

mercure, on constate que ce sont les raies du groupe 1850 Å, et les raies 1941, 1971 et 2000 Å qui sont surtout responsables de la production d'ozone.

Bien des arguments exposés ci-dessus ont pu être déduits des mesures effectuées dans le laboratoire de spectroscopie à l'Université de Bâle, du Professeur *Miescher*, dont le concours éclairé nous a été très précieux; nous lui en exprimons notre vive gratitude.

Nous remercions également M. le Professeur *B. Susz*, Directeur du laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, dans lequel les recherches expérimentales ont été achevées, d'avoir mis à notre disposition les instruments de ce laboratoire.

Enfin nous sommes reconnaissants à M. *Paillard*, chef de travaux du laboratoire de chimie théorique, technique et d'électrochimie de l'Université de Genève, dont nous avons souvent mis la grande expérience à contribution.

Laboratoire de chimie théorique, technique
et d'électrochimie de l'Université de Genève.

237. Synthèse des monochlorométhyl-phénanthrènes

par P. J. C. Fierens¹⁾, R. H. Martin et J. Van Rysselberge.

(13 X 55)

Dans le cadre d'une étude cinétique sur la réactivité des dérivés polycycliques aromatiques condensés²⁾, nous avons été amenés à synthétiser tous les monochlorométhyl-phénanthrènes.

Jusqu'à présent, seuls les isomères 1 et 9 ont été décrits. Toutefois, le chlorométhyl-1-phénanthrène n'a été obtenu³⁾ que comme produit secondaire de la chlorométhylation directe du phénanthrène et le procédé ne constitue pas un mode de préparation efficace de cet halogénure.

Nous avons donc mis au point la synthèse des chlorométhyl-1-, -2-, -3- et -4-phénanthrènes.

1^o *Chlorométhyl-1-phénanthrène*. L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'oxo-4-tétrahydro-1,2,3,4-phénanthrène nous a conduit au tétrahydro-1,2,3,4-hydroxy-1-méthyl-1-phénanthrène, et celui-ci, chauffé en présence de palladium sur noir animal⁴⁾ a donné le méthyl-1-phénanthrène (F. 122–122,5⁰). Notons que *Haworth*⁵⁾ a proposé une méthode générale en deux stades, impliquant une déshydro-

¹⁾ Associé du *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique*.

²⁾ P. J. C. Fierens, H. Hannaert, J. Van Rysselberge & R. H. Martin, *Helv.* **38**, 2009 (1955).

³⁾ G. W. Badger & J. W. Cook, *J. chem. Soc.* **1949**, 163.

⁴⁾ R. P. Linstead & S. L. S. Thomas, *J. chem. Soc.* **1940**, 1130.

⁵⁾ R. D. Haworth, *J. chem. Soc.* **1932**, 1125.

génération (sélénium) après déshydratation (acide formique), qui permet également de préparer le méthyl-1-phénanthrène. Notre procédé en une étape semble plus pratique.

L'échec de plusieurs essais de chloration directe du méthyl-1-phénanthrène par la N-chlorosuccinimide en présence de peroxyde de benzoyle nous a contraint à suivre une voie détournée. Celle-ci consiste à préparer, successivement, le bromométhyl-1-phénanthrène (N-bromosuccinimide), l'acétoxyméthyl-1-phénanthrène (acétate de potassium et acide acétique), l'hydroxyméthyl-1-phénanthrène (F. 165–165,5⁰) (potasse caustique alcoolique) et le chlorométhyl-1-phénanthrène (F. 89–90,5⁰) (gaz chlorhydrique sec dans du benzène anhydre).

2⁰ *Chlorométhyl-2- et Chlorométhyl-3-phénanthrènes*. Les acétyl-2- et acétyl-3-phénanthrènes (F. 244–244,5⁰ et 72–73⁰) préparés et séparés suivant la méthode de *Mossetig & Van Kamp*¹⁾ ont été soumis à la réaction haloforme. Les acides phénanthroïques-2 et -3 (F. 261–262⁰ et 270⁰) ont été obtenus avec un rendement quantitatif. La réduction de ces dérivés par l'hydrure de lithium-aluminium a conduit aux hydroxyméthyl-2 et hydroxyméthyl-3-phénanthrènes (F. 122–123⁰ et 102–103⁰). Enfin, l'action du gaz chlorhydrique sec sur ces alcools, dissous dans du benzène anhydre, fournit les chlorométhyl-2- et chlorométhyl-3-phénanthrènes. Le premier cristallise sous forme de plaquettes incolores (F. 98⁰), le second sous forme d'aiguilles blanches et soyeuses (F. 81–82⁰).

3⁰ *Chlorométhyl-4-phénanthrène*. La synthèse de ce dérivé a été réalisée en passant successivement par l'oxo-4-tétrahydro-1,2,3,4-phénanthrène²⁾, le méthyl-4-phénanthrène³⁾ (F. 49–51⁰), le bromométhyl-4-phénanthrène⁴⁾ (F. 77,5–78⁰), l'acétoxyméthyl-4-phénanthrène, l'hydroxyméthyl-4-phénanthrène (F. 144–145⁰) et le chlorométhyl-4-phénanthrène (F. 72–73⁰).

