

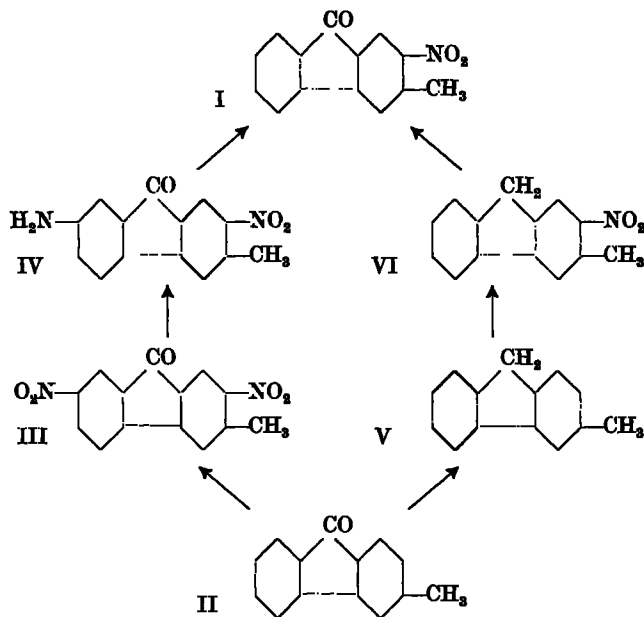
303. Sur les dérivés de la fluorénone III¹⁾.
Dérivés de la méthyl-3, de la méthyl-1 et de la
diméthyl-1,6-fluorénone

par Louis Chardonens et Hermann Lienert.

(17 X 49)

Dans une précédente communication²⁾, C. Perriard et l'un de nous ont décrit la synthèse de la méthyl-3-nitro-2-fluorénone (I). Cette synthèse, qui avait en principe comme point de départ l'acide méthyl-4-nitro-5-chloro-2-benzoïque³⁾, partait en fait de la p-toluidine, aboutissait en cinq étapes à l'acide précité et conduisait de là, en trois nouvelles étapes, au produit cherché. Le rendement global n'était que de 4 à 5% de la théorie.

En partant de la méthyl-3-fluorénone (II), qui s'obtient, comme on sait⁴⁾, en quatre opérations à partir de l'acide anthranilique, nous avons abrégé la synthèse d'une étape et obtenu la méthyl-3-nitro-2-fluorénone avec des rendements sensiblement meilleurs.



¹⁾ He communication: Helv. **29**, 922 (1946).

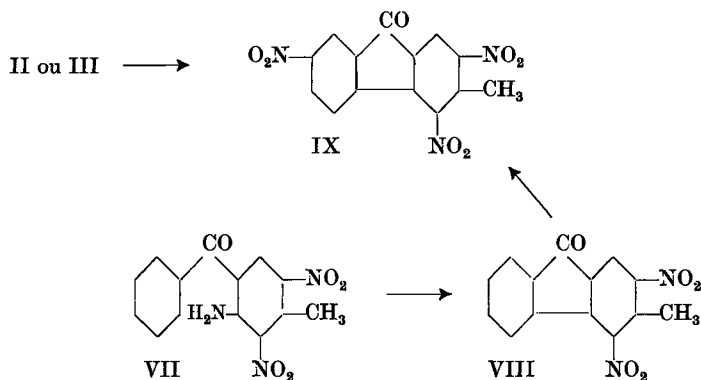
²⁾ L. Chardonens et C. Perriard, Helv. **28**, 593 (1945).

³⁾ A. Claus et N. Davidsen, J. pr. [2] **39**, 494 (1889).

⁴⁾ Cf. Helv. **28**, 596 (1945).

Il est connu que la nitration de la méthyl-3-fluorénone ne donne pas le dérivé mononitré I, mais un produit dinitré, la méthyl-3-dinitro-2,7-fluorénone (III)¹⁾. Par réduction partielle de ce composé au moyen de sulfure d'ammonium, nous avons obtenu la méthyl-3-nitro-2-amino-7-fluorénone (IV), dont la désamination conduit à la méthyl-3-nitro-2-fluorénone (I). Le rendement d'ensemble, rapporté à l'acide anthranilique mis en œuvre au départ, est de 11 % de la théorie. Le résultat est un peu meilleur encore par le chemin suivant: on réduit la méthyl-3-fluorénone, d'après la méthode de *Wolff-Kishner*, en méthyl-3-fluorène (V), nitre celui-ci en méthyl-3-nitro-2-fluorène (VI) qui, par oxydation au dichromate de sodium, fournit le composé souhaité I. Le rendement global se monte ici à 20 % de la théorie.

