

Die Molekeln werden durch Photonen aus einer offenen He-Gasentladung ($584 \text{ \AA} = 21,21 \text{ eV}$) ionisiert. Die Photoelektronen werden in einem elektrostatischen Sektorfeld entsprechend ihrer kinetischen Energie abgelenkt (Fokussierungswinkel des Analysators $\pi/\sqrt{2}$, Radius 5,0 cm, Auflösung 0,02 eV bei 5,46 eV kinetischer Energie). Die Ordinate der PE.-Spektren entspricht der Zählrate der Photoelektronen in arbiträren Einheiten. Der Intensitätsabfall nach höheren Ionisationspotentialen ist teilweise apparativ bedingt. Alle Ionisationspotentiale wurden anhand der Signale eines Ar/Xe-Gemisches als internem Standard geeicht.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.120.69 SR des *Schweizerischen Nationalfonds*. Den Firmen *J. R. Geigy SA* und *Ciba AG* (Basel) danken wir für ihre Unterstützung.

Schliesslich dankt *J. Haink* der *Duisberg-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums und *Else Kloster-Jensen* der *Universität Oslo* für den ihr zugestandenen Urlaub.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. A. Hashmall & E. Heilbronner*, *Angew. Chem.* **82**, 320 (1970).
- [2] *E. Heilbronner, V. Hornung & Else Kloster-Jensen*, *Helv.* **53**, 331 (1970).
- [3] *C. Baker & D. W. Turner*, *Chem. Commun.* **1967**, 797; *Proc. Roy. Soc. A308*, 19 (1968).
- [4] *E. Heilbronner, V. Hornung & K. A. Muszkat*, *Helv.* **53**, 347 (1970).
- [5] *T. Koopmans*, *Physica* **1**, 104 (1934); *W. G. Richards*, *J. Mass. Spectrom. and Ion Physics* **2**, 419 (1969).
- [6] *C. E. Moore (-Sitterley)*, «Atomic Energy Levels», U.S. Bureau of Standards, Circular 467, Vol. 1 bis 3 (1949, 1952, 1958).
- [7] *E. Heilbronner & H. Bock*, «Das HMO-Modell und seine Anwendung», Band I, Seite 200, Band II, Seite 178, Verlag Chemie, Weinheim 1969, 1970.
- [8] *D. C. Frost, C. A. McDowell & D. A. Vroom*, *J. chem. Physics* **46**, 4255 (1967); *W. C. Price, ibid.* **4**, 539, 547 (1936).
- [9] *G. R. Hunt & M. K. Wilson*, *J. chem. Physics* **34**, 1301 (1961).
- [10] *J. K. Brown & J. K. Taylor*, *Proc. chem. Soc* **1967**, 13.
- [11] *Else Kloster-Jensen, C. Pascual & J. Vogt*, in Vorbereitung.
- [12] *H. G. Viehe & E. Franchimont*, *Chem. Ber.* **95**, 319 (1962).
- [13] *L. A. Bashford, H. J. Emeléus & H. V. A. Briscoe*, *J. chem. Soc.* **1938**, 1358.
- [14] *Else Kloster-Jensen*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 5323.
- [15] *T. H. Vaughn & J. A. Nieuwland*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 787 (1932).
- [16] *D. W. Turner*, *Proc. Roy. Soc. A307*, 15 (1968).

125. Sur l'acylation des méthylfluorènes IV [1]

Benzoylation du méthyl-4-fluorène

par **Louis Chardonens, Roland Dousse et Ernő Horwath**

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

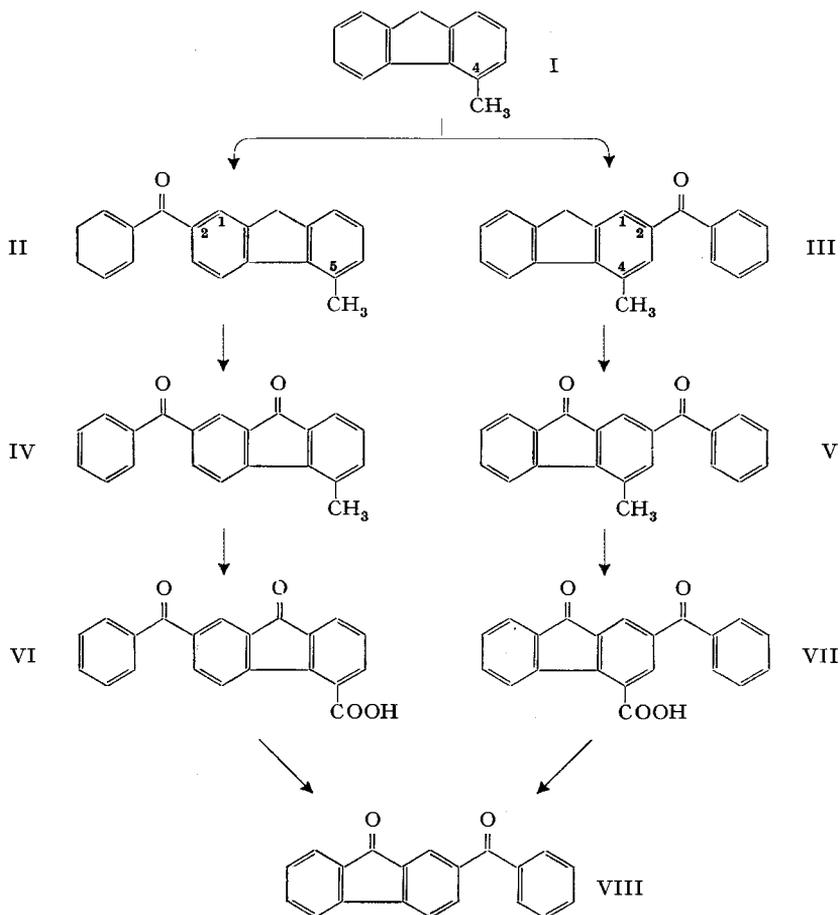
(11 V 70)

