

Comptes rendus
hebdomadaires des
séances de l'Académie
des sciences / publiés...
par MM. les secrétaires
perpétuels

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels. 1835-1965.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de préparation des alcools aromatiques.*
Note (1) de M. G. VAVON, présentée par M. A. Haller.

Pour transformer les aldéhydes aromatiques en alcools, on s'adresse, en général, soit à la méthode de Cannizzaro, soit à l'hydrogénation par l'amalgame de sodium. Dans le premier procédé, le rendement ne saurait dépasser 50 pour 100 et encore reste-t-il souvent bien inférieur à cette limite. L'emploi de l'amalgame de sodium est long et donne à côté de l'alcool cherché d'abondants produits de condensation. Enfin, la réduction par le nickel divisé ne saurait être employée, car elle dépasse le but et conduit au carbure.

L'hydrogénation à froid en présence de noir de platine comme catalyseur permet de transformer les aldéhydes aromatiques en alcools avec des rendements souvent quantitatifs et, en tout cas, toujours excellents.

Les expériences ont porté sur les aldéhydes benzoïque, anisique, salicylique, méthyl- et benzoïlsalicylique, la vanilline et ses dérivés méthyl-éthyl-acétyl et benzoylvainilline, sur le pipéronal et sur l'aldéhyde cinnamique.

Mode opératoire. — On dissout l'aldéhyde dans 2 ou 3 fois son poids d'un solvant approprié : éther, acétate d'éthyle, alcool méthylique ou éthylique, etc. On ajoute au mélange quelques grammes de noir de platine obtenu par la réduction du chlorure de platine par le formol en milieu alcalin (2). On agite le tout en présence d'hydrogène maintenu à une pression voisine de 1^{atm}. La réduction a lieu à froid et se fait assez rapidement : en employant une dizaine de grammes de platine, il suffit de quelques heures pour hydrogéner complètement 1 molécule-gramme d'aldéhyde.

Aldéhyde benzoïque C⁶H⁵CHO. — L'aldéhyde benzoïque a été réduite en présence d'alcool; 106^g d'aldéhyde ont donné à la distillation dans le vide 95^g, passant à 95°-96° sous 12^{mm}. Les constantes physiques de ce corps, $n_D^{17} = 1,5408$ et $d_4^{17} = 1,049$, sont celles de l'alcool benzylique.

Aldéhyde salicylique C⁶H⁴ $\begin{cases} \text{CHO (1)} \\ \text{OH (2)} \end{cases}$. — La réduction a été faite dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. L'opération terminée, il suffit de filtrer, chasser le solvant et laver par un peu de benzine pour obtenir un corps fondant à 86°-87°, point de fusion de la saligénine.

(1) Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. IX, 1911, p. 255.

Aldéhyde méthylsalicylique $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 (2) \\ CHO (1) \end{cases}$. — Si, dans l'aldéhyde salicylique,

on bloque la fonction phénol par le groupement méthyl, l'hydrogénation a encore lieu et le produit obtenu distille complètement entre 125°-127° sous 13^{mm} et à 248°-250° sous la pression normale $n_D^{17} = 1,5492$, $d_4^{17} = 1,128$. On a ainsi la méthylsaligénine.

Aldéhyde benzoylsalicylique $C^6H^4 \begin{cases} CHO (1) \\ OCO-C^6H^5 (2) \end{cases}$. — Cette aldéhyde, obtenue

par l'action du chlorure de benzoyle sur l'aldéhyde salicylique en présence de soude, se réduit aisément en solution dans l'acétate d'éthyle. En chassant le solvant, on obtient l'alcool qui, par cristallisation dans un mélange de benzine et de pétrole, se présente sous forme de fines aiguilles soyeuses fondant à 66°.

Aldéhyde anisique $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 (4) \\ CHO (1) \end{cases}$. — La réduction a été effectuée dans l'éther,

l'acétate d'éthyle, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique. Dans tous les cas, j'ai obtenu, avec un rendement de 90 pour 100, l'alcool anisique qui distille à 134°-135° sous 12^{mm} et fond à 25°.