Dans le mémoire cité plus haut, les mêmes auteurs ont décrit aussi un dérivé trinitré qu'ils ont obtenu, soit par nitration énergique directe de la méthyl-3-fluorénone (II), soit par nitration ultérieure de la méthyl-3-dinitro-2,7-fluorénone (III). La constitution du produit, en ce qui concerne la position du troisième groupe nitré, était toutefois restée douteuse. Nous avons réussi, par diazotation de la méthyl-4-amino-2-dinitro-3,5-benzophénone (VII)²⁾, dans certaines conditions, à préparer la méthyl-3-dinitro-2,4-fluorénone (VIII), dont la nitration conduit à un dérivé trinitré identique à celui obtenu à partir de la méthyl-3-dinitro-2,7-fluorénone. Le produit trinitré est donc bien, comme on l'avait supposé, la méthyl-3-trinitro-2,4,7-fluorénone (IX).



Pour la préparation des dérivés de la méthyl-1-fluorénone, nous nous sommes servis de l'acide méthyl-6-chloro-2-benzoïque (X)³⁾, que l'on obtient, par l'intermédiaire de son nitrile, à partir de l'amino-2-chloro-3-toluène.

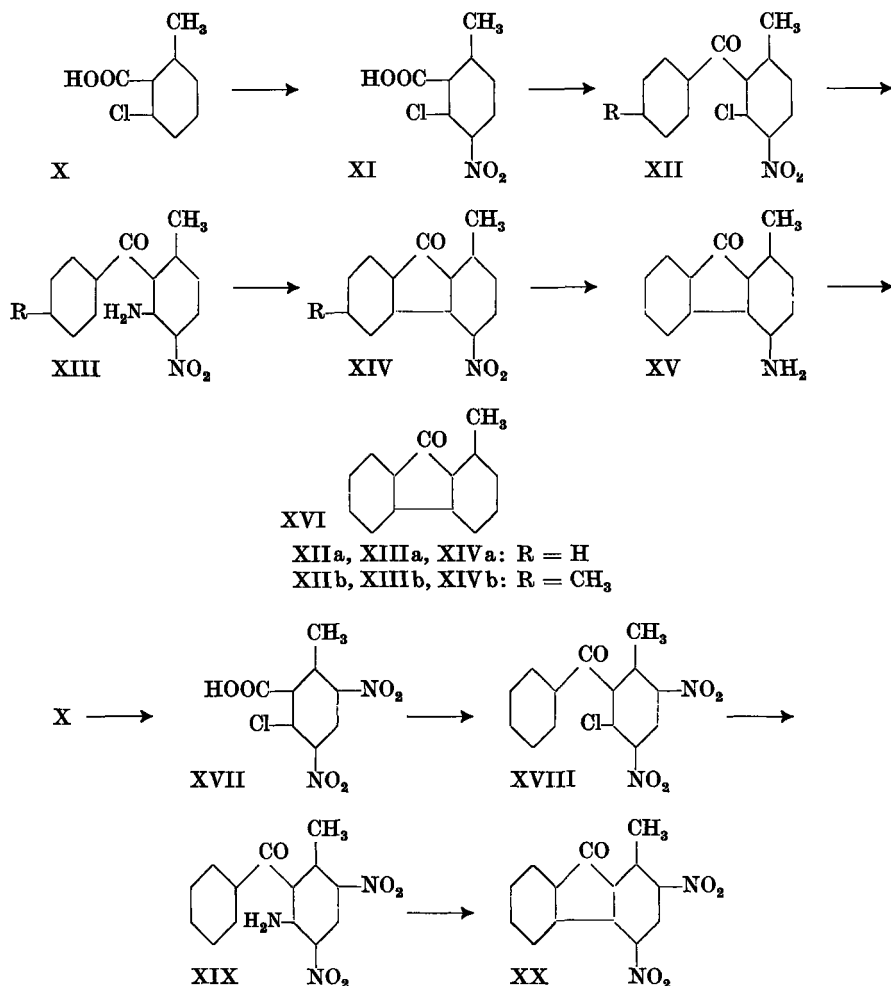
La nitration de l'acide méthyl-6-chloro-2-benzoïque au moyen d'acide nitrique fumant conduit, avec un excellent rendement, à un

¹⁾ Helv. **28**, 593 (1945).