Summary. Benzoylation of 4-methylfluorene according to *Friedel-Crafts* in carbon disulfide with aluminium chloride yielded two benzoyl derivatives: 5-methyl-2-benzoyl-fluorene (II) (major product), and 4-methyl-2-benzoyl-fluorene (III). By oxidation II and III gave the corresponding 9-oxo-derivatives, the structure of the last compounds being proved by an independent way.

Dans les publications antérieures de cette série, il a été montré que la benzoylation du méthyl-1-fluorène selon *Friedel-Crafts* en milieu de sulfure de carbone se fait en position 2 [2]; celle du méthyl-2-fluorène, en position 7 [3]; et celle du méthyl-3-

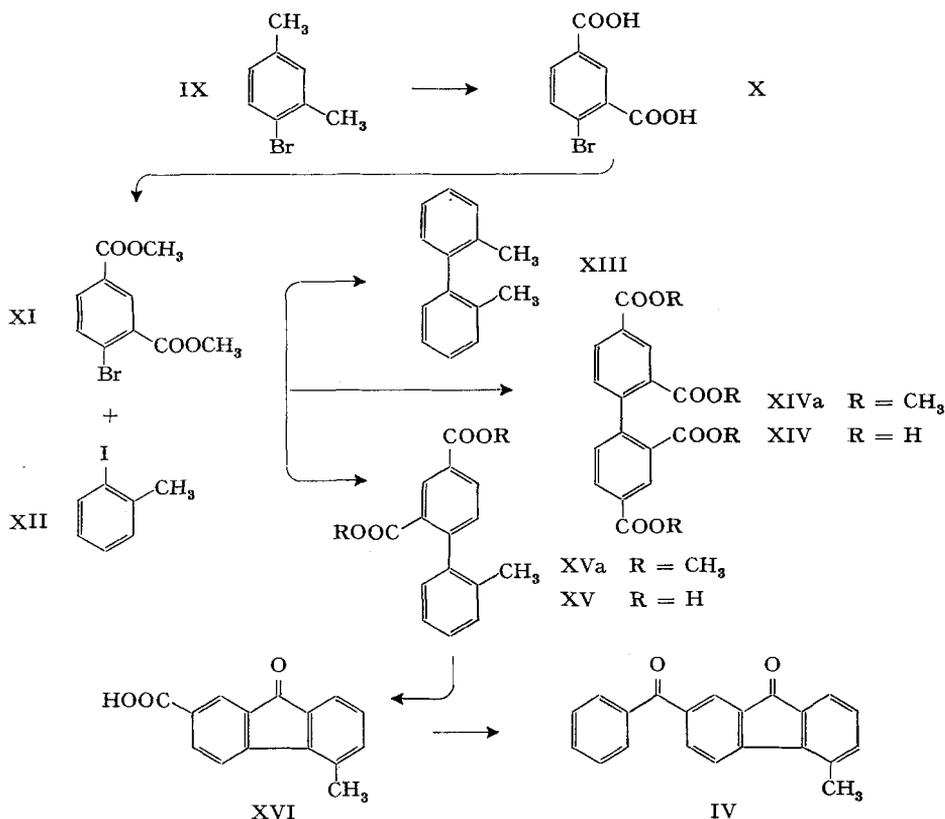
fluorène, en position 2 [1]. La benzoylation du méthyl-4-fluorène (I), où les deux positions réactives 2 et 7 sont libres, devait vraisemblablement donner, dans les mêmes conditions, deux isomères, le méthyl-4-benzoyl-7-fluorène (II) (méthyl-5-benzoyl-2-fluorène en nomenclature rationnelle) et le méthyl-4-benzoyl-2-fluorène (III), et l'on pouvait présumer, la position 2 étant rendue moins réactive par le méthyle en 4, que la formation de II serait favorisée.

En condensant dans le sulfure de carbone à l'ébullition, au moyen de chlorure d'aluminium, le chlorure de benzoyle avec le méthyl-4-fluorène (I), on obtient en fait avec un rendement de 80,4% de la théorie un mélange de deux produits dont l'analyse correspond à la formule d'un méthyl-benzoyl-fluorène. On peut les séparer, non sans peine, par cristallisation fractionnée dans l'acétone diluée: le moins soluble est en feuillets incolores, F. 126–127°, le plus soluble (obtenu en quantité environ double) est en aiguilles incolores, F. 108–110°. Nous attribuons au produit principal, de F. 108–110°, la constitution du méthyl-5-benzoyl-2-fluorène (II), au produit secondaire, de F. 126–127°, celle du méthyl-4-benzoyl-2-fluorène (III). Ils résultent donc de la benzoylation de I soit en 7 (\rightarrow II) soit en 2 (\rightarrow III). Cela ressort des transformations