L'hydroxyméthyl-4-phénanthrène, qui n'a jamais été décrit, cristallise en petites aiguilles incolores.

4⁰ *Chlorométhyl-9-phénanthrène*. Ce dérivé a été préparé à partir de l'hydroxyméthyl-9-phénanthrène⁵⁾ par deux méthodes différentes (SOCl₂ et HCl gazeux).

Partie expérimentale.

1⁰ *Synthèse du chlorométhyl-1-phénanthrène. Méthyl-1-phénanthrène*. Dans un ballon à long col, on chauffe, à 330⁰ pendant 2 heures et sous atmosphère d'azote, un mélange de 10 g de tétrahydro-1,2,3,4-hydroxy-1-méthyl-1-phénanthrène⁶⁾ et de 0,5 g de palladium

1) *E. Mossetig & J. van Kamp*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3707 (1930).

2) *R. D. Haworth*, J. chem. Soc. **1932**, 1125.

3) *W. E. Bachmann*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2219 (1940).

4) Le bromométhyl-4-phénanthrène a été préparé pour la première fois par *P. Van Hoof*, dans ce laboratoire (Thèse, Bruxelles 1955).

5) *W. E. Bachmann*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3707 (1930).

6) *A. L. Wilds*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1421 (1942).

sur noir animal¹⁾. On extrait le produit réactionnel au benzène, on filtre, et la solution benzénique est chromatographiée sur alumine. On recristallise le méthyl-1-phénanthrène dans l'alcool dilué (F. 122—122,5°).

Hydroxyméthyl-1-phénanthrène. Une solution de 2 g de méthyl-1-phénanthrène dans du CCl₄ est chauffée à reflux pendant 2 à 3 h. avec 1,8 g de N-bromosuccinimide et 0,2 g de peroxyde de benzoyle.

On estérifie directement le produit brut de la bromation par 1,6 g de CH₃COOK dans 4 ml d'acide acétique. On chauffe 12 h. à reflux. La solution est versée sur de la glace et l'acétoxyméthyl-1-phénanthrène précipite. Rendement en produit brut 98%.

A une solution de 1,8 g de KOH dans 13 ml d'eau on ajoute 3 g d'acétoxyméthyl-1-phénanthrène, puis du méthanol jusqu'à solubilisation de l'ester. On chauffe 17 h. à reflux. On distille le méthanol et on verse le produit sur de la glace. L'hydroxyméthyl-1-phénanthrène ainsi obtenu est recristallisé dans un mélange d'acétone et de méthanol. F. 165—165,5°. Rendement 95%.

Chlorométhyl-1-phénanthrène. On solubilise à chaud 5,5 g d'hydroxyméthyl-1-phénanthrène dans 450 ml de benzène anhydre, additionnés de CaCl₂. Dans cette solution, ramenée à température ordinaire, on fait passer un courant de HCl gazeux et sec pendant 15 h. La solution est filtrée et lavée avec une solution aqueuse de Na₂CO₃ à 10%. La solution benzénique est chauffée quelques min. à reflux en présence de noir animal, puis concentrée et additionnée d'éther de pétrole (40—60°). Le chlorométhyl-1-phénanthrène précipite. Après deux recristallisations dans l'éther de pétrole (40—60°) on obtient des cristaux incolores. F. 89—90,5°. Rendement 71%.

C ₁₅ H ₁₁ Cl	Calculé C 79,48	H 4,88	Cl 15,64%
(226,5)	Trouvé „ 79,89	„ 4,99	„ 15,47%

²⁾ *Synthèse des chlorométhyl-2- et chlorométhyl-3-phénanthrènes. Acides phénanthroïques-2 et -3.* On chauffe 23 g d'acétyl-2- ou acétyl-3-phénanthrène¹⁾ 7 h. à reflux en présence de 1500 ml d'hypochlorite de sodium commercial (eau de Javel) additionné de 35 g de NaOH. On précipite ensuite l'acide organique par HCl. Les acides 2- et 3-phénanthroïques-2 et -3 sont recristallisés dans l'acide acétique. Les rendements sont quantitatifs. Acide phénanthroïque-2. F. 261—262°; acide phénanthroïque-3. F. 270°.

Hydroxyméthyl-2- et hydroxyméthyl-3-phénanthrènes. Dans un ballon équipé d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à CaCl₂, on introduit 2 g de LiAlH₄, 200 ml d'éther anhydre déperoxydé et 5 g d'acide phénanthroïque-2 ou -3. Le milieu réactionnel est chauffé 7 h. à reflux, puis décomposé par l'eau et HCl. La couche étherée est lavée à l'aide d'une solution aqueuse de Na₂CO₃ à 5%. On sèche la phase étherée sur MgSO₄ calciné.