²⁾ Helv. **28**, 599 (1945).

³⁾ J. Kenner et E. Witham, Soc. **119**, 1458 (1921).

dérivé mononitré homogène, auquel nous attribuons la constitution de l'acide méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzoïque (XI). En effet, en soumettant cet acide à la décarboxylation en solution quinoléinique en présence de cuivre et de chromite de cuivre¹⁾ et en oxydant le produit de la réaction par le permanganate de potassium, nous avons obtenu de l'acide p-nitro-benzoïque. Ce résultat implique, outre une élimination réductrice de l'atome de chlore²⁾, l'entrée du groupe nitré en position para au méthyle. La condensation du chlorure de l'acide méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzoïque (XI) avec le benzène selon *Friedel-Crafts* conduit à la méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzophénone (XIIa);



¹⁾ Le chromite de cuivre a été préparé selon H. Adkins et R. Connor, Am. Soc. 53, 1092 (1931).

²⁾ A ce sujet, voir par exemple: W. T. Smith, Am. Soc. 71, 2855 (1949).

l'action de l'ammoniac alcoolique transforme celle-ci en méthyl-6-nitro-3-amino-2-benzophénone (XIIIa), dont la diazotation fournit la méthyl-1-nitro-4-fluorénone (XIVa). Par réduction de ce dernier produit, on obtient la méthyl-1-amino-4-fluorénone (XV) et, par désamination de celle-ci, la méthyl-1-fluorénone (XVI).

La nitration de l'acide méthyl-6-chloro-2-benzoïque par le mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré donne un dérivé dinitré, l'acide méthyl-6-dinitro-3,5-chloro-2-benzoïque (XVII). Par un chemin analogue à celui décrit ci-dessus, on aboutit, par l'intermédiaire des produits XVIII et XIX, à la méthyl-1-dinitro-2,4-fluorénone (XX).

L'acide méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzoïque (XI) nous a servi enfin à obtenir la diméthyl-1,6-nitro-4-fluorénone (XIVb). On condense le chlorure de l'acide XI avec le toluène, échange dans la cétone XIIb le chlore contre le groupe aminé (XIIIb) et cyclise finalement par diazotation.

Nous remercions la Direction de la *Ciba, Société Anonyme* à Bâle, de l'aide qu'elle a bien voulu nous donner en nous fournissant l'amino-2-chloro-3-toluène nécessaire à cette étude.

Partie expérimentale¹⁾.

Méthyl-3-nitro-2-amino-7-fluorénone (IV).

Dans un mélange de 150 cm³ d'alcool et de 20 cm³ d'ammoniaque concentrée on met en suspension 2 g de méthyl-3-dinitro-2,7-fluorénone²⁾ et fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, d'abord pendant une heure à la température ordinaire, puis durant cinq heures tout en chauffant au reflux sur le bain-marie. On évapore ensuite l'alcool, reprend le résidu par l'acide chlorhydrique dilué bouillant et traite le filtrat par l'ammoniaque. On obtient 1,2 g de produit de réduction rouge brun, F. 224°; rendement: 67% de la théorie.

Pour purifier le produit, on le dissout à chaud dans 240 cm³ d'acétone et filtre la solution refroidie sur une courte colonne d'oxyde d'aluminium. Par évaporation partielle du dissolvant, le composé cristallise en petites aiguilles rouge brun, F. 239°. L'amine est difficilement soluble dans l'alcool, le benzène et l'acétone, un peu mieux dans l'acide acétique et le toluène. Son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau.

0,1026 g subst. ont donné 10,4 cm³ N₂ (17°, 701 mm)

C₁₄H₁₀O₃N₂ (254,24) Calculé N 11,02% Trouvé 11,00%

Méthyl-3-fluorène (V).