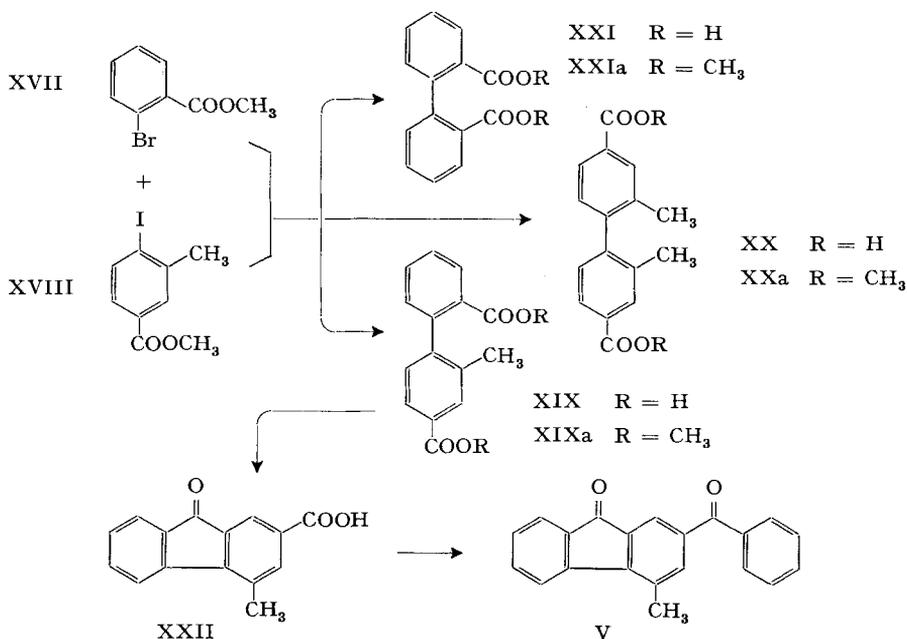
suivantes. L'oxydation au dichromate de sodium en milieu acétique les transforme presque quantitativement en les méthyl-benzoyl-fluorénones correspondantes: selon l'hypothèse émise plus haut, II donne la méthyl-5-benzoyl-2-fluorénone (IV), et III, la méthyl-4-benzoyl-2-fluorénone (V); celles-ci, par oxydation en tube scellé par l'acide nitrique dilué, fournissent, respectivement, l'acide benzoyl-2-fluorénone-carboxylique-5 (VI) et l'acide benzoyl-2-fluorénone-carboxylique-4 (VII); ces derniers produits donnent tous deux par décarboxylation la benzoyl-2-fluorénone (VIII), connue [3].

Les constitutions admises ci-dessus pour II et III découlent de synthèses (indépendantes) de leurs produits d'oxydation respectifs IV et V. Pour la synthèse de IV, on part de l'*o*-iodotoluène (XII) et du bromo-4-isophtalate de méthyle (XI), cet ester étant obtenu par oxydation du bromo-4-xylène-1,3 (IX) en acide bromo-4-isophtalique (X), suivie d'estérification. La condensation de XI avec un excès de XII, au moyen de poudre de cuivre suivant *Ullmann*, conduit à un mélange de diméthyl-2,2'-biphényle (XIII) (*o,o'*-bitolyle), de tétra-méthoxycarbonyl-2,2',4,4'-biphényle (XIVa) et de di-méthoxycarbonyl-2,4-méthyl-2'-biphényle (XVa). Un premier fractionnement jusqu'à 134° sous 18 Torr élimine l'*o,o'*-bitolyle ainsi que les produits de départ qui n'ont pas réagi. Il passe ensuite, vers 170-175° sous 0,35 Torr, une huile visqueuse que l'on ne réussit pas à fractionner plus avant. On la soumet



à une saponification alcaline et obtient, après acidulation, un mélange contenant en majeure partie l'acide méthyl-2'-biphényl-dicarboxylique-2,4 (XV). L'acide tétracarboxylique XIV, qui accompagne peut-être XV, n'a pas pu être isolé; comme il est assez soluble déjà dans l'eau froide [4], la cristallisation de XV dans l'alcool dilué en élimine facilement les traces éventuellement présentes. Traité par l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, XV est cyclisé en acide méthyl-5-fluorénone-carboxylique-2 (XVI), dont le chlorure, condensé avec le benzène suivant *Friedel-Crafts*, donne la méthyl-5-benzoyl-2-fluorénone (IV). Cette dernière est identique au corps obtenu par oxydation du produit principal, F. 108–110°, de la benzylation du méthyl-4-fluorène. L'attribution de la formule du méthyl-5-benzoyl-2-fluorène (II) au produit principal se trouve ainsi justifiée.

Pour la synthèse de V, on part des *o*-bromobenzoate de méthyle (XVII) et méthyl-3-iodo-4-benzoate de méthyle (XVIII). Ce dernier s'obtient par estérification de l'acide correspondant, qui est connu [5] [6], que l'on prépare le mieux, en 2 étapes, à partir de l'acide méthyl-3-nitro-4-benzoïque commercial. En condensant XVII et XVIII par chauffage avec de la poudre de cuivre, on obtient un mélange de diméthoxycarbonyl-2',4-méthyl-2-biphényle (XIXa), de di-méthoxycarbonyl-4,4'-diméthyl-2,2'-biphényle (XXa) et de biphénate de méthyle (XXIa). Après extraction au chloroforme et élimination du dissolvant, on fractionne le résidu sous vide croissant. Jusqu'à 100°/1 Torr, il ne passe pratiquement que les produits de départ qui n'ont pas réagi. La fraction la plus importante passe entre 100° et 170° sous 0,6 Torr et se solidifie bientôt; ce qui distille entre 170° et 180° ne se solidifie que lentement et incomplètement. Les deux fractions sont saponifiées séparément par de l'alcali. Les mélanges d'acides qui en résultent sont traités à chaud par l'anhydride acétique qui transforme l'acide biphénique (XXI) en son anhydride, facilement séparable. Le



