

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 5. Mitteilung: W. v. PHILIPSBORN, R. MONDELLI & M. VISCONTINI, *Helv.* **47**, 1247 (1964).
 [2] E. ABDERHALDEN & H. MURKE, *Z. physiol. Chem.* **247**, 227 (1937).
 [3] C. R. HARRINGTON & S. S. RANDAL, *Biochem. J.* **25**, 1917 (1931).
 [4] W. J. LEANZA & K. PFISTER, *J. biol. Chemistry* **201**, 377 (1953).
 [5] T. KANNEKO, *J. chem. Soc. Japan* **80**, 316 (1959).
 [6] D. F. ELLIOTT, *J. chem. Soc.* **1950**, 62.
 [7] M. VISCONTINI & E. FUCHS, *Helv.* **36**, 660 (1953).
 [8] R. CORNUBERT & J. PHELISSE, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **229**, 460 (1949).

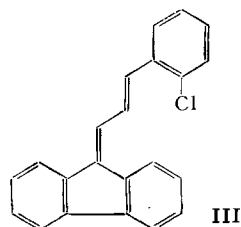
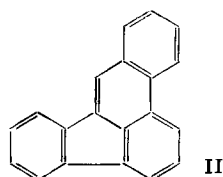
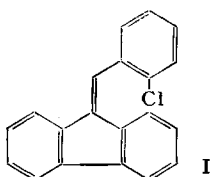
200. Sur l'*o*-chlorobenzylidène-9-fluorène

par Wolfgang Hammer, Thomas Stauner et Louis Chardonnens

(13 VI 66)

Au cours de recherches synthétiques dans le domaine des bis-indéno-fluorènes, l'un de nous [1] avait été amené à préparer divers dérivés du benzo[b]fluoranthène (II). Cet hydrocarbure s'obtient par cyclisation [2] de l'*o*-chlorobenzylidène-9-fluorène (I), qui lui-même est accessible par condensation de l'*o*-chlorobenzaldéhyde sur le fluorène. Les données de la littérature [3] [4] [5] sur cette dernière réaction étant divergentes, nous avons soumis cette dernière à une nouvelle étude, dont les résultats coïncident, à peu de chose près, avec ceux obtenus récemment par FLETCHER et coll. [5].

Si l'on condense selon SIEGLITZ [3] l'*o*-chlorobenzaldéhyde sur le fluorène en milieu éthanolique au moyen d'éthylate de sodium, on isole en petite quantité à l'état cristallisé non pas l'*o*-chlorobenzylidène-9-fluorène (I), mais l'*o*-chlorocinnamylidène-9-fluorène (III), produit jaune, de F. 176°. FLETCHER et coll. ont obtenu le même composé en condensant l'aldéhyde *o*-chlorocinnamique avec le bromure de triphényl-(fluorényl-9)-phosphonium en milieu chloroformique. Nous l'avons obtenu aussi en condensant ce même aldéhyde sur le fluorène en milieu méthanolique au moyen de méthylate de sodium. Sa formation à partir du fluorène et de l'*o*-chlorobenzaldéhyde en milieu éthanolique est due vraisemblablement à la production intermédiaire d'acétaldéhyde, dont on sait [6] qu'il est un produit d'autoxydation de l'alcool en présence d'éthylate de sodium. Cela est appuyé par le fait que l'on obtient aussi III en faisant réagir sur le fluorène, en solution de méthanol en présence de méthylate de sodium, simultanément l'acétaldéhyde et l'*o*-chlorobenzaldéhyde en quantités équimoléculaires, et que, d'autre part, on ne le trouve pas dans le produit de condensation de l'*o*-chlorobenzaldéhyde seul sur le fluorène dans les mêmes conditions. Quant à l'*o*-chlorobenzylidène-9-fluorène (I), il est bien le produit principal de la condensation de l'*o*-chlorobenzaldéhyde avec le fluorène en milieu éthanolique. On le



tire du produit brut de la réaction, une huile brune, par distillation sous vide poussé suivie de cristallisation, avec un rendement en produit pur de 62% de la th. On le prépare cependant plus commodément en opérant la condensation en milieu méthanolique au moyen de méthylate de sodium (rendement 81%).