Les hydroxyméthyl-2- et hydroxyméthyl-3-phénanthrènes, obtenus par évaporation de l'éther, sont recristallisés dans un mélange benzène — éther de pétrole. Rendements: hydroxyméthyl-2-phénanthrène: 68% (F. 122—123°); hydroxyméthyl-3-phénanthrène: 96% (F. 102—103°).

Chlorométhyl-2- et chlorométhyl-3-phénanthrènes. On dissout à chaud (vers 60°) 6 g d'hydroxyméthyl-2- ou hydroxyméthyl-3-phénanthrène dans 200 ml de benzène anhydre. On ajoute du CaCl₂ et on fait ensuite passer 7 h., à température ordinaire, un courant de gaz HCl sec. On lave à l'eau et à l'aide d'une solution aqueuse de Na₂CO₃ à 10%. On sèche sur CaCl₂. La solution benzénique est évaporée et les chlorométhyl-2- et chlorométhyl-3-phénanthrènes obtenus sont recristallisés dans l'éther de pétrole (60—90°). Rendements: chlorométhyl-2-phénanthrène: 68% (F. 98°); chlorométhyl-3-phénanthrène: 65% (F. 81—82°).

C ₁₅ H ₁₁ Cl (226,5)	Calculé C 79,48	H 4,88	Cl 15,64%
Chlorométhyl-2-phénanthrène	Trouvé „ 79,64	„ 4,80	„ 15,25%
Chlorométhyl-3-phénanthrène	Trouvé „ 80,27	„ 4,85	„ 15,39%

¹⁾ R. P. Linstead & S. L. S. Thomas, J. chem. Soc. 1940, 1130.

3° *Synthèse du chlorométhyl-4-phénanthrène. Méthyl-4-phénanthrène.* On chauffe 2 h. à 350° sous atmosphère d'azote, 28 g de tétrahydro-1,2,3,4-hydroxy-4-méthyl-4-phénanthrène en présence de 1,3 g de palladium sur noir animal¹⁾. Le produit réactionnel est repris par du benzène. La solution benzénique est filtrée, traitée au noir animal et chromatographiée sur alumine. Le méthyl-4-phénanthrène est recristallisé dans l'éthanol. F. 49—51°.

Hydroxyméthyl-4-phénanthrène. On chauffe 1 h. à reflux un mélange de 10 ml de CCl₄, 2 g de méthyl-4-phénanthrène, 1,8 g de N-bromosuccinimide et 0,3 g de peroxyde de benzoyle. Le bromométhyl-4-phénanthrène obtenu est recristallisé dans l'hexane. F. 77,5—78°.

C ₁₅ H ₁₁ Br	Calculé C 66,03	H 4,08	Br 29,47%
(271,15)	Trouvé ,, 66,56	,, 4,21	,, 28,90%

Le bromométhyl-4-phénanthrène est traité comme l'isomère, de manière à donner l'hydroxyméthyl-4-phénanthrène qui est recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole (100—130°). F. 144—145°. Rendement global 84%.

Chlorométhyl-4-phénanthrène. Cet halogénure est obtenu de la même façon que l'isomère -1. Le chlorométhyl-4-phénanthrène est recristallisé dans l'éther de pétrole (40—60°). F. 72—73°. Rendement 65%.

C ₁₅ H ₁₁ Cl	Calculé C 79,48	H 4,88	Cl 15,64%
(226,5)	Trouvé ,, 79,50	,, 4,84	,, 15,47%

4° *Synthèse du chlorométhyl-9-phénanthrène.* Ce corps a été préparé à partir de l'hydroxyméthyl-9-phénanthrène²⁾ (F. 148—149°) par les deux méthodes suivantes:

1° L'hydroxyméthyl-9-phénanthrène dissous dans CCl₄ est traité par du chlorure de thionyle purifié. On chauffe 2 h. à reflux. On lave à l'eau et à l'aide d'une solution aqueuse de Na₂CO₃ à 5%. La solution organique est évaporée et le chlorométhyl-9-phénanthrène résiduel est recristallisé dans l'éther de pétrole (100—120°). L'halogénure obtenu fond à 98—99°. Les rendements ne sont pas reproductibles.

2° On dissout l'hydroxyméthyl-9-phénanthrène dans du benzène anhydre, on ajoute du CaCl₂ et on fait passer du gaz chlorhydrique sec pendant 5 h. La solution benzénique est concentrée à la température ordinaire sous vide. On ajoute de l'éther de pétrole (60—90°). Le chlorométhyl-9-phénanthrène précipite. On le recristallise dans un mélange d'éther de pétrole (60—90°) et de benzène 4:1. Rendement 57%. F. 101—102°.

C ₁₅ H ₁₁ Cl	Calculé C 79,48	H 4,88	Cl 15,64%
(226,5)	Trouvé ,, 79,14	,, 4,71	,, 15,38%

L'un de nous (P. J. C. F.) remercie le *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique* (F. N. R. S.) pour son appui moral et matériel.

Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences,
Service de Chimie Organique.

¹⁾ W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2219 (1940).

²⁾ W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1363 (1934).