mélange des acides XIX et XX qui ne s'anhydrirent pas dans ces conditions, est sublimé sous vide poussé, et le produit sublimé, cristallisé dans le chlorobenzène. On obtient ainsi l'acide méthyl-2-biphényl-dicarboxylique-2',4 (XIX) en cristaux incolores, F. 248–250° (rendement 44% par rapport à l'ester XVIII); l'acide XX n'a pu être isolé. Chauffé dans de l'acide sulfurique concentré, XIX est cyclisé en acide méthyl-4-fluorénone-carboxylique-2 (XXII), dont on condense finalement le chlorure avec le benzène au moyen de chlorure d'aluminium. La méthyl-4-benzoyl-2-fluorénone (V) qui en résulte est identique au produit obtenu par oxydation du produit secondaire de la benzoylation du méthyl-4-fluorène, ce qui confirme la constitution proposée plus haut pour ce produit secondaire.

Partie expérimentale

Les F. jusqu'à 300° (appareil de *Tottoli*) sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr *K. Eder*, laboratoire microchimique de l'École de Chimie, Université de Genève.

Méthyl-4-fluorène (I). Ce composé peut s'obtenir de différentes manières [7] [8] [9]. Nous l'avons préparé selon *Bergmann* [10], en deux étapes, à partir de l'indène et du pentadiène-1,3. Rdt. 24%, F. 68–69° (lit. [8]: F. 69–70°; [9]: F. 70–72°; [7]: F. 71–72°).

Méthyl-5-benzoyl-2-fluorène (II) et méthyl-4-benzoyl-2-fluorène (III). Dans un ballon tricol avec agitateur, réfrigérant efficace et entonnoir à robinet, on met en suspension 7 g de AlCl_3 pulvérisé dans 35 ml de CS_2 sec, chauffe au bain d'huile à 60–68°, introduit sous agitation, en 2 h, la solution de 6,3 g (0,035 mole) de méthyl-4-fluorène et de 4,9 g (0,035 mole) de chlorure de benzoyle dans 85 ml de CS_2 additionnés de 2 gouttes de diméthylformamide, et chauffe finalement 6 h à 65–67°, tout en agitant. Après décomposition par l'eau glacée et élimination du CS_2 , on reprend le produit de réaction, huileux, par deux fois 100 ml d'éther, sèche sur Na_2SO_4 , évapore le solvant et distille le résidu au bain métallique à 275–280°/0,01 Torr. Le distillat se solidifie; il est repris par 60 ml d'alcool, et la solution, abandonnée une nuit à la cristallisation; on obtient après traitement des liqueurs-mères 8 g (80,4%) de mélange presque incolore des isomères II et III. On dissout le tout dans 120 ml d'acétone, refroidit la solution à 15° sous agitation et introduit goutte à goutte, en maintenant à 15°, 17 ml d'eau froide. Après 5 min on essore les cristaux formés et les sèche au dessiccateur: 2,7 g d'un produit A, que l'on recristallise dans l'alcool faiblement dilué (noir animal); feuillets incolores, F. 126–127°. A la liqueur-mère aquo-acétonique du produit précédent on ajoute lentement 65 ml d'eau froide, essore après 10 min le précipité cristallin et sèche au dessiccateur: 5,2 g d'un produit B que l'on recristallise dans l'acétone diluée: petites aiguilles incolores, F. 108–110°. Les deux produits se dissolvent en jaune vif dans H_2SO_4 conc.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$	Calc.	C 88,70	H 5,67%	
(284,36)	Tr. (A)	C 88,75	H 5,65%	(B) C 88,91 H 5,74%

Nous attribuons (v. plus haut et partie exp.) au produit A la constitution du méthyl-4-benzoyl-2-fluorène (III) et au produit B celle du méthyl-5-benzoyl-2-fluorène (II).

Méthyl-5-benzoyl-2-fluorénone (IV). On dissout 2 g de II (= B, F. 108–110°) dans 30 ml d'acide acétique glacial, ajoute 6 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. On verse ensuite dans 150 ml d'eau froide et essore le précipité; rdt. quasi quantitatif. On cristallise deux fois dans l'alcool faiblement dilué: aiguilles jaunes, F. 165–166°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (298,34)	Calc.	C 84,55	H 4,73%	Tr. C 84,69	H 4,91%
---	-------	---------	---------	-------------	---------

Méthyl-4-benzoyl-2-fluorénone (V). On oxyde III (= A, F. 126–127°) de la même manière que II. Le produit brut est distillé lentement à 155–160°/0,01 Torr, et le distillat, cristallisé dans la pyridine diluée: aiguilles jaune brillant à nuance verte, F. 149–150°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (298,34)	Calc.	C 84,55	H 4,73%	Tr. C 84,49	H 4,87%
---	-------	---------	---------	-------------	---------

Acide benzoyl-2-fluorénone-carboxylique-5 (VI). On chauffe en tube scellé 2 h 1/2 à 160–165° le mélange de 0,5 g de IV et de 4,25 ml de HNO_3 ($D = 1,10$). Après refroidissement, on reprend le produit de réaction, solidifié, par 150 ml d'une solution bouillante de NaOH à 1%, filtre à chaud

et acidule le filtrat par HCl 2N: 480 mg. Après distillation lente à 228–232°/0,01 Torr et cristallisation dans l'acide acétique légèrement dilué, on obtient des microcristaux jaunes, F. 183–184°.