Ce composé a été obtenu, entre autres, par *A. Sieglitz* et *J. Schatzkes*³⁾ par réduction de la méthyl-3-fluorénone au moyen d'acide iodhydrique; F. 88°. Nous l'avons préparé en chauffant en tube scellé pendant 6 heures à 170° le mélange de 8 g de méthyl-3-fluorénone⁴⁾, 10 cm³ d'hydrate d'hydrazine et la solution de 4 g de sodium dans 60 cm³ d'alcool absolu. Le produit de réaction est essoré et purifié par cristallisation dans l'alcool; F. 90°. Rendement: 7 g, soit 94% de la théorie.

¹⁾ Les F. ont été corrigés.

²⁾ Helv. **28**, 596 (1945).

³⁾ B. **54**, 2071 (1921).

⁴⁾ *F. Ullmann* et *E. Mallet*, B. **31**, 1694 (1898).

Méthyl-3-nitro-2-fluorène (VI).

On dissout à chaud 1 g de méthyl-3-fluorène dans 15 cm³ d'acide acétique glacial, refroidit à 10—15° et ajoute, tout en agitant, 4 cm³ d'acide nitrique concentré ($D = 1,4$). Puis on chauffe le mélange un instant à 80° et l'abandonne pendant 4 à 5 heures à la température ordinaire. Le produit de réaction (1,1 g), qui se sépare sous la forme d'un précipité jaune, fond entre 125° et 135° et n'est pas homogène. On en tire le méthyl-3-nitro-2-fluorène pur, non sans peine, par cristallisations répétées dans peu d'alcool. Feuilletés brillants jaunâtres, F. 138°.

18,34 mg subst. ont donné 50,07 mg CO₂ et 7,99 mg H₂O

11,02 mg subst. ont donné 0,61 cm³ N₂ (19°, 727 mm)

C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N	Calculé C 74,65	H 4,92	N 6,22%
(225,24)	Trouvé ,, 74,50	,, 4,88	,, 6,19%

Méthyl-3-nitro-2-fluorénone (I).

1. On obtient ce composé par oxydation du produit précédent. On se sert avantageusement pour cela du produit brut de la nitration, F. 125—135°. On dissout 4 g de ce dernier dans 35 cm³ d'acide acétique glacial, ajoute 12 g de dichromate de sodium grossièrement pulvérisé et chauffe le tout à l'ébullition au reflux pendant une heure. Le produit de réaction est essoré et cristallisé dans l'acétone. Rendement: 3,5 g; F. 240°.

2. On peut préparer aussi la méthyl-3-nitro-2-fluorénone par désamination de la méthyl-3-nitro-2-amino-7-fluorénone (IV) décrite plus haut. On dissout, à cet effet, 0,3 g de produit brut, F. 224°, dans 15 cm³ d'acide sulfurique à 80% et ajoute, à la température ordinaire, la solution de 0,1 g de nitrite de sodium dans 2 cm³ d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer quelques minutes, puis fait couler lentement la solution dans 80 cm³ d'alcool bouillant, dans lesquels on a mis en suspension 0,1 g d'oxyde de cuivre(I) fraîchement préparé. La réaction terminée, on évapore l'alcool sur le bain-marie, ajoute 40 à 50 cm³ d'eau et laisse refroidir. Le précipité est traité à la soude caustique diluée, lavé et séché. Rendement: 0,2 g; F. 235°. Après deux cristallisations dans l'acide acétique, le composé fond à 240°.

Le produit obtenu par l'une ou par l'autre méthode est identique au produit synthétique¹⁾. Les F. des mélanges ne montrent aucune dépression.

Méthyl-3-dinitro-2,4-fluorénone (VIII).

On dissout 4 g de méthyl-4-amino-2-dinitro-3,5-benzophénone²⁾ dans un mélange de 40 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 4 cm³ d'eau, ajoute, à la température ordinaire, la solution de 1,1 g de nitrite de sodium dans 25 cm³ d'acide sulfurique à 82% et chauffe le mélange rapidement jusqu'à 110—120°. Le dégagement d'azote terminé, on ajoute avec précaution 35 cm³ d'eau et laisse refroidir. Le précipité est trituré avec de la soude caustique diluée, lavé à l'eau, séché et finalement cristallisé dans l'alcool et dans l'acide acétique. Rendement: 1,8 g, soit 48% de la théorie; F. 233°. Bâtonnets de couleur jaune, peu solubles dans l'alcool, plus facilement dans l'acide acétique et le benzène.

