

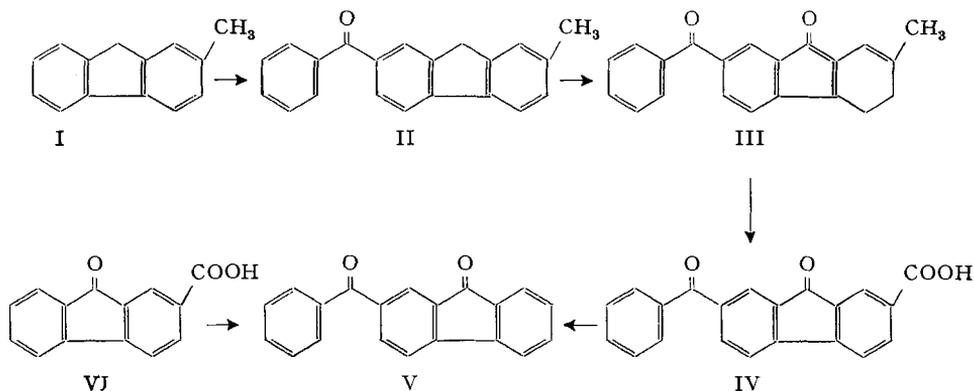
## 141. Sur l'acylation des méthyfluorènes II [1] Benzoylation et acétylation du méthyl-2-fluorène

par Louis Chardonnens et Roland Dousse

(18 V 67)

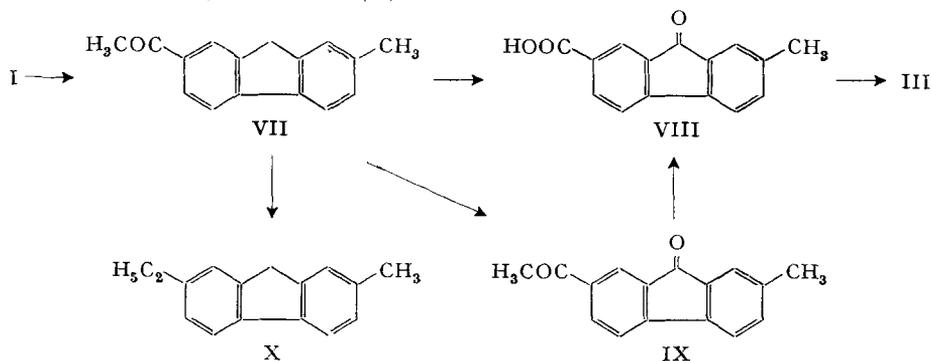
Il a été montré récemment [1] que la benzoylation et l'acétylation du méthyl-1-fluorène suivant FRIEDEL-CRAFTS, en milieu de sulfure de carbone, se font en position 2. Etant donné ce que l'on sait de la réactivité particulière des positions 2 et 7 dans le fluorène, on pouvait s'attendre à ce que la benzoylation et l'acétylation du méthyl-2-fluorène (I), la position 2 étant occupée, se fissent, dans les mêmes conditions, en 7. C'est ce que le présent travail établit.

En condensant dans le sulfure de carbone bouillant, au moyen de chlorure d'aluminium, le chlorure de benzoyle avec le méthyl-2-fluorène, on obtient comme produit unique (rdt 97%) le méthyl-2-benzoyl-7-fluorène (II). La preuve de sa constitution est apportée par les transformations suivantes: son oxydation en 2 étapes fournit, d'abord une méthyl-benzoyl-fluorénone, puis un acide benzoylfluorénonecarboxylique; la décarboxylation de celui-ci aboutit à la benzoyl-2-fluorénone (V), produit connu [2], que nous avons synthétisé cependant de manière indépendante en condensant le chlorure de l'acide fluorénonecarboxylique-2 (VI) avec le benzène. L'oxydation de II a donc donné d'abord la méthyl-2-benzoyl-7-fluorénone (III), puis l'acide benzoyl-7-fluorénonecarboxylique-2 (IV).



Le traitement du méthyl-2-fluorène par l'anhydride acétique dans les mêmes conditions a fourni comme produit unique (rdt 81%) le méthyl-2-acétyl-7-fluorène (VII). Son oxydation par le dichromate de sodium en excès donne en effet un acide dont le chlorure, condensé au benzène, conduit à la méthyl-2-benzoyl-7-fluorénone (III) dont la nature a été établie plus haut. Cet acide est donc l'acide méthyl-2-fluorénone-carboxylique-7 (VIII), et le composé dont il dérive par oxydation est bien VII. A côté de VIII, on obtient aussi la méthyl-2-acétyl-7-fluorénone (IX), qui

d'ailleurs donne VIII par oxydation ultérieure. Réduit selon CLEMMENSEN, VII fournit le méthyl-2-éthyl-7-fluorène (X).