$C_{21}H_{12}O_4$ (328,32) Calc. C 76,83 H 3,68% Tr. C 76,74 H 3,85%

Acide benzoyl-2-fluorénone-carboxylique-4 (VII). On chauffe de même en tube scellé, 2 h 1/2 à 165–168°, 1 g de V avec 8,5 ml de HNO_3 ($D = 1,10$). Le produit d'oxydation est repris par 250 ml de NaOH à 2%; on traite la solution au noir animal, filtre à chaud et acidule le filtrat par HCl: 920 mg. Après sublimation à 215–220°/0,01 Torr et recristallisation dans l'acide acétique dilué, aiguilles jaune pâle, F. 228–230°.

$C_{21}H_{12}O_4$ (328,32) Calc. C 76,83 H 3,68% Tr. C 76,72 H 3,74%

Benzoyl-2-fluorénone (VIII) par décarboxylation de VI ou de VII: à 250 mg de produit de départ on ajoute 5 ml de quinoléine et 100 mg de chromite de cuivre (II) et chauffe 2 à 3 h à reflux. On verse le mélange refroidi dans 25 ml d'eau additionnés de 7 ml de HCl conc., essore, lave à l'eau, reprend par 100 ml d'alcool chaud (noir animal), filtre, distille le dissolvant et traite le résidu par une solution bouillante de NaOH à 1%. L'insoluble (200 mg) est distillé lentement à 195–200°/0,01 Torr puis recristallisé dans l'alcool: bâtonnets aplatis jaunes, F. 172–173°. Les deux produits obtenus respectivement à partir de VI et de VII ont même F.; F. du mélange sans dépression. Ils sont identiques aussi à un échantillon de VIII préparé de manière indépendante [3].

Acide bromo-4-isophthalique (X): obtenu par oxydation du bromo-4-xylène-1,3 (IX), soit au permanganate [11], soit à l'acide nitrique [12]. Modifiant un peu la méthode de la littérature [11], nous avons dissous 10 g de bromo-4-xylène-1,3 (*Fluka*) dans 45 ml de pyridine très pure (rendue stable à l'oxydation par reflux sur $KMnO_4$), chauffé à ébullition douce et ajouté, tout en agitant, par portions de 2 g, 36 g (environ 5% d'excès) de $KMnO_4$ finement pulvérisé, avec chaque fois 2 à 3 ml d'eau. L'oxydation terminée, on ajoute par petites portions une solution de $NaHSO_3$ jusqu'à dissolution du MnO_2 et acidule par HCl dil. jusqu'à précipitation complète du produit d'oxydation, que l'on essore, lave à l'eau et reprend par une solution diluée de Na_2CO_3 ; on filtre si c'est nécessaire et acidule le filtrat par HCl. Le précipité est essoré, séché à 95° (11,2 g; F. 288–291°) et cristallisé dans l'alcool: 9,9 g (68%); F. 300–301° (lit. [11]: F. 283°; [12]: F. 292°). Un produit plus pur encore est obtenu par sublimation sous 0,01 Torr: un peu de produit incomplètement oxydé passe à 135° et le diacide X, à 250°. On répète la sublimation et cristallise finalement dans l'alcool: microcristaux incolores, F. 307–309°.

$C_8H_5BrO_4$ (245,04) Calc. C 39,21 H 2,06 Br 32,61% Tr. C 39,29 H 2,15 Br 32,81%

Bromo-4-isophthalate de méthyle (XI). On chauffe à reflux jusqu'à dissolution complète 20 g de X le plus pur avec 100 ml de $SOCl_2$ additionnés d'une goutte de diméthylformamide et poursuit le chauffage encore 1 h. On distille l'excès de $SOCl_2$ au bain-marie, et le résidu, sous le vide de la trompe à eau: 21,3 g; Eb. 163–168°/18 Torr. Refroidi à la glace, le chlorure d'acide se solidifie; on le dissout dans 100 ml de méthanol anhydre et chauffe 8 h à reflux. En concentrant la solution jusqu'à saturation, le diester se sépare, sous forme d'une huile qui cristallise au refroidissement: 17,8 g; F. 57–58°. Par concentration de la liqueur-mère, on recueille encore 2 g de produit, F. 56°. Rdt. global: 89%. Pour l'analyse, on recristallise dans le méthanol: bâtonnets ou prismes irréguliers incolores.