0,1024 g subst. ont donné 9,3 cm³ N₂ (16°, 709 mm)

C₁₄H₈O₅N₂ (284,22) Calculé N 9,86% Trouvé N 10,01%

La nitration de ce produit en solution sulfurique, à la température ordinaire, par un excès d'acide nitrique fumant, donne un dérivé trinitré, cristallisant dans l'acide acétique en petites aiguilles jaune clair fondant à 211—212°, identique à celui obtenu par la nitration de la méthyl-3-fluorénone et de la méthyl-3-dinitro-2,7-fluorénone³⁾. Il s'agit donc de la méthyl-3-trinitro-2,4,7-fluorénone.

¹⁾ Helv. **28**, 597 (1945).

²⁾ Helv. **28**, 599 (1945).

³⁾ Helv. **28**, 596 (1945).

Acide méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzoïque (XI).

On dissout, à la température ordinaire, 3 g d'acide méthyl-6-chloro-2-benzoïque¹⁾ dans 4,5 cm³ d'acide nitrique ($D = 1,52$). Au bout de 3 à 4 heures, le produit de réaction se sépare en cristaux incolores, F. 130°. En diluant l'eau-mère avec de l'eau, on en obtient une nouvelle portion, F. 128°. Rendement: 3,6 g, soit 95% de la théorie.

On cristallise le produit dans l'eau, puis dans le benzène. Bâtonnets ou aiguilles incolores, F. 132,5°, assez peu solubles dans l'eau chaude, facilement dans l'éther, l'acide acétique et le benzène.

0,1141 g subst. ont donné 7,0 cm³ N₂ (19°, 692 mm)

0,2967 g subst. ont donné 0,1946 g AgCl

C₈H₆O₄NCl (215,59) Calculé N 6,50 Cl 16,45% Trouvé N 6,53 Cl 16,22%

Acide méthyl-6-dinitro-3,5-chloro-2-benzoïque (XVII).

On dissout, à la température ordinaire, 3 g d'acide méthyl-6-chloro-2-benzoïque dans un mélange de 33,5 g d'acide sulfurique concentré et de 8,5 g d'acide nitrique ($D = 1,52$). Au bout de quelques heures, le produit de réaction se sépare en cristaux incolores; en diluant avec un peu d'eau, on rend la précipitation plus complète. Le rendement est quasi quantitatif.

On purifie le produit en le cristallisant plusieurs fois dans l'eau. Minces bâtonnets incolores, F. après soigneuse dessiccation 162,5°, assez peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool et le benzène.

0,1240 g subst. ont donné 12,5 cm³ N₂ (18°, 693 mm)

0,2439 g subst. ont donné 0,1370 g AgCl

C₈H₅O₆N₂Cl (260,59) Calculé N 10,75 Cl 13,61% Trouvé N 10,78 Cl 13,89%

Méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzophénone (XIIa).

On dissout 10,75 g (0,05 mol) d'acide méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzoïque dans 150 cm³ de benzène, ajoute 10,4 g (0,05 mol) de pentachlorure de phosphore et chauffe le mélange au bain-marie durant 5 à 6 heures. On distille ensuite le benzène et l'oxychlorure de phosphore dans le vide sur le bain-marie, ajoute 30 cm³ de benzène frais et distille dans le vide derechef. On dissout le chlorure d'acide ainsi obtenu dans 150 cm³ de benzène et traite, à la température ordinaire, par 7 g de chlorure d'aluminium. On laisse le mélange réactionnel à cette température durant 6 jours, tout en agitant de temps en temps. On décompose ensuite par la glace et l'acide chlorhydrique concentré, chasse le benzène à la vapeur d'eau, triture le résidu avec une solution de carbonate de sodium à 10% et cristallise dans l'alcool. Rendement: 10,3 g, soit 75% de la théorie; F. 96°.

On purifie le produit par deux cristallisations dans le méthanol en présence de noir animal. Prismes presque incolores, facilement solubles dans le benzène et l'acétone, un peu moins dans l'alcool. F. 98—99°.

0,1555 g subst. ont donné 7,9 cm³ N₂ (22°, 696 mm)

0,2918 g subst. ont donné 0,1522 g AgCl

C₁₄H₁₀O₃NCl (275,69) Calculé N 5,08 Cl 12,86% Trouvé N 5,38 Cl 12,90%

Méthyl-6-dinitro-3,5-chloro-2-benzophénone (XVIII).