**Partie expérimentale.** – Les F., pris à l'appareil TORTOLI, sont, sauf indication contraire, corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr. K. EDER, laboratoire microchimique de l'École de Chimie, Université de Genève.

*Méthyl-2-benzoyl-7-fluorène (II).* Dans un ballon tricol avec agitateur, réfrigérant efficace et entonnoir à robinet on met en suspension 6 g de  $\text{AlCl}_3$  pulvérisé dans 35 ml de  $\text{CS}_2$  sec. On chauffe au bain d'huile à 67–70° et introduit sous agitation en 2 h la solution de 5,4 g (0,03 mole) de méthyl-2-fluorène [3], 4,25 g (0,03 mole) de chlorure de benzoyle et 3 gouttes de diméthylformamide dans 75 ml de  $\text{CS}_2$ , et chauffe finalement 3 h à reflux. Le produit solide obtenu après le traitement habituel est lavé avec  $\text{NaOH}$  dil., puis à l'eau, séché et cristallisé dans l'acide acétique légèrement dilué: 8,3 g (97% de la théorie). Pour l'analyse on recristallise dans l'alcool (noir animal). Feuillet incolore, F. 125–126°, solubles en jaune vif dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$  (284,36) Calc. C 88,70 H 5,67% Tr. C 88,60 H 5,80%

*Méthyl-2-benzoyl-7-fluorénone (III).* On dissout à chaud 7 g de II dans 110 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ajoute 17 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et chauffe lentement jusqu'à reflux que l'on maintient 2 h. Après refroidissement, on verse dans 300 ml d'eau glacée, essore le précipité, lave à l'eau et sèche à 70°. Une sublimation à 150–153°/0,01 Torr et deux cristallisations dans la benzine (Eb. 130–155°) donnent 6,7 g (91%) de fines aiguilles jaunes, F. 162–164°, solubles en jaune brun dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (298,34) Calc. C 84,55 H 4,73% Tr. C 84,68 H 4,82%

*Acide benzoyl-7-fluorénonecarboxylique-2 (IV).* Dans un ballon tricol avec réfrigérant et agitateur on dissout 5,96 (0,02 mole) de III dans 150 ml de pyridine pure, ajoute 25 ml d'eau, chauffe à 90–94° et introduit sous forte agitation, en 8 portions, 26,5 g de  $\text{KMnO}_4$  finement pulvérisé. On maintient une nuit à 90°, refroidit légèrement, ajoute goutte à goutte une solution saturée de  $\text{NaHSO}_3$  jusqu'à dissolution du  $\text{MnO}_2$  et, après refroidissement, verse dans le mélange de 225 ml de  $\text{HCl}$  conc. et de 250 ml d'eau. Le précipité jaune est essoré, dissous à l'ébullition dans la solution de 2,5 g de  $\text{KOH}$  dans 1,2 l d'eau, et la solution, filtrée et acidulée à chaud par  $\text{HCl}$  dil. Le produit est isolé par centrifugation, lavé et séché à 70°: 3,85 g (58,6%). Pour l'analyse, on cristallise dans la pyridine diluée: feuillet jaune clair, F. 287–288°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (328,32) Calc. C 76,82 H 3,68% Tr. C 76,72 H 3,66%

*Benzoyl-2-fluorénone (V).* On chauffe 4 h à reflux 0,5 g de IV et 0,2 g de chromite de cuivre(II) dans 8 ml de quinoléine, verse après refroidissement dans le mélange de 10 ml de  $\text{HCl}$  conc. et de 30 ml d'eau, essore le précipité, lave à l'eau, extrait le produit de réaction par 40 ml d'alcool bouillant, concentre le filtrat au tiers de son volume et ajoute à froid 100 ml d'eau. On élimine les traces de IV non transformé en traitant le précipité par une solution bouillante de  $\text{KOH}$  à 0,2%, essore à nouveau, lave et sèche. Rdt env. 100%. Pour l'analyse on sublime à 145–148°/0,01 Torr et cristallise dans la pyridine diluée (noir animal). Plaquettes jaunes, F. 172–173°, solubles en jaune foncé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. La littérature [2] mentionnant F. 175–177°, le produit a été analysé.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (284,32) Calc. C 84,49 H 4,25% Tr. C 84,48 H 4,32%

On obtient V aussi à partir de l'acide fluorénonocarboxylique-2 (VI) [4]: au moyen de  $\text{SOCl}_2$  on transforme ce dernier en chlorure et condense celui-ci avec le benzène en présence de  $\text{AlCl}_3$ ; le traitement usuel fournit un produit que l'on purifie comme ci-dessus; F. et F. du mélange 172–173°.