$C_{10}H_9BrO_4$ (273,09) Calc. C 43,98 H 3,32 Br 29,26% Tr. C 44,11 H 3,34 Br 29,31%

Acide méthyl-2'-biphényl-dicarboxylique-2,4 (XV). Le diester méthylique de cet acide, soit XVa, se forme, à côté d'autres produits, dans la condensation selon *Ullmann* de XI avec l'*o*-iodotoluène (XII). Dans un ballon muni d'un tube réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'un tube adducteur de gaz, on chauffe au bain d'huile lentement jusqu'à 180°, tout en agitant et sous courant d'azote, le mélange intime de 10 g de XI avec 40 g (environ 5 fois la quantité calculée) d'*o*-iodotoluène (*Fluka*) et 50 de poudre de cuivre (*Venus Kupfer 55 UP*). A 180°, le mélange se prend en une masse dure qui empêche toute agitation. On élève progressivement la température jusqu'à 200–210°, où on la maintient 1 h, puis en l'espace d'une 1/2 h, jusqu'à 230°. Après refroidissement, on extrait la masse par le chloroforme au *Soxhlet*, élimine le solvant au bain-marie et fractionne le résidu par distillation sous vide. Sous 18 Torr, une portion notable passe, jusqu'à 134°; elle contient sans doute, à côté des produits de départ qui n'auraient réagi, l'*o*,*o'*-bitolyle (XIII) formé aux dépens de XII; cette portion n'a pas été étudiée plus avant. En baissant la pression jusqu'à 0,3–0,4 Torr, on recueille entre 134° et 175° (la majeure partie entre 170° et 175°)

un liquide visqueux. On le reprend par une solution de 12 g de NaOH dans le mélange de 150 ml de méthanol et de 20 ml d'eau, chauffe 6 h à reflux, distille le méthanol sous pression réduite, dilue avec 100 ml d'eau et, après refroidissement, acidule par HCl dil. Le précipité blanc (6,4 g 68% après lavage et séchage, F. 230–233°) est l'acide XV presque pur. L'acide biphenyl-tétracarboxylique-2,2',4,4' (XIV) qui l'accompagnait peut-être, a dû rester dans les eaux-mères vu qu'il est assez soluble dans l'eau froide [4]. Pour l'analyse, on cristallise XV dans l'alcool dilué en présence de noir animal.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256,26) Calc. C 70,31 H 4,72% Tr. C 70,37 H 4,80%

Acide méthyl-5-fluorénone-carboxylique-2 (XVI). On dissout à froid 1 g de XV dans 25 ml de H_2SO_4 conc. et abandonne la solution, rouge foncé, 2 h à la température ordinaire. On coule sur de la glace pilée et essore le précipité jaune. Après lavage à l'eau, on le dissout à chaud dans NaOH dil. et verse la solution – filtrée le cas échéant – dans HCl dil. en excès. Le précipité est repris tel quel par l'alcool bouillant; XVI cristallise au refroidissement: 0,65 g (70%) après traitement des eaux-mères. Microcristaux jaune pâle, F. 312,5–313,5°.

$C_{15}H_{10}O_3$ (238,25) Calc. C 75,62 H 4,23% Tr. C 75,77 H 4,42%

Méthyl-5-benzoyl-2-fluorénone (IV). On transforme de la manière usuelle, au moyen de $SOCl_2$, 950 mg d'acide XVI en chlorure. Après élimination du $SOCl_2$ en excès, on dissout le chlorure d'acide dans 30 ml de benzène, ajoute en agitant 0,6 g de $AlCl_3$ pulvérisé et chauffe 2 h à 70° au reflux. Après décomposition à l'eau glacée additionnée de HCl et élimination du benzène à la vapeur d'eau, on traite le résidu par une solution diluée chaude de NaOH; l'acide XVI, dont le chlorure n'aurait pas réagi, se dissout; on en récupère par acidulation 600 mg, F. 306–309°. La partie insoluble dans l'alcali, lavée et séchée, est dissoute dans le benzène, et la solution, après séchage sur $CaCl_2$, filtrée sur Al_2O_3 . L'évaporation du filtrat fournit 300 mg (68%, compte tenu de XVI récupéré) de la dicéto IV, F. 165°. Par cristallisation dans l'alcool faiblement dilué (noir animal) on obtient des aiguilles jaunes, F. 170–171°.

$C_{21}H_{14}O_2$ (298,34) Calc. C 84,55 H 4,73% Tr. C 84,56 H 4,61%

Malgré la différence des F. on ne peut douter de l'identité de ce produit et de celui, mentionné plus haut, de même formule mais de F. 165–166°; le F. du mélange est en effet 166–168°. La divergence est due vraisemblablement à la séparation encore imparfaite des deux produits II et III de la benzylation du méthyl-4-fluorène, décrite au début de ce travail, le défaut de pureté se transmettant aux produits d'oxydation respectifs IV et V.

La méthyl-5-benzoyl-2-fluorénone (IV) s'obtient aussi en une étape à partir du diacide XV: on chauffe 1 h à reflux le mélange de 500 mg de XV et de 20 ml de $SOCl_2$, distille l'excès de $SOCl_2$ au bain-marie sous pression réduite, ajoute au résidu jaune 20 ml de benzène et, tout en agitant, 0,6 g de $AlCl_3$. On termine la réaction en chauffant 2 h à 75°. Par traitement ultérieur comme décrit ci-dessus on obtient 520 mg de produit insoluble dans l'alcali, F. 164–167°. Une cristallisation dans l'alcool légèrement dilué fournit 420 mg (72%) de IV en aiguilles jaunes, F. 169–171°.

