

Bulletin de la Société chimique de France. Mémoires

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

Société chimique de France. Bulletin de la Société chimique de France. Mémoires. 1907-1945.

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.

La substance est diazotable et ne renferme pas de groupe nitré. C'est donc bien le dérivé aminé sulfaminé que nous avons obtenu. Il se présente en paillettes blanches très solubles dans l'eau, l'alcool absolu, insolubles dans l'éther, la benzène, le chloroforme, la ligroïne.

Le rendement en dérivé sulfaminé est très faible, environ 1 0/0. Nous avons cherché à l'améliorer en faisant varier les conditions de la réaction mais dans tous les cas où la réduction a eu lieu, le produit principal a été la diamine non chlorée (métaphénylènediamine) que nous avons facilement identifiée par ses propriétés (point de fusion, diazotation, etc.). Le chlore étant très mobile par suite du voisinage des deux groupes NO^2 s'élimine sous forme d'acide chlorhydrique.

4° *Dinitrotoluène, Dinitronaphtalène.*

Ces deux composés ayant un point de fusion notablement élevé ne sont pas réduits à l'état solide, en suspension dans l'eau, par l'hydrosulfite de soude, même vers 100° .

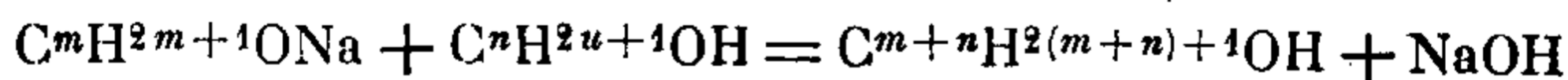
La réduction n'a pas lieu non plus si l'on dissout les dérivés nitrés dans un mélange d'eau et d'alcool.

En résumé l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse additionnée de phosphate tribasique de soude ne paraît pas se comporter avec les dérivés dinitrés comme avec les dérivés mononitrés.

La formation du dérivé sulfaminé qui a lieu très facilement avec les dérivés mononitrés ne se produit qu'avec un très faible rendement avec quelques dérivés dinitrés. La réaction n'a lieu que sur un seul groupement NO^2 , l'autre groupement est réduit totalement à l'état de groupement aminé. Le produit principal de la réaction est la diamine correspondante.

N° 86. — Action du benzylate de sodium sur les alcools éthylique, propylique et benzylique; par M. Marcel GUERBET

J'ai montré antérieurement (1) que les alcools primaires de la série grasse, chauffés avec les alcools sodés, donnent naissance à des alcools plus condensés suivant la réaction générale :



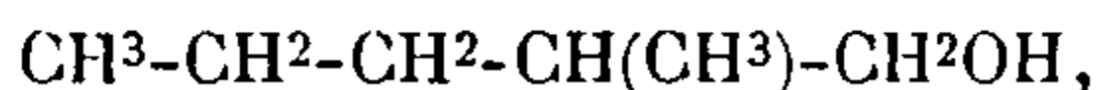
(m pouvant être égal à n).

La soude ainsi formée transforme ensuite en acides correspon-

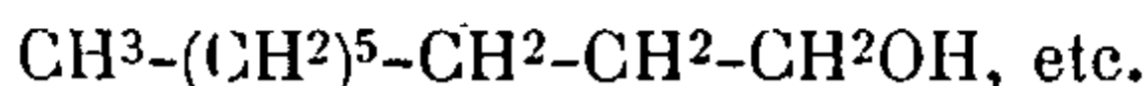
(1) GUERBET, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 25 et t. 27; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. 27, p. 67.

dants une partie des alcools présents dans le mélange, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

C'est ainsi, par exemple, que l'alcool propylique $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{OH}$ et le propylate de sodium donnent l'alcool dipropylique



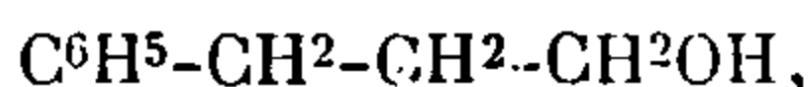
que l'alcool éthylique $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{OH}$ et l'œnanthylate de sodium $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^5\text{-CH}^2\text{ONa}$ donnent l'alcool nonylique normal



L'enchaînement se fait la plupart du temps par le carbone voisin du groupement fonctionnel.