On transforme 5,2 g (0,02 mol) d'acide méthyl-6-dinitro-3,5-chloro-2-benzoïque en chlorure comme dans l'essai ci-dessus et condense avec le benzène, à la température ordinaire, au moyen de 3 g de chlorure d'aluminium. Le traitement ultérieur se fait comme précédemment. On obtient, après une cristallisation dans l'alcool, 3,6 g de cétone, F. 152°. Rendement: 56% de la théorie.

¹⁾ J. Kenner et E. Witham, Soc. 119, 1458 (1921).

Après deux nouvelles cristallisations, le produit est pur, F. 153°. Minces tablettes incolores, facilement solubles dans l'acétone, l'acide acétique et le benzène, un peu moins dans l'alcool et dans l'éther.

0,1186 g subst. ont donné 9,6 cm³ N₂ (14°, 708 mm)

0,2495 g subst. ont donné 0,1111 g AgCl

C₁₄H₉O₅N₂Cl (320,69) Calculé N 8,74 Cl 11,06% Trouvé N 8,97 Cl 11,01%

Diméthyl-6,4'-nitro-3-chloro-2-benzophénone (XIIb).

On dissout 5,4 g d'acide méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzoïque dans 80 cm³ de benzène, ajoute 5,3 g de pentachlorure de phosphore et chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique. On distille ensuite le benzène et l'oxychlorure de phosphore dans le vide sur le bain-marie, ajoute 30 cm³ de toluène et distille derechef dans le vide. On reprend le résidu par 100 cm³ de toluène, filtre et traite le filtrat, à la température ordinaire, par 3,5 g de chlorure d'aluminium. On laisse le mélange réactionnel durant 5 jours à cette même température, tout en agitant de temps en temps. Le traitement ultérieur se fait comme dans les deux essais précédents.

Après une cristallisation dans l'alcool, on obtient 4,3 g de cétone, soit 59% de la théorie; F. 90—95°. On purifie par deux nouvelles cristallisations dans l'alcool. Aiguilles incolores, F. 105°, solubles dans l'acétone, l'acide acétique et le benzène, plus difficilement dans l'alcool.

0,1417 g subst. ont donné 6,4 cm³ N₂ (16°, 710 mm)

0,2162 g subst. ont donné 0,1063 g AgCl

C₁₅H₁₂O₃NCl (289,71) Calculé N 4,83 Cl 12,24% Trouvé N 4,98 Cl 12,16%

Méthyl-6-amino-2-nitro-3-benzophénone (XIIIa).

On chauffe en tube scellé, à 190—210°, durant 60 heures, le mélange de 2 g de méthyl-6-nitro-3-chloro-2-benzophénone et de 10 cm³ d'alcool saturé à froid de gaz ammoniac. On évapore la solution à siccité sur le bain-marie, reprend le résidu par l'acide chlorhydrique concentré chaud, filtre et traite le filtrat par l'ammoniaque en excès. On dissout le précipité brun, souvent résineux, dans le benzène et filtre la solution sur une colonne d'oxyde d'aluminium. Par évaporation du dissolvant, on obtient une masse cristalline rougeâtre qu'on cristallise dans l'alcool. Rendement: 0,9 g, soit 48% de la théorie.

On purifie le produit par cristallisations répétées dans l'alcool ou le benzène. Feuilles ou aiguilles jaunes, F. 123°, solubles dans l'acétone, le benzène et l'acide acétique, plus difficilement dans l'alcool.

0,0962 g subst. ont donné 9,6 cm³ N₂ (16°, 711 mm)

C₁₄H₁₂O₃N₂ (256,25) Calculé N 10,93% Trouvé N 11,03%

Méthyl-6-amino-2-dinitro-3,5-benzophénone (XIX).

On chauffe en tube scellé pendant 8 heures à 170—180° le mélange de 1 g de méthyl-6-dinitro-3,5-chloro-2-benzophénone et de 5 cm³ d'alcool saturé à froid de gaz ammoniac. On évapore la solution à siccité, humecte le résidu avec un peu d'alcool, essore à fond et cristallise finalement dans l'alcool: 0,7 g, soit 74% de la théorie; F. 164°.

Le produit est purifié par recristallisation dans l'alcool. Bâtonnets jaunes, F. 167°, facilement solubles dans l'acétone, le benzène et l'acide acétique.