Méthyl-3-iodo-4-benzoate de méthyle (XVIII). L'acide correspondant a déjà été obtenu par oxydation partielle, soit de l'iodo-4-xylène-1,3 par l'acide nitrique [5], soit de l'iodo-4-méthyl-3-éthyl-benzène par l'anhydride chromique [6]. Nous l'avons préparé à partir de l'acide méthyl-3-nitro-4-benzoïque (*Fluka*): on réduit celui-ci en milieu alcoolique par l'étain et l'acide chlorhydrique en se basant sur les indications de *Beilstein & Kreisler* [13]; l'acide méthyl-3-amino-4-benzoïque obtenu (60%; F. 169–170°) est converti en acide méthyl-3-iodo-4-benzoïque selon la méthode classique; rdt. 50%; F. 222° (lit. F. 214–215°). Pour obtenir l'ester XVIII on dissout 6,6 g d'acide dans 50 ml de méthanol absolu, ajoute 0,6 ml de H_2SO_4 conc. et chauffe 8 h à reflux. Après concentration à petit volume, l'ester se sépare, cristallin: 4,7 g, F. 61–62°; une nouvelle concentration en fournit encore 1,4 g, F. 58–60°. Rdt. global 87,7%. Pour l'analyse, on distille l'ester sous vide (Eb. 103–106°/0,35 Torr) et cristallise dans le méthanol: feuillets brillants, F. 61–62°.

$C_9H_9IO_2$ (276,07) Calc. C 39,16 H 3,29 I 45,97% Tr. C 39,07 H 3,23 I 45,81%

Acide méthyl-2-biphenyl-dicarboxylique-2',4 (XIX). Dans le dispositif décrit pour la préparation de l'acide isomère XV, on chauffe jusqu'à dissolution 20 g de XVIII et 80 g (environ 5 fois la quantité calculée) d'*o*-bromobenzoate de méthyle (XVII), ajoute 145 g de poudre de cuivre (*Venus* 55 UP) et chauffe sous courant d'azote lentement au bain d'huile, tout en agitant. A 183° une réaction assez vive s'amorce; lorsqu'elle s'est calmée, on élève la température à 210°, où on la

maintient 1 h, et chauffe finalement 1/2 h à 230°. La masse refroidie est extraite au chloroforme (*Soxhlet*), et le solvant, distillé. Le résidu noir est fractionné sous vide croissant. Jusqu'à 100°/1 Torr ne passent que des huiles qui sont écartés; jusqu'à 170°/0,6 Torr on recueille environ 40 g qui se solidifient rapidement: fraction A. Entre 170° et 180°/0,6 Torr passent environ 10 g d'huile qui ne se solidifie que lentement et incomplètement: fraction B.

La fraction A est chauffée 6 h à reflux avec une solution de 16 g de NaOH dans 200 ml de méthanol et 25 ml d'eau. On distille le méthanol sous pression réduite, dilue avec de l'eau jusqu'à dissolution complète et acidule par HCl dil. Le précipité formé (environ 35 g), constitué en grande partie d'acide biphénique (XXI), est repris par 110 ml d'anhydride acétique, et la solution, chauffée 1 h à reflux. Au refroidissement, l'anhydride biphénique se sépare en cristaux incolores que l'on essore, lave à l'acide acétique et sèche à 100°: 23 g (après concentration du filtrat), F. 221–222° (lit. [14]: F. 222–224°). Le dernier filtrat, concentré jusqu'à consistance sirupeuse, est mis à digérer avec une solution diluée chaude de NaOH; on filtre et acidule par HCl dil. Le précipité formé (environ 10 g, F. 231–239°) contient à côté de XIX un peu d'acide biphénique et probablement aussi de l'acide XX. On chauffe ce mélange d'abord 1/2 h à 235°/0,02 Torr (l'eau qui se condense à l'extrémité froide du tube est éloignée par un léger chauffage) puis on sublime à 240°/0,02 Torr, traite le sublimé en plusieurs fois par 100 ml de chlorobenzène bouillant en tout et cristallise finalement le résidu dans beaucoup de chlorobenzène: 4,7 g d'une poudre microcristalline incolore, F. 250°.

La fraction B (10 g), traitée comme la fraction A, fournit 3,5 g de XIX, F. 250°; rendement global rapporté à l'ester XVIII: 44%. Pour l'analyse, on recrystallise le produit dans l'alcool dilué.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256,26) Calc. C 70,31 H 4,72% Tr. C 70,45 H 4,78%

Acide méthyl-4-fluorénone-carboxylique-2 (XXI). On dissout 2 g de l'acide XIX dans 40 ml de H_2SO_4 conc. préalablement chauffés à 64° et maintient la solution rouge foncé 2 1/2 h à cette température. Après refroidissement, on verse sur de la glace pilée, essore le précipité jaune, le dissout dans NaOH dil., et coule la solution – filtrée le cas échéant – dans HCl dil. chaud en excès. Le précipité, essoré, est dissous encore humide dans 300 ml d'alcool bouillant; l'acide XXI cristallise au refroidissement: 1,45 g. Par concentration du filtrat, on en recueille encore 0,25 g (rdt. global 91%). Pour l'analyse, on recrystallise dans l'alcool en présence de noir animal: aiguilles jaunes, F. (chauffage rapide) 321–323°.