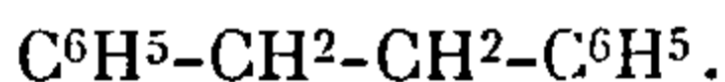
Dans le but d'étendre cette réaction à la série aromatique, j'ai tenté de condenser le benzylate de sodium avec les alcools benzylique, éthylique et propylique.

Avec ces deux derniers, la réaction se passe normalement : on obtient respectivement les alcools benzyléthylique

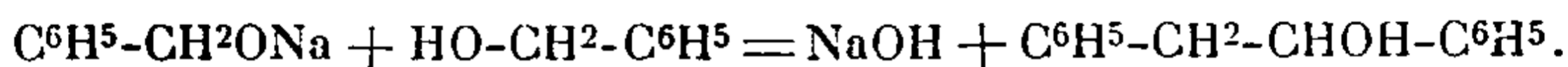


méthyl-benzyléthylique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}(\text{CH}^3)\text{-CH}^2\text{OH}$ et les acides résultant de l'oxydation de ces alcools par la soude.

L'alcool benzylique chauffé avec le benzylate de sodium, donne au contraire, non pas le phénylbenzylcarbinol $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CHOH-C}^6\text{H}^5$, mais du stilbène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}=\text{CH-C}^6\text{H}^5$ et du dibenzyle



Il est bien probable, cependant, qu'il s'est tout d'abord formé du phénylbenzylcarbinol suivant la réaction :



Cet alcool, ainsi que l'ont montré Limpricht et Schwanert (1) donne du stilbène quand on le chauffe à 170° avec la potasse alcoolique et le stilbène isolé, dans la réaction du benzylate de sodium sur l'alcool benzylique, doit avoir cette origine. Quant au dibenzyle formé simultanément, il résulte de l'hydrogénation du stilbène préformé, ainsi que je le montrerai plus loin.

Partie expérimentale. — Dans un ballon de cuivre, on chauffe à reflux 200 gr. d'alcool benzylique avec 14 gr. de sodium. Le métal se dissout rapidement en donnant du benzylate de sodium, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène en abondance. Bientôt ce

(1) LIMPRICHT et SCHWANERT, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 155, p. 62.

dégagement se ralentit beaucoup : la dissolution du sodium est complète. On retourne alors le réfrigérant et l'on règle la chauffe pour maintenir le mélange à 225°. A cette température, il continue à se dégager lentement de l'hydrogène et les vapeurs d'alcool benzylique se condensent dans le col du ballon, tandis qu'un peu de toluène distille. Après vingt-quatre heures de chauffe, le dégagement d'hydrogène s'est beaucoup ralenti; on met fin à l'expérience et on laisse refroidir à l'abri de l'air. On traite la masse par l'eau, on sature le mélange d'anhydride carbonique et l'on sépare la solution aqueuse de l'huile surnageante. Après avoir épuisé cette solution avec de l'éther, on l'acidule d'acide sulfurique qui précipite 65 gr. d'acide benzoïque. D'autre part, on a recueilli 15 gr. de toluène distillant de 105 à 110°.

Le composé huileux, additionné de la solution étherée, est desséché sur le carbonate de potasse. On distille l'éther au bain-marie, puis on soumet le résidu à la distillation fractionnée sous 15 mm. de mercure. On recueille 75 gr. de liquide entre 99° et 110°, 10 gr. entre 110° et 170°, 16 gr. entre 170° et 200°, 2 gr. entre 200° et 230°, 5 gr. au-dessus de 230°.

Les fractions 110°-170° et 170-200° sont solides à la température ordinaire. Elles fournissent par essorage un produit que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. C'est un corps neutre, cristallisé en aiguilles incolores et brillantes, présentant une odeur d'anis très forte et agréable. Il possède la composition du dibenzyle $C^{14}H^{14}$. Il fond à 53° tandis que les auteurs attribuent à ce composé le point de fusion 51°,2-52°,5.

Analyse. — 0^{gr},3515 de matière ont donné 1^{gr},1960 de CO_2 et 0^{gr},2452 de H_2O ; d'où, en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{14}$: C 0/0, 92.20; H, 7.70. — Trouvé : C 0/0, 92.69, H, 7.75.

La fraction 200°-230° est formée d'un liquide épais jaune, dans lequel nagent des cristaux. Le résidu de la distillation, très coloré, contient aussi une partie cristallisée. On isole ces cristaux, on les purifie par cristallisation dans l'alcool. Ils forment alors des paillettes incolores, fusibles à 123°-124° comme le stilbène, dont ils possèdent d'ailleurs la composition.