0,1446 g subst. ont donné 0,2947 g CO₂ et 0,0491 g H₂O

0,0944 g subst. ont donné 11,8 cm³ N₂ (12°, 710 mm)

C₁₄H₁₁O₅N₃ Calculé C 55,81 H 3,68 N 13,95%

(301,25) Trouvé „ 55,62 „ 3,80 „ 13,99%

Diméthyl-6,4'-amino-2-nitro-3-benzophénone (XIIIb).

On chauffe en tube scellé durant 50 heures à 180—200° le mélange de 2 g de diméthyl-6,4'-nitro-3-chloro-2-benzophénone et de 10 cm³ d'alcool saturé à froid de gaz ammo-

niac. Le traitement ultérieur et la purification se font comme pour le dérivé monométhylé XIIIa. Rendement: 1 g, soit 54% de la théorie. Minces bâtonnets jaunes, F. 157°, facilement solubles dans les dissolvants usuels.

0,0733 g subst. ont donné 7,1 cm³ N₂ (15°, 704 mm)

C₁₅H₁₄O₃N₂ (270,28) Calculé N 10,37% Trouvé N 10,63%

Méthyl-1-nitro-4-fluorénone (XIVa).

On dissout 2 g de méthyl-6-amino-2-nitro-3-benzophénone (XIIIa) dans 22 cm³ d'acide sulfurique à 85% et ajoute, à la température ordinaire, une solution de 0,65 g de nitrite de sodium dans 2 cm³ d'acide sulfurique concentré. On chauffe le mélange rapidement à 80—95°, puis au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'azote. Le produit de réaction se précipite en flocons jaunes. Après refroidissement, on essore le précipité, le triture avec de la soude caustique à 5%, essore et lave à l'eau. Rendement: 1 g, soit 53% de la théorie; F. 203—206°.

On purifie le produit en filtrant sa solution benzénique sur l'oxyde d'aluminium et en cristallisant finalement dans le benzène. Prismes ou tablettes jaunes, F. 210°, difficilement solubles dans l'alcool.

0,1204 g subst. ont donné 0,3105 g CO₂ et 0,0429 g H₂O

0,1019 g subst. ont donné 5,4 cm³ N₂ (11°, 703 mm)

C₁₄H₉O₃N Calculé C 70,29 H 3,79 N 5,85%
(239,22) Trouvé „ 70,37 „ 3,99 „ 5,89%

L'extrait alcalin du produit brut contient un peu de méthyl-6-nitro-3-hydroxy-2-benzophénone; on l'en tire par acidulation. Le produit cristallise dans le benzène en feuillets presque incolores. F. 183°.

0,1005 g subst. ont donné 5,0 cm³ N₂ (15°, 697 mm)

C₁₄H₁₁O₄N (257,24) Calculé N 5,45% Trouvé N 5,41%

Méthyl-1-amino-4-fluorénone (XV).

On dissout 0,4 g de méthyl-1-nitro-4-fluorénone (XIVa) dans un mélange de 30 cm³ d'alcool et de 4 cm³ d'ammoniaque concentrée et fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré d'abord durant une heure à la température ordinaire, puis pendant 5 heures au reflux au bain-marie. La solution est ensuite évaporée à siccité, on extrait le produit de réduction par l'acide chlorhydrique dilué chaud et le reprécipite par l'ammoniaque. Rendement: 0,2 g, soit 57% de la théorie; F. 156—158°.

On purifie le produit en filtrant sa solution benzénique sur une colonne d'oxyde d'aluminium. Par évaporation partielle du dissolvant, la méthyl-1-amino-4-fluorénone cristallise en aiguilles rouge rubis, F. 161—162°, peu solubles dans l'alcool, mieux dans l'acétone.

13,07 mg subst. ont donné 0,81 cm³ N₂ (22°, 723 mm)

C₁₄H₁₁ON (209,24) Calculé N 6,69% Trouvé N 6,82%

Méthyl-1-fluorénone (XVI).