*Méthyl-2-acétyl-7-fluorène (VII)*. Dans un ballon tricol équipé comme pour la préparation de II on met en suspension 8,2 g de  $\text{AlCl}_3$  dans 30 ml de  $\text{CS}_2$ , chauffe à léger reflux et introduit lentement en l'espace de 2 h, sous agitation, la solution de 5,4 g (0,03 mole) de méthyl-2-fluorène dans le mélange de 3,1 g (0,03 mole) d'anhydride acétique et de 80 ml de  $\text{CS}_2$  additionné de 2 gouttes de diméthylformamide. Le traitement ultérieur usuel donne un produit que l'on cristallise dans l'alcool (noir animal): 5,4 g (81%). Pour l'analyse on recristallise dans l'alcool. Feuilletts incolores brillants, F. 125–126°, solubles en jaune verdâtre dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. La solution alcoolique montre une fluorescence bleue en lumière UV. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane,  $3 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda$  en nm, loge entre parenthèses,  $\epsilon$  = épaulement): maximums: 232 (4,05), 240 (3,80), 294e (4,49), 302 (4,55), 309 (4,54), 317 (4,79); minimums: 231 (4,04), 237 (3,75), 249 (3,20), 306 (4,52), 311 (4,53).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$  (222,29) Calc. C 86,46 H 6,35% Tr. C 86,55 H 6,32%

*Acide méthyl-2-fluorénonocarboxylique-7 (VIII) et méthyl-2-acétyl-7-fluorénone (IX)*. On dissout 2 g de VII dans 25 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ajoute 2 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , chauffe 2 min à reflux, refroidit légèrement, ajoute de nouveau 2 g d'oxydant, chauffe 15 min à reflux et introduit de la même manière 4 nouvelles portions de 2 g de dichromate. On fait ensuite s'écouler par le réfrigérant 7 ml d'anhydride acétique, chauffe encore 5 h à reflux, concentre de moitié et verse dans 150 ml d'eau froide. Le précipité, isolé par centrifugation, est lavé à l'eau et traité par 200 ml d'une solution bouillante de KOH à 2%; on essore l'insoluble (0,3 g) après refroidissement et acidule le filtrat: 1,75 g de VIII que l'on purifie par sublimation à 225–230°/0,01 Torr et cristallisation dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Aiguilles jaunes, F. 317–318° (non corr.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (238,25) Calc. C 75,62 H 4,23% Tr. C 75,64 H 4,27%

Le produit insoluble dans KOH à 2% est la *méthyl-2-acétyl-7-fluorénone (IX)*, produit intermédiaire de l'oxydation. On le cristallise dans la pyridine très diluée: aiguilles jaunes, F. 156–157°. On l'obtient comme produit principal si l'on oxyde VII avec la quantité calculée de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (oxydé avec un grand excès de dichromate, IX donne, à son tour, VIII presque quantitativement).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (236,28) Calc. C 81,34 H 5,12% Tr. C 81,31 H 5,24%

Par condensation de l'acide méthyl-2-fluorénonocarboxylique-7 (VIII) avec le benzène on obtient la méthyl-2-benzoyl-7-fluorénone (III) décrite plus haut. On chauffe 2 h à reflux le mélange de 1,2 g de VIII et de 10 ml de  $\text{SOCl}_2$ , élimine l'excès de celui-ci au bain-marie sous pression réduite, dissout le résidu dans 20 ml de benzène, ajoute 1 goutte de diméthylformamide et 0,1 g de  $\text{AlCl}_3$ , chauffe  $\frac{1}{2}$  h sous agitation à 73–76°, introduit encore, à  $\frac{1}{2}$  h d'intervalle, 4 portions de 0,2 g de  $\text{AlCl}_3$  et chauffe finalement 4 h à 75–78°. Après le traitement usuel, on épuise le produit brut par le mélange bouillant de 100 ml de NaOH à 2% et de 10 ml d'alcool, essore et sèche: 1,1 g (73%). On purifie le produit par distillation lente sous 0,01 Torr et cristallisation dans l'alcool. Aiguilles jaunes, F. et F. du mélange 161–163°.