$C_{15}H_{10}O_3$ (238,25) Calc. C 75,62 H 4,23% Tr. C 75,64 H 4,32%

Méthyl-4-benzoyl-2-fluorénone (V). On chauffe 6 h à reflux le mélange de 2 g de XXII, 50 ml de $SOCl_2$ et une goutte de diméthylformamide, élimine l'excès de $SOCl_2$ par distillation sous vide, ajoute 30 ml de benzène, élimine également ce dernier sous vide et dissout le résidu dans 70 ml de benzène. On transvase la solution dans un ballon tricol muni d'un agitateur et d'un réfrigérant surmonté d'un tube à $CaCl_2$, chauffe dans un bain-marie à 68°, ajoute 2 gouttes de diméthylformamide et, tout en agitant, 0,4 g de $AlCl_3$ pulvérisé, puis, dans l'espace de 1 h 1/4, en 4 portions, 1,5 g de $AlCl_3$ et monte la température à 76°, que l'on maintient 3 h. On décompose par la glace et HCl (1:1), décante la phase benzénique, essore le résidu solide que l'on fait digérer avec une solution chaude diluée de NaOH, essore à nouveau, lave, sèche et dissout dans le benzène. Les solutions benzéniques réunies, lavées avec NaOH dil., sont séchées sur $CaCl_2$ et filtrées sur Al_2O_3 . Le dissolvant est distillé, et le résidu, cristallisé dans l'alcool: 0,61 g, F. 149–153°. Des extraits alcalins on récupère par acidulation et cristallisation du précipité dans l'alcool, 1,2 g d'acide XXII; compte tenu de cela, le rendement global en V est donc de 61%. Par recrystallisations dans l'alcool on obtient des aiguilles jaune vif à nuance verte, F. 151–153°.

$C_{21}H_{14}O_2$ (298,34) Calc. C 84,55 H 4,73% Tr. C 84,46 H 4,84%

On obtient V aussi en une étape à partir de l'acide XIX, en procédant comme pour la préparation de IV à partir de XV. 1,1 g de XIX donnent 850 mg de V; comme on récupère 100 mg de XIX, le rdt. est de 73%.

Ce produit, de F. 151–153°, et celui de F. 149–150° obtenu par oxydation du produit secondaire de la benzoylation du méthyl-4-fluorénone, sont, malgré l'écart des F., identiques; le mélange fond, sans dépression, à 149–151°; la forme cristalline et la couleur sont les mêmes. Nous imputons la divergence des F., comme plus haut pour l'isomère IV, à une séparation imparfaite des deux produits II et III de la benzoylation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 3ème communication: *L. Chardonens & R. Dousse*, *Helv.* 51, 900 (1968).
 [2] *L. Chardonens & R. Dousse*, *Helv.* 50, 321 (1967).
 [3] *L. Chardonens & R. Dousse*, *Helv.* 50, 1406 (1967).
 [4] *C. Liebermann*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45, 1194 (1912).
 [5] *A. Grahl*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 87 (1895).
 [6] *C. Willgerodt & M. Jahn*, *Liebigs Ann. Chem.* 385, 328 (1911).
 [7] *M. Orchin & E. O. Woolfolk*, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 122 (1945).
 [8] *R. D. Haworth & P. B. Tinker*, *J. chem. Soc.* 1955, 911.
 [9] *J. H. Hammons*, *J. org. Chemistry* 33, 1124 (1968).
 [10] *E. D. Bergmann*, *Bull. Res. Council of Israël* 5A, 147 (1956).
 [11] *M. Schöpf*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 3777 (1891).
 [12] *E. W. Crandall, R. Beasley, L. L. Lambing & R. Moriconi*, *J. org. Chemistry* 32, 134 (1967).
 [13] *F. Beilstein & U. Kreusler*, *Liebigs Ann. Chem.* 144, 177 (1867).
 [14] *H. W. Underwood & E. L. Kochmann*, *J. Amer. chem. Soc.* 45, 3073 (1923).

126. Le diméthyl- et le diéthyl-tétracarbonylosmium Synthèse et réactivité¹⁾

par **F. L'Eplattenier**²⁾ et **Mlle C. Pélichet**

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Neuchâtel

(13 IV 70)

Introduction. – Au cours de ces dernières années, il a été démontré que des composés organométalliques contenant des liaisons métal-hydrogène ou métal-carbone, se formaient comme intermédiaires labiles au cours de réactions catalysées en phase homogène, par des complexes de métaux de transition [1]. Pour l'étude du mécanisme de ces réactions catalytiques et pour une recherche systématique de nouveaux catalyseurs actifs, il était donc particulièrement intéressant de synthétiser et de caractériser des composés organométalliques plus stables et analogues à ces intermédiaires catalytiques. Ces modèles devraient permettre de mieux comprendre comment l'environnement stérique et électronique du métal de transition influence la réactivité de la liaison métal-carbone ou métal-hydrogène. C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés aux hydrures et aux dérivés alkylés de polycarbonylosmiums.

Summary. The sodium salt $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ has been obtained in high yields by the reduction of either $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ or $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ with sodium sand in the presence of catalytic amounts of 2,2'-bipyridyle. The reaction of $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ with alkylating agents such as methyl and ethyl iodide produces $\text{OsR}_2(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). NMR. and IR. spectra indicate a *cis*-octahedral structure of symmetry C_{2v} for these new alkyl compounds. Bromine breaks one osmium-carbon bond in *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$ to give *cis*- $\text{OsCH}_3\text{Br}(\text{CO})_4$, whereas in *cis*- $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ both ethyl groups are easily displaced by bromine to give *cis*- $\text{OsBr}_2(\text{CO})_4$. Under CO pressure and at elevated temperature *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$ is converted to $\text{Os}(\text{CO})_5$ and ethane. With *cis*- $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ two CO are

¹⁾ Extraits d'une conférence présentée à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de chimie à Fribourg, le 28 II 1970.

²⁾ Adresse actuelle: Département de recherches IC, *J. R. Geigy SA*, 4000 Bâle 21.