On dissout 0,15 g du produit précédent dans 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et ajoute, à la température ordinaire, la solution de 0,06 g de nitrite de sodium dans 2 cm³ d'acide sulfurique concentré. En refroidissant soigneusement, on traite le mélange par un peu de glace pilée et coule dans 80 cm³ d'alcool bouillant contenant en suspension 0,1 g d'oxyde de cuivre(I). On évapore ensuite l'alcool, reprend à l'éther, lave la solution étherée à la soude caustique, distille l'éther, dissout le résidu dans le benzène et filtre la solution benzénique sur de l'oxyde d'aluminium. Par évaporation du dissolvant, on obtient 0,05 g de petits prismes jaunes. Rendement: 36% de la théorie; F. 98—99°.

3,702 mg subst. ont donné 11,68 mg CO₂ et 1,76 mg H₂O

C₁₄H₁₀O (194,22) Calculé C 86,57 H 5,19% Trouvé C 86,10 H 5,32%

W. C. Lothrop et P. A. Goodwin¹⁾, qui ont obtenu la méthyl-1-fluorénone par une autre voie, indiquent F. 98°.

Méthyl-1-dinitro-2,4-fluorénone (XX).

On dissout 1,4 g de méthyl-6-amino-2-dinitro-3,5-benzophénone (XIX) dans un mélange de 14 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 1,4 cm³ d'eau et diazote, à la température ordinaire, au moyen d'une solution de 0,35 g de nitrite de sodium dans 13 cm³ d'acide sulfurique à 80%. On chauffe rapidement à 95—100° et, le dégagement d'azote terminé, ajoute avec précaution 10 cm³ d'eau. Après refroidissement, le précipité essoré est cristallisé dans l'acide acétique. Rendement: 0,9 g; F. 191°.

Fines aiguilles jaunes, solubles dans l'acétone et le benzène, difficilement dans l'alcool.

0,1388 g subst. ont donné 0,3002 g CO₂ et 0,0382 g H₂O

0,1049 g subst. ont donné 9,4 cm³ N₂ (14°, 709 mm)

C ₁₄ H ₈ O ₅ N ₂	Calculé C 59,16	H 2,84	N 9,86%
(284,22)	Trouvé „ 59,02	„ 3,08	„ 9,94%

Diméthyl-1,6-nitro-4-fluorénone (XIVb).

On dissout 1 g de diméthyl-6,4'-amino-2-nitro-3-benzophénone (XIIIb) dans 90 cm³ d'acide sulfurique à 80%, ajoute la solution de 0,28 g de nitrite de sodium dans 2 cm³ d'acide sulfurique concentré et chauffe le tout rapidement à 90°. La réaction terminée, on dilue avec précaution avec 90 cm³ d'eau et laisse refroidir. Le précipité contient un peu de diméthyl-6,4'-nitro-3-hydroxy-2-benzophénone; on extrait cette dernière par trituration avec de la soude caustique à 3%. Le résidu, 0,5 g, est une poudre jaune. F. 219—221°.

On purifie le produit en le cristallisant dans beaucoup d'alcool, puis deux fois dans l'acide acétique. Feuilletés jaunes, F. 228°, peu solubles dans l'alcool, mieux dans le benzène, le toluène et l'acide acétique.

11,61 mg subst. ont donné 30,12 mg CO₂ et 4,77 mg H₂O

10,90 mg subst. ont donné 0,58 cm³ N₂ (21°, 726 mm)

C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N	Calculé C 71,13	H 4,38	N 5,53%
(253,25)	Trouvé „ 70,80	„ 4,60	„ 5,90%

La diméthyl-6,4'-nitro-3-hydroxy-2-benzophénone, produit secondaire de la réaction, est précipitée de sa solution alcaline par acidulation. On la cristallise dans le benzène. Feuilletés incolores, F. 208—209°.

17,48 mg subst. ont donné 0,82 cm³ N₂ (20°, 727 mm)

C₁₅H₁₃O₄N (271,26) Calculé N 5,16% Trouvé N 5,23%

RÉSUMÉ.

On indique deux chemins nouveaux pour une préparation plus rentable de la méthyl-3-nitro-2-fluorénone. On prouve que le dérivé trinitré obtenu par nitration de la méthyl-3-fluorénone est la méthyl-3-trinitro-2,4,7-fluorénone. On décrit la synthèse, par des méthodes classiques, des produits suivants: méthyl-1, méthyl-1-nitro-4, méthyl-1-dinitro-2,4 et diméthyl-1,6-nitro-4-fluorénone.

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

¹⁾ Am. Soc. 65, 363 (1943).