*Méthyl-2-éthyl-7-fluorène (X)*. On chauffe  $\frac{1}{2}$  h à reflux le mélange de 8 ml de HCl conc., 2 ml d'eau, 35 ml d'alcool, 2,5 g de VII et 10 g de zinc amalgamé (préparé [1] comme pour l'obtention de l'isomère méthyl-1-éthyl-2-fluorène), introduit goutte à goutte en l'espace de 2 h, en maintenant l'ébullition, le mélange de 20 ml de HCl conc. et de 30 ml d'alcool, chauffe encore 1 h à reflux, concentre à la moitié du volume, refroidit et ajoute 75 ml d'eau. Du précipité essoré et lavé on extrait le produit de réduction par 50 ml d'alcool bouillant et concentre le filtrat à petit volume: 2,0 g (85%) de X cristallisent au refroidissement. On purifie le produit par sublimation à 95–98°/0,01 Torr et cristallisation dans l'acide acétique dilué. Feuilletts incolores brillants, F. 119–120°, insolubles dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane,  $3 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda$  en nm, loge entre parenthèses,  $\epsilon$  = épaulement): maximums: 262e (4,44), 267 (4,50), 278 (4,36), 295 (3,99), 299e (3,93), 307 (4,04); minimums: 235 (3,56), 276 (4,35), 290 (3,88), 303 (3,88).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$  (208,31) Calc. C 92,26 H 7,74% Tr. C 92,23 H 7,69%

## SUMMARY

Benzoylation and acetylation of 2-methyl-fluorene according to FRIEDEL-CRAFTS in carbon disulfide with aluminium chloride yielded the corresponding 7-acylderivatives. By oxydation the benzoyl derivative gave 7-benzoyl-9-oxo-fluorene-2-carboxylic acid, which was decarboxylated to the known 2-benzoyl-9-oxo-fluorene. By reduction according to CLEMMENSEN the acetyl derivative gave 2-methyl-7-ethyl-fluorene.

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

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] 1ère communication: L. CHARDONNENS & R. DOUSSE, *Helv.* 50, 321 (1967).  
[2] M. FORTNER, *Mh. Chem.* 23, 921, 926 (1902); 25, 443 (1904); A. DANSI & A. SEMPRONJ, *Gazz. chim. ital.* 64, 218 (1934).  
[3] E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, Y. HIRSHBERG, E. LOEWENTHAL, B. PULLMAN & A. PULLMAN, *Bull. Soc. chim. France*, 1951, 679.  
[4] *Organic Syntheses*, Collective Volume III, 420 (1955).

## 142. Die Bestimmung von Nanogramm-Mengen Quecksilber aus Lösungen durch ein flammenloses atomares Absorptionsverfahren

von H. Brandenberger und H. Bader

(6. V. 67)

Trotzdem das Prinzip der atomaren Absorptionsanalyse schon seit KIRCHHOFF und BUNSEN bekannt ist [1], wurden seine Vorteile als Analysenverfahren für das chemische Laboratorium erst vor einem Jahrzehnt erkannt [2]. Seither aber hat sich die Methode zu einem der wichtigsten, selektivsten und empfindlichsten Verfahren in der anorganischen Analytik entwickelt, das heute bereits für die Bestimmung von über 60 Elementen angewandt werden kann (s. z. B. [3]).

In dieser Technik muss eine verdünnte atomare Population photometrisch so analysiert werden wie in der molekularen Absorptionsspektrophotometrie eine verdünnte Lösung von Molekeln. Um die gewünschte Atom-Population zu erzeugen, ist bisher in den meisten Anwendungsverfahren das Versprühen von Lösungen anorganischer oder organischer Verbindungen in eine Flamme verwendet worden. Letztere hat die Funktion, durch Verdampfung der Lösung und Dissoziation deren Inhaltstoffe das zu bestimmende Element in atomarer Form freizusetzen; ausserdem bildet sie den «Behälter» oder die «Absorptionszelle» für die atomare Population.

Schon immer ist erkannt worden, dass die Flamme keine ideale «Absorptionszelle» für die atomare Analyse darstellt, und andere Lösungen sind vorgeschlagen und teilweise auch – allerdings bisher noch nie kommerziell – realisiert worden. An dieser Stelle möchten wir lediglich die «sputtering chamber» von WALSH [4] sowie die Möglichkeit der Verdampfung des Analysengutes in einem Hochtemperaturofen (KING-Ofen oder entsprechende Modifikationen [5]) oder in einem elektrischen Funken [6] erwähnen. Auch das bekannte Quecksilberdampf-Messgerät nach KRÜGER [7] ist ein flammenloses atomares Absorptionsphotometer. Es benützt die Tatsache, dass Queck-