Analyse. — 0^{gr},1923 de matière ont donné 0^{gr},6557 de CO_2 et 0^{gr},1162 de H_2O ; d'où en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{12}$: C 0/0, 93.33; H, 6.66. — Trouvé : C 0/0, 92.98; H, 6.71.

Transformation du stilbène en dibenzyle. — Pour savoir si le dibenzyle formé pouvait provenir de l'hydrogénation du stilbène dans les conditions expérimentales où s'est formé ce carbure, j'ai

chauffé durant dix-huit heures à 220-230°, en tube scellé, 1 gr. de stilbène fusible à 123-124° avec 20 gr. d'alcool absolu et 1 gr. de sodium. J'avais eu soin d'ouvrir le tube à la lampe après six heures de chauffe, afin de donner issue aux gaz formés, puis j'avais refermé le tube et l'avais chauffé de nouveau. Après dix-huit heures de chauffe, j'ai repris le mélange par l'eau et j'ai réuni au moyen d'éther la matière insoluble. Cette matière se solidifie par évaporation de l'éther; elle possède l'odeur d'anis du dibenzyle. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. Les premiers cristaux formés fondent de 95° à 100°; les eaux-mères fournissent d'autres cristaux fondant de 56° à 67°. On purifie ces derniers par plusieurs cristallisations en éliminant chaque fois les premiers cristaux déposés et faisant recristalliser les autres et l'on arrive à obtenir du dibenzyle fusible à 53°-54°.

Il est ainsi démontré que le stilbène se transforme en dibenzyle par fixation de l'hydrogène naissant de l'action à 230° de l'éthylate de sodium sur l'alcool éthylique. Il n'est pas hasardeux, je pense, d'attribuer la même origine au dibenzyle produit dans l'action à 230° du benzylate de sodium sur l'alcool benzylique.

Action de l'alcool éthylique sur le benzylate de sodium. — On prépare une série de tubes scellés de la manière suivante : on fait dissoudre dans chacun d'eux 1^{gr},10 de sodium dans la quantité suffisante d'alcool absolu, puis on distille au bain d'huile jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler par dépôt d'éthylate de sodium; on ajoute alors 8 gr. d'alcool benzylique et l'on ferme le tube à la lampe. Il s'est produit un mélange de benzylate et d'éthylate de sodium en présence des alcools correspondants. On chauffe les tubes pendant douze heures à 220°-230°. Après ce temps, on les ouvre pour donner issue aux gaz formés, qui sont constitués par de l'hydrogène et de l'éthylène. On referme les tubes et on les chauffe de nouveau pendant douze heures à 220°-230°. Après cette deuxième chauffe, le contenu des tubes est blanc et d'apparence solide. A l'ouverture, il se dégage une nouvelle quantité d'hydrogène et d'éthylène provenant, comme je l'ai montré (1) de l'action de l'alcool éthylique sur son dérivé sodé.

Le contenu des tubes est repris par l'eau chaude dans laquelle il se désagrège et le liquide se sépare en deux couches. On décante la couche huileuse surnageante et l'on épuise à l'éther la solution aqueuse qui contient du benzoate, de l'acétate de sodium et de l'alcool éthylique.

(1) GUERBET, C. R., t. 128, p. 1002 et t. 133, p. 300.

L'huile et la solution étherée réunies renferment les alcools insolubles dans l'eau et aussi un peu d'éthers acétique et benzoïque de ces alcools, ainsi qu'il résulte des notions que nous avons acquises précédemment (1), en étudiant la condensation des alcools de la série grasse avec leurs dérivés sodés. Aussi, après distillation de l'éther, ajoute-t-on un peu de potasse caustique dissoute dans l'alcool à 90° et fait-on bouillir le mélange quelques instants à reflux, pour saponifier les éthers.

Après refroidissement, on ajoute au mélange un peu d'eau, quelques gouttes de solution de phtaléine du phénol et l'on fait passer de l'acide carbonique jusqu'à décoloration de la phtaléine. On sature alors de carbonate de potasse, on sépare par décantation la couche huileuse surnageante, on la dessèche sur le carbonate de potasse sec et on soumet le liquide filtré à la distillation fractionnée.