Vanilline $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OH (4) \end{cases}$. — La réduction est beaucoup plus rapide dans l'alcool

que dans l'éther. Par évaporation du solvant, on obtient de magnifiques cristaux d'alcool vanillique fondant à 115°.

Méthylvanilline $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OCH^3 (4) \end{cases}$. — L'hydrogénation qui n'a pas lieu dans l'éther

est au contraire très rapide dans l'alcool méthylique. Le corps obtenu distille à 172° sous 12^{mm}; $n_D^{17} = 1,5550$; $d_4^{17} = 1,179$. L'acétate et le benzoate de cet alcool sont des liquides épais bouillant respectivement à 170° et 232°-234° sous 12^{mm}.

Éthylvanilline $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OC^2H^5 (4) \end{cases}$. — La réduction a été faite dans l'acétate d'éthyle.

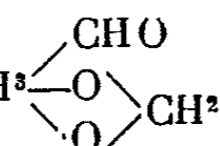
Le solvant chassé, on a un solide qui, par cristallisation dans l'alcool, donne de longues et fines aiguilles fondant à 56°-57°. L'acétate de cet alcool bout à 170°-172° sous 13^{mm} et fond à 22°-23°; son benzoate fond à 49°.

Acétylvanilline $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OCO-CH^3 (4) \end{cases}$. — Par hydrogénation dans l'éther, l'acé-

tylvanilline se transforme en alcool qui bout à 194°-196° sous 13^{mm} et fond à 51°.

Benzoylvanilline $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OCO-C^6H^5 (4) \end{cases}$. — La benzoylvanilline, par réduction

dans l'alcool ou l'éther, donne l'alcool correspondant qui se présente en beaux cristaux fondant à 99°.

Pipéronal C^6H^5 . — Le pipéronal se réduit aussi aisément que la vanilline

et ses dérivés; on obtient ainsi l'alcool pipéronylique fondant à 54°. Son acétate est un liquide épais distillant à 153°-154° sous 14^{mm}, et son benzoate un solide fondant à 66°.

Aldéhyde cinnamique $C^6H^5-CH=CH-CHO$. — La réduction de l'aldéhyde cinnamique est beaucoup plus lente que celle des corps précédents pour lesquelles la fonction aldéhyde se trouve dans le noyau. La double liaison s'hydrogène de sorte qu'on obtient avec un rendement de 85 pour 100 de l'alcool phénylpropylique. Cet alcool bout à 120°-121° sous 13^{mm}; $n_D^{17} = 1,5283$; $d_{17}^{17} = 1,007$.

En résumé on voit, par les exemples variés qui précèdent, que l'hydrogénation des aldéhydes à l'aide du noir de platine constitue une méthode vraiment générale de préparation des alcools aromatiques. Cette méthode est d'ailleurs d'un emploi commode et rapide, le même noir de platine pouvant servir à un grand nombre d'opérations successives; enfin les corps obtenus sont très purs de premier jet, les rendements excellents. Je poursuis l'étude de cette méthode.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux dérivés α -indéniques.*

Note (1) de MM. V. GRIGNARD et CH. COURTOT, présentée par M. A. Haller.

En partant du dérivé α -bromomagnésien de l'indène dont nous avons signalé récemment la découverte ainsi que quelques propriétés (2), nous nous sommes proposé de préparer le dérivé α -halogéné dont la constitution permet de prévoir d'intéressantes aptitudes réactionnelles. C'est cette recherche qui nous a conduit aux nouveaux corps qui font l'objet de cette Note.

La méthode de Bodroux (3), c'est-à-dire l'action d'un halogène sur le magnésien, n'a pas permis d'arriver au but, car on se heurte ici à des difficultés particulières.

L'action du chlore, que n'a pas examinée l'auteur, est complexe lorsqu'il s'agit d'un bromomagnésien, car le chlore, même dans ce milieu anhydre,

(1) Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

(2) *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 272.

(3) *Comptes rendus*, t. 135, 1902, p. 1347.