diméthyl-4,6-bromo-2-benzoïque.

*Diméthyl-4,5-bromo-2-benzophénone (IV, R = H).* – a) On transforme l'acide ci-dessus en son chlorure III de la manière habituelle au moyen de SOCl<sub>2</sub>. Dans un ballon à trois cols, comme plus haut, on dissout 5 g de chlorure d'acide III dans 50 ml de benzène sec, ajoute à la température ordinaire, par petites portions tout en agitant, 3 g de AlCl<sub>3</sub> pulvérisé et chauffe finalement au reflux jusqu'à cessation du dégagement de HCl. Le mélange réactionnel est traité par de l'eau glacée additionnée de HCl, et le benzène, entraîné à la vapeur d'eau. Le résidu est mis à digérer dans NaOH dilué, essoré, lavé et cristallisé dans l'alcool dilué en présence de noir animal: 4,9 g (84%) de paillettes incolores, F. 91°.

b) On traite, comme ci-dessus, le mélange de 10 g de bromo-4-xylène-1,2 et de 7 g de chlorure de benzoyle par 7 g de AlCl<sub>3</sub> et chauffe ensuite 4 h à 70°. Les opérations ultérieures se font comme précédemment: 11,8 g (82%) de cétone brute, que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool dilué. Paillettes incolores, F. 91°.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>OBr (289,19) Calc. C 62,30 H 4,53 Br 27,63% Tr. C 62,24 H 4,49 Br 27,82%

*Diméthyl-2,3-fluorénone (VI, R = H).* – a) Dans un autoclave rotatif en acier inoxydable on chauffe pendant 5 h à 180–190° le mélange de 4,3 g du produit précédent, 10 ml d'alcool et 30 ml d'ammoniaque à 25% (D = 0,910); la pression atteint 40 atm. On épuise le mélange réactionnel à l'éther, lave à l'eau la solution étherée et extrait le produit de réaction par HCl dilué. De cette solution chlorhydrique on peut précipiter l'amine par NaOH dil.; cette amine, de consistance pâteuse, n'a pu être cristallisée. Pour l'étape suivante on se sert de la solution chlorhydrique que l'on purifie au noir animal. Cette solution est traitée à 0–5° par une solution aqueuse de NaNO<sub>2</sub> en léger excès. La diazotation terminée, on chauffe 1 h au bain-marie, refroidit, extrait à l'éther, lave la solution étherée avec NaOH dil. et à l'eau, sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, évapore le dissolvant et cristallise le résidu dans l'alcool dilué: 1,07 g (34%) de plaquettes jaunes, F. 109–110° (Lit. [7a]: 107–108°; [7b]: 109–110°).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (208,27) Calc. C 86,50 H 5,81% Tr. C 86,66 H 5,91%

La partie du produit de réaction soluble dans NaOH est reprécipitée par HCl: 0,5 g. Le composé phénolique est purifié par cristallisation dans l'alcool dilué, sublimation à 90°/0,02 Torr et recristallisation: bâtonnets légèrement jaunâtres, F. 110–111°. Comme le prouvent l'analyse et une synthèse indépendante [8], ce produit est la diméthyl-4,5-hydroxy-2-benzophénone (VII, R = H). C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (226,28) Calc. C 79,62 H 6,24% Tr. C 79,80 H 6,33%

b) On chauffe à 70°, tout en agitant, le mélange de 10 g d'acide phényl-2-diméthyl-4,5-tétrahydro-2<sup>1</sup>-benzoïque [9] et de 80 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 95%. Du SO<sub>2</sub> se dégage en abondance. Au bout de 10 min on refroidit la solution, coule sur la glace, essore le précipité jaune, lave et sèche: 4 g (45%), F. 97–100°. Après cristallisations dans l'alcool dilué, le produit se présente en feuillets jaunes, F. 109°. Il se révèle identique au produit préparé selon la méthode a) ci-dessus.

*Diméthyl-2,3-fluorène (VIII, R = H).* On dissout à chaud 0,5 g de Na dans 30 ml de diéthylène-glycol pur, ajoute, après refroidissement, 0,3 g de diméthyl-2,3-fluorénone (VI, R = H) et 2 ml d'hydrate d'hydrazine et chauffe le mélange au reflux jusqu'à décoloration. La solution refroidie est versée, sous agitation, dans 100 ml d'eau additionnés de HCl en excès; le précipité floconneux blanc, qui ne s'agglomère que lentement, est essoré, lavé et cristallisé dans l'alcool dilué. Le rendement est à peu près quantitatif. Feuillettes incolores, F. 124–125° (Lit. [7a]: 124–125°; [7b]: 125°; [10]: 125–126°). Le diméthyl-2,3-fluorène est soluble en bleu vert dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Son spectre d'absorption UV. (cyclohexane, 2 · 10<sup>-3</sup>M) a les caractéristiques suivantes (λ en nm, entre parenthèses log ε): maximums 265 (4,35), 295 (3,95), 300 (3,91), 307 (4,14); minimums 236 (3,47), 291 (3,72), 298 (3,87), 303 (3,84).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub> (194,28) Calc. C 92,73 H 7,27% Tr. C 92,67 H 7,17%