Le produit de treize tubes scellés, soit 104 gr. d'alcool benzylique, ont ainsi donné comme fractions principales : 10 gr. d'un liquide passant avant 150° et renfermant du toluène, 46 gr. d'alcool benzylique passant entre 200° et 210°, 12 gr. d'un alcool à odeur de storax distillant de 232° à 238°, enfin 12 gr. au-dessus de 255°.

La fraction 232-238°, rectifiée de nouveau, distille pour la plus grande partie à 235°-237° (corr.).

Ce composé a été identifié avec l'alcool benzyléthylique $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2-OH$, dont le point d'ébullition est 235°.

Analyse. — 0^{gr},1640 de matière ont donné 0^{gr},4752 de CO^2 et 0^{gr},1261 de H^2O ; soit en centièmes, calculé pour $C^9H^{12}O$: C 0/0, 79.41, H, 8.83. — Trouvé : C 0/0, 79.02, H, 8.85.

L'oxydation de 1 gr. de cet alcool par l'acide chromique en solution acétique a produit un acide que l'on a purifié par cristallisation dans l'eau. Cet acide fond à 47-48°; or, le point de fusion de l'acide hydrocinnamique $C^6H^5-CH^2-CH^2-CO^2H$, correspondant à l'alcool benzyléthylique, est 48°,5.

Action de l'alcool propylique normal sur le benzylate de sodium.

— On prépare une série de tubes scellés en versant dans chaque tube, d'abord 7 cc. d'alcool propylique préalablement desséché sur la baryte anhydre et 1^{gr},10 de sodium. On chauffe au bain-marie bouillant pour faciliter la dissolution. Quand le sodium ne se dissout plus qu'avec peine, on ajoute 7 cc. d'alcool benzylique. La dissolution du sodium restant s'accélère; mais bientôt elle se ralentit encore et, pour la terminer, on ajoute 2 cc. ou 3 cc. d'al-

(1) GUERBET. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. 27, p. 72.

cool propylique. On ferme alors les tubes à la lampe et on les chauffe douze heures à 220°-230°. On les ouvre alors pour donner issue à l'hydrogène formé, on les referme et on les chauffe encore douze heures à la même température. A l'ouverture des tubes, on constate une forte pression due à l'hydrogène. Leur contenu est solide, blanc; on le traite comme il vient d'être dit pour le produit de l'action de l'alcool éthylique sur le benzylate de sodium.

On distille la partie alcoolique, d'abord sous la pression atmosphérique, puis dans le vide, en s'aidant d'un tube Lebel-Henninger à cinq boules. Après un grand nombre de distillations fractionnées, on arrive à séparer un alcool bouillant à 244-246° (corr.) et répondant à la formule C¹⁰H¹⁴O.

Analyse. — 0^{gr},2012 de matière ont donné 0^{gr},5898 de CO² et 0^{gr},1699 de H²O; soit en centièmes, calculé pour C¹⁰H¹⁴O : C 0/0, 80; H, 9.33. — Trouvé : C 0/0, 79.95; H, 9.38.

La constitution de cet alcool n'a pas encore été établie par l'expérience; mais, d'après ce que nous savons sur l'enchaînement des molécules dans cette condensation des alcools avec les alcoolates de sodium, il est bien probable qu'il possède la constitution de l'alcool méthylbenzyléthylique C⁶H⁵-CH²-CH(CH³)-CH²OH, encore inconnu.

**N° 87. — Formation de carbonates de diphénoles
à partir des éthers méthyléniques correspondants;
par M. R. DELANGE.**

Parmi les composés à groupement éther méthylénique, faciles à préparer, on peut citer les suivants :

Le méthylènedioxy-méthylbenzène $\left(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2 \right)$;

Le méthylènedioxy-éthylbenzène $\left(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2 \right)$;

Le méthylènedioxypropylbenzène (1) $\left(\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2 \right)$;

Le méthylènedioxy-isopropylbenzène $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$;

(1) On obtient en particulier ce corps ou dihydrosafrol, par réduction catalytique du safrol ou de l'isosafrol, les chaînes allyliques ou propényliques de ces deux corps étant transformées très régulièrement en chaînes propyliques avec formation d'un peu de métapropylphénol. M. Henrard (*Cent. Blatt.*, 1907 (II), p. 1511), a fait aussi ces observations.

J'ai réalisé les mêmes réductions sur les chaînes allyliques et propényliques