Partie expérimentale. — Les F. sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr K. EDER, laboratoire microchimique de l'Ecole de Chimie, Université de Genève.

o-Chlorobenzylidène-9-fluorène (I). — a) Selon SIEGLITZ [3], on dissout 4 g de Na dans 200 ml d'alcool absolu, ajoute à chaud 16,6 g de fluorène et, à 60–70°, 14 g d'*o*-chlorobenzaldéhyde. Le précipité jaune cristallin (4 g; F. 176° après cristallisation dans l'acide acétique glacial) qui se forme après quelques h, est l'*o*-chlorocinnamylidène-9-fluorène (III) (voir ci-dessous). Le filtrat est traité par HCl dilué et l'huile brune qui se sépare est distillée sous pression réduite; à 160–170°/0,01 Torr passe un produit jaune pâle qui se solidifie rapidement; on le cristallise dans l'alcool: 17,9 g (62%), F. 71,5°.

b) On introduit dans la solution de 6 g de Na dans 300 ml de méthanol absolu 16,6 g (0,1 mole) de fluorène et 15,4 g (0,11 mole) d'*o*-chlorobenzaldéhyde, et chauffe 8 h au reflux. Le mélange devient jaune et une huile se dépose. On laisse reposer une nuit, décante et concentre la solution au 1/3 de son volume; l'huile qui se sépare à nouveau est jointe à la première et le tout est trituré avec HCl dilué, puis à l'eau. Le produit solidifié est purifié par cristallisation dans l'alcool en présence de noir animal: 23,4 g (81%), F. 70°. Pour l'analyse on le cristallise encore deux fois dans l'alcool: tablettes jaune clair, F. 71,5° (lit. [2]: 70°; [4]: 69–70°; [5]: 59,5–60°).

$C_{20}H_{13}Cl$ (288,78) Calc. C 83,18 H 4,54 Cl 12,28% Tr. C 83,11 H 4,56 Cl 12,26%

Un produit de F. 176° n'est ici pas isolable.

o-Chlorocinnamylidène-9-fluorène (III). — a) On introduit, comme ci-dessus, dans la solution de 6 g de Na dans 300 ml de méthanol absolu 4,8 g (0,11 mole) d'acétaldéhyde, 15,4 g d'*o*-chlorobenzaldéhyde et 16,6 g de fluorène. La solution devient immédiatement orangée et, après quelques min, des cristaux jaunes se séparent: 9,7 g (31%). On les recristallise dans le benzène: F. 178°.

b) On dissout 1 g de fluorène dans la solution de 0,6 g de Na dans 30 ml de méthanol, chauffe à l'ébullition et ajoute 1 g d'aldéhyde *o*-chlorocinnamique [7] dissous dans 3 ml de méthanol. Au bout de quelques min, le produit de réaction se précipite. On laisse reposer quelques h à la température ambiante, essore et cristallise dans le benzène ou l'acide acétique glacial: 0,9 g (48%) d'aiguilles jaunes, F. 178°. L'identité de ce produit avec celui de F. 176°, obtenue selon SIEGLITZ [3] est établie de la manière habituelle.

$C_{22}H_{15}Cl$ (314,82) Calc. C 83,94 H 4,80 Cl 11,26% Tr. C 83,94 H 4,89 Cl 11,39%

SUMMARY

9-*o*-Chlorobenzylidene-fluorene is obtained in good yield from fluorene and *o*-chlorobenzaldehyde by condensation in methanol in the presence of sodium methoxide, while in ethanol containing sodium ethoxide 9-*o*-chlorocinnamylidene-fluorene is formed as a by-product. The latter is absent in the methanol condensation system.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. HAMMER, thèse Fribourg 1963.
- [2] I. G. FARBENINDUSTRIE AG., br. fr. 807 704; E. P. 459 108, Chem. Zbl. 1937 II, 2262.
- [3] A. SIEGLITZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1513 (1919).
- [4] G. M. BADGER & T. M. SPOTSWOOD, J. chem. Soc. 1959, 1635.
- [5] T. L. FLETCHER, M. J. NAMKUNG, J. R. DICE & S. K. SCHAEFER, J. med. Chemistry 8, 347 (1965).
- [6] E. BERGMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 1617 (1930); A. KLI EGL, F. WENG & G. WIEST, *ibid.* 1631.
- [7] K. W. ROSEN MUND & G. WEILER, Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1481 (1923).