*Triméthyl-4,5,4'-bromo-2-benzophénone (IV, R = CH<sub>3</sub>)*. Dans un ballon à trois cols, comme plus haut, on introduit 3 g de AlCl<sub>3</sub> et 30 ml de toluène et fait couler lentement la solution de 5 g de chlorure d'acide III dans 50 ml de toluène; on chauffe le mélange à 65° jusqu'à fin de dégagement de HCl et décompose de la manière usuelle. L'excès de toluène est entraîné à la vapeur d'eau et le résidu, après traitement par NaOH dil., est cristallisé dans l'alcool dilué: 4,95 g (81%). Minces bâtonnets incolores, F. 99–100°. On obtient la même cétone (F. et F. du mélange) en condensant le chlorure de l'acide *p*-toluylque (I, R = CH<sub>3</sub>) avec le bromo-4-xylène-1,2 (II) dans les conditions décrites plus haut pour la condensation du chlorure de benzoyle avec le même bromo-xylène. Rendement: 90%.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>OBr (303,22) Calc. C 63,38 H 4,99 Br 26,36% Tr. C 63,31 H 5,10 Br 26,49%

*Triméthyl-4,5,4'-amino-2-benzophénone (V, R = CH<sub>3</sub>)*. On chauffe en autoclave, comme ci-haut, 8 h à 180–190°, le mélange de 3 g de la cétone ci-dessus, 10 ml d'alcool et 20 ml d'ammoniaque à 25%. On extrait le produit de réaction à l'éther et lave la solution étherée avec HCl dilué. De la solution acide on précipite l'amine par alcalinisation: 1,25 g (53%). Le produit est cristallisé dans l'alcool dilué: fines aiguilles jaunes, F. 111–112°.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON (239,32) Calc. C 80,30 H 7,16 N 5,85% Tr. C 80,51 H 6,97 N 6,01%

*Triméthyl-2,3,6-fluorénone (VI, R = CH<sub>3</sub>)*. On dissout 1 g de l'amine précédente dans HCl à 20%, refroidit à 0–5°, ajoute petit à petit, tout en agitant, une solution de 1 g de NaNO<sub>2</sub> dans 10 ml d'eau et chauffe finalement le mélange à l'ébullition. Du produit de réaction qui se précipite on élimine le dérivé phénolique par NaOH dilué et cristallise le résidu deux fois dans l'alcool dilué: 0,65 g (70%). Aiguilles jaunes, F. 170–171°.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O (222,29) Calc. C 86,45 H 6,35% Tr. C 86,44 H 6,38%

*Triméthyl-2,3,6-fluorène (VIII, R = CH<sub>3</sub>)*. La réduction de la cétone qui précède se fait comme celle de la diméthyl-2,3-fluorénone. Le rendement est aussi presque quantitatif. On cristallise le produit dans l'alcool dilué: feuillets incolores, F. 106°. L'hydrocarbure est soluble en bleu vert dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, 2 · 10<sup>-5</sup>M): maximums 265 (4,35), 289 (3,79), 296 (4,03), 301 (4,00), 306 (4,25); minimums 236 (3,47), 287 (3,77), 291 (3,77), 299 (3,94), 304 (3,94).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub> (208,31) Calc. C 92,25 H 7,75% Tr. C 92,47 H 7,84%

## RÉSUMÉ

Par trois exemples on montre que l'acylation du bromo-4-xylène-1,2 suivant FRIEDEL-CRAFTS se fait en position 5. Le procédé est utilisé pour la synthèse de la diméthyl-2,3 et de la triméthyl-2,3,6-fluorénone, à partir desquelles les hydrocarbures correspondants ont été préparés.

Institut de chimie inorganique et analytique  
Université de Fribourg (Suisse)

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] IV<sup>e</sup> communication: L. CHARDONNENS & A. WÜRMLI, *Helv.* **33**, 1338 (1950).
- [2] A. SCHAARSCHMIDT & J. HERZENBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **53**, 1388 (1920); L. CHARDONNENS & coll., *Helv.* **28**, 593 (1945); **29**, 922 (1946); **32**, 2340 (1949).
- [3] E. GHIGI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **71**, 684 (1938).
- [4] G. STAPLETON & A. I. WHITE, *Chem. Abstr.* **49**, 8968 (1955).
- [5] A. C. FABER & W. T. NAUTA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **62**, 479 (1943).
- [6] I. J. RINKES, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58**, 218 (1939).
- [7] a) W. C. LOTHROP & J. A. COFFMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 2564 (1941); b) S. FUJISE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **71**, 2461 (1938).
- [8] A. H. BLATT, *J. org. Chemistry* **20**, 598 (1955).
- [9] S. FUJISE, Y. HORIUNTI & T. TAKAHASHI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **69**, 2102 (1936).
- [10] K. ALDER & H. F. RICKERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **71**, 